



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAS

UFOP – UEMG



Tese de Doutorado

**"ESTUDO DA ESTABILIDADE E
COMPORTAMENTO DE SUSPENSÕES
AQUOSAS DE PÓ DE ARDÓSIA PARA
APLICAÇÃO EM PROCESSAMENTO
CERÂMICO"**



**Autor: Luciana Boaventura Palhares
Orientador: D.Phil. Prof. Claudio Gouvêa dos Santos**

Agosto de 2017



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – UEMG

Luciana Boaventura Palhares

"ESTUDO DA ESTABILIDADE E COMPORTAMENTO DE SUSPENSÕES AQUOSAS DE PÓ DE ARDÓSIA PARA UTILIZAÇÃO EM PROCESSAMENTO CERÂMICO"

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT.

Área de concentração: Processos de Fabricação/Síntese de Materiais
Orientador: Prof. Cláudio Gouvêa dos Santos

Ouro Preto, agosto de 2017

P161e

Palhares, Luciana Boaventura.

Estudo da estabilidade e comportamento de suspensões aquosas de pó de ardósia para aplicação em processamento cerâmico [manuscrito] / Luciana Boaventura Palhares. - 2017.

245f.: il.: color; mapas.

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Gouvêa dos Santos.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação. REDEMAT. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Processos de Fabricação.

1. Engenharia de Materiais. 2. Cerâmicas - Processamento. 3. Ardósia. I. Santos, Cláudio Gouvêa dos. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 62-5

Catálogo: www.sisbin.ufop.br



**REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
UFOP - UEMG**

Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Doutorado, Mestrado e Especialização



**“Estudo da Estabilidade e Comportamento de Suspensões Aquosas de
Pó de Ardósia para Aplicação em Processamento Cerâmico”**

Autora: Luciana Boaventura Palhares

Tese defendida e aprovada, em 25 de agosto de 2017, pela banca examinadora
constituída pelos professores:

Prof. Cláudio Gouvêa dos Santos (Doutor) – Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto

Profª Renata Costa Silva Araújo (Doutora)
Universidade Federal de Minas Gerais

Profª Aparecida Barbosa Mageste (Doutora)
Universidade Federal de Ouro Preto

Profª Eliane Ayes (Doutora)
Universidade do Estado de Minas Gerais

Prof. Ezequiel de Souza Costa Júnior (Doutor)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
Campus Belo Horizonte

*“Vencer, vencer, vencer...
Este é o nosso ideal...
Lutar, lutar, lutar...
Com toda a nossa raça para vencer”...
Vicente Motta*

*Ao Clube Atlético Mineiro e a
torcida mais fanática do Brasil.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo apoio espiritual.

Ao Prof. Claudio Gouvêa dos Santos por acreditar e apoiar o desenvolvimento desse trabalho e pela confiança em mim depositada.

Ao Prof. Tim N. Hunter e a Técnica de Laboratório Suzanne Patel, pelos treinamentos, suporte e paciência na parte desenvolvida na Universidade de Leeds – Inglaterra.

Ao Prof. Ezequiel de Souza Costa Júnior e Prof. Maria Celeste Monteiro de Souza Costa pelo apoio e confiança em todos os momentos.

Aos meus pais Fernando Antônio Palhares (*“in memorian”*) e Maria da Graça Boaventura pelo amor e esforço de uma vida inteira para que essa jornada chegasse até o fim.

A minha irmã Fabrícia Palhares e seu marido Dircilei Roberto pelo amor e paciência em todos os momentos que estivemos juntos.

Aos meus tios João e Maria Constança, José Carlos e Marlene pelo carinho e acolhimento em todos os momentos de minha vida. A minha prima Susan Kátia por acreditar no meu potencial e seu apoio incondicional.

Ao Prof. Paulo Assis e a funcionária Ana Maria da REDEMAT pelo esforço e empenho a que me foi dedicado durante todo este trajeto.

À Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior - CAPES, pelo suporte financeiro a este projeto de pesquisa.

À Empresa Micapel Slate, Sr. Juscelino Campos Reis, pelo fornecimento do pó de ardósia utilizado nesse trabalho.

Finalmente, agradeço a todos que estiveram ao meu lado nessa etapa da minha vida, em especial minhas amigas e companheiras, Edinelly, Cristiane e Priscila e meu amigo Ricardo.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	viii
SUMÁRIO	ix
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xxi
RESUMO	xxiii
ABSTRACT	xxv
CAPÍTULO 1	27
INTRODUÇÃO	27
CAPÍTULO 2	34
OBJETIVOS	34
CAPÍTULO 3	35
ARDÓSIA	35
CAPÍTULO 4 - CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE ARDÓSIA	44
4.1. FUNDAMENTOS DAS TÉCNICAS CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS ...	44
4.1.1. Forma e Tamanho de Partículas	44
4.1.2. Distribuição de tamanho de partículas por difração a laser	50
4.1.3. Densidade	54
4.1.4. Área Superficial.....	54
4.1.5. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	55
4.1.6. Difração de Raios X	57
4.1.7. Análises Térmicas	59
Análise Termogravimétrica (TGA)	59
Análise Térmica Diferencial (DTA)	60
Calorimetria Diferencial por Varredura	60
4.2. MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.2.1. Morfologia e análise elementar das partículas	63
4.2.2. Tamanho de partículas	65
4.2.3. Densidade das partículas	67
4.2.4. Estrutura Cristalina	67
4.2.5. Análises Térmicas	67
4.2.6. Análise da área superficial do pó de ardósia	67
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.3.1. Morfologia e análise química elementar do pó de ardósia.....	68
4.3.2. Análise Cristalográfica (Difração de Raios – X) do pó de ardósia	74
4.3.3. Densidade e área superficial do pó de ardósia	78
4.3.4. Tamanho e Forma das Partículas	79
4.3.5. Análise Térmica do pó de ardósia	83
CAPÍTULO 5 - CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES DE ARDÓSIA	86

5.1. FUNDAMENTOS DAS TÉCNICAS CARACTERIZAÇÃO DE SUSPENSÕES	86
5.1.1. Dispersões Coloidais	86
5.1.2. Cargas Superficiais	88
5.1.3. Dupla Camada Elétrica	94
5.1.4. Potencial Zeta	95
5.1.5. Teoria Da Estabilidade Aplicada A Sistemas Estabilizados	96
5.1.6. Adsorção	100
Adsorção de Ácido Cítrico e Poli (acrilato de amônio)	102
Mecanismos de estabilização atuantes	104
5.2. MATERIAIS E MÉTODOS	107
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	108
CAPÍTULO 6 - INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DAS PARTÍCULAS NA SEDIMENTAÇÃO.....	124
6.1. INTRODUÇÃO	124
6.2. FUNDAMENTOS DA SEDIMENTAÇÃO.....	124
6.2. AÇÃO GRAVITACIONAL SOB AS PARTÍCULAS EM UM FLUIDO	127
6.2.1. Regimes de Sedimentação	129
6.2.2. Efeito de Impedimento (“Hindered Settling”)	131
6.2.3. Efeito das propriedades das partículas na sedimentação	133
6.3. MATERIAIS E MÉTODOS	135
6.3.1. Turbiscan.....	136
6.3.2. Lumisizer.....	138
6.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	141
6.4.1. Sedimentação por gravidade (Turbiscan®).....	141
6.4.1.1. Ardósia Pura	141
6.4.1.2. Ácido cítrico	143
6.4.1.3. Poli(acrilato de amônio)	149
6.4.1.4. Poli(metacrilato de sódio) - PMANa e poli(cloreto de dialildimetilamônio) - PDADMACDMAC	155
Efeito das propriedades das partículas	160
Diâmetro Hidrodinâmico	162
Altura dos Sedimentos	163
6.4.2. Sedimentação por centrifugação (Lumisizer®)	165
6.5. CONCLUSÕES	176
CAPÍTULO 7 - INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DAS PARTÍCULAS NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO.....	177
7.1. INTRODUÇÃO	177
7.2. REOLOGIA DE SUSPENSÕES.....	177
7.2.2. CURVAS DE DEFLOCULAÇÃO.....	183
7.2.3. MODELOS MATEMÁTICOS REPRESENTANDO O COMPORTAMENTO DO FLUXO REOLÓGICO.....	186

Sistema “Vane Tool” Para Medidas Reológicas	187
7.2.4. TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DO LIMITE DE ESCOAMENTO (TENSÃO DE DEFORMAÇÃO DO FLUIDO)	189
Métodos diretos para a medição da tensão de deformação	189
7.3. MATERIAIS E MÉTODOS	191
7.3.1. CURVAS DE FLUXO	191
7.3.2. MEDIDAS DO LIMITE DE ESCOAMENTO (“YIELD STRESS”)	194
7.3.2.1. Método torque-tempo	194
7.3.2.2. MÉTODO DE FLUÊNCIA	195
7.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	196
7.4.1. CURVAS DE FLUXO	196
Ardósia Pura	196
Ácido Cítrico	197
Poli (acrilato) de amônio	199
Poli(metacrilato de sódio) - PMANa e poli(cloreto de dialildimetilamônio) - PDADMACDMAC	201
7.4.2. MEDIDAS DE LIMITE DE ESCOAMENTO (“YIELD STRESS”)	204
7.4.2.1. Método do Torque-Tempo	205
7.4.2.2. Fluência / Método de recuperação por fluência	207
7.4.2.3. Avaliação do comportamento sob aplicação de tensão compressiva	212
Ardósia Pura	212
Poli(metacrilato de sódio) - PMANa e poli(cloreto de dialildimetilamônio) - PDADMACDMAC	213
7.5. CONCLUSÕES	223
CAPÍTULO 8	224
CONCLUSÕES FINAIS	224
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – CAPÍTULO 1	230
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – CAPÍTULO 3	231
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – CAPÍTULO 4	233
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – CAPÍTULO 5	236
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – CAPÍTULO 6	240
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – CAPÍTULO 7	243

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Mina de ardósia na região de Pompeu- MG (Próprio autor, 2015)	28
Figura 1.2: Área de extração minerária com presença de pilhas de rejeito (APL, 2006).	29
Figura 1.3: Cava, com várias frentes de extração, localizada na margem direita do córrego das Pedras. Ao fundo, pilhas de bota-fora evidenciando a heterogeneidade do material acumulado (Chiodi Filho, et al, 1998)	29
Figura 1.4: Diagrama relacionando as técnicas experimentais com a aplicação industrial	31
Figura 3.1: Representação da Clivagem Ardosiana (Ykonline, 2015).	36
Figura 3.2: Abertura da rocha com talhadeira. (Próprio autor, 2016).	37
Figura 3.3: Tipos de ardósias. Da esquerda para direita: preto grafita natural, verde claro natural, vinho claro, cinza azulada e ferrugem ¹	38
Figura 3.4: Localização das áreas produtoras de ardósia (Chiodi Filho, 1998).	40
Figura 3.5: Frente de lavra Micapel Slate, em Pompéu (Próprio autor, 2015).	42
Figura 3.6: Bota-fora nas proximidades da Empresa MICAPEL (Próprio autor, 2015).	43
Figura 3.7: Placas de ardósias cinza prontas para beneficiamento e posterior venda (Próprio autor, 2015).	43
Figura 4.1: Ilustração do conceito de esferas equivalentes (Levoguer, 2012).	44
Figura 4.2: Comparação do uso de uma esfera e um cilindro para sistema de equivalência de partículas (Levoguer, 2012).	45
Figura 4.3: Definição dos fatores de forma: alongação, circularidade e convexidade (Saad, 2011 - adaptado).	46
Figura 4.4: Conceitos de perímetro, área e perímetro convexo (a) perímetro, (b) área, (c) perímetro convexo (Ulusoy and Kursun, 2011).	47
Figura 4.5: Princípio de funcionamento do G3 Malvern Morphologi (Malvern, 2015).	49
Figura 4.6: Representação esquemática dos componentes de um analisador de partículas por difração a laser (Skoog e Leary, 2003).	51
Figura 4.7: Distribuição de tamanho de partículas para diferentes índices de refração imaginários utilizados (Escubed, s.d.)	52
Figura 4.8: Componente imaginário do Índice de Refração (a) 0,01; (b) 0,1; (c) 1,0 (Escubed, s.d.)	53
Figura 4.9: Diagrama esquemático mostrando os constituintes básicos de um microscópio eletrônico de varredura e a trajetória do feixe de elétrons.	56

Figura 4.10: Ilustração representando a transição dos elétrons dentro do átomo para produzir os raios X. (1) Elétron ejetado; (2) Elétron migrando órbitas superiores; (3) Elétron incidente de elevada energia; (4) Emissão de raios-X (Shimadzu, s.d.).....	58
Figura 4.11: Diagrama ilustrativo da difração de raios X em um cristal de acordo com a Lei de Bragg (Skoog e Leary, 1992).	59
Figura 4.12: Localização das áreas de produção de ardósia – Minas Gerais (Chiodi, 2003). .	62
Figura 4.13: Automatizador de partículas Morphologi G3 (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).....	64
Figura 4.14: Destaque para o dispersor de amostras (A) e lâmina as partículas serão lançadas pelo jato de ar comprimido (B) (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).....	65
Figura 4.15: Analisador do tamanho de partículas, Malvern Instruments Ltd., UK (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).	66
Figura 4.16: Destaque para a célula de análise de amostras em sistemas aquosos. (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).	66
Figura 4.17: Autosorb-1 da Quantachrome, Nova-2200e. (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).....	68
Figura 4.18: Imagem obtida por MEV das partículas do resíduo de ardósia	69
Figura 4.19: Imagem obtida por MEV das partículas do resíduo de ardósia ressaltando partículas prismáticas (A) e folheadas (B).....	70
Figura 4.20: Imagem obtida por MEV das partículas do resíduo de ardósia	70
Figura 4.21: Imagem obtida por MEV de um aglomerado de partículas de ardósia.....	71
Figura 4.22: Imagem obtida por MEV de um aglomerado de partículas de ardósia.....	71
Figura 4.23: Imagem obtida por MEV e EDX mostrando o mapeamento elementar de uma região da amostra do pó de ardósia	72
Figura 4.24: Imagem obtida por MEV e EDX mostrando o mapeamento elementar de uma região da amostra do pó de ardósia	73
Figura 4.25: Difratoograma típico para o resíduo de ardósia.....	75
Figura 4.26: Evolução dos difratogramas obtidos em diferentes temperaturas para o pó de ardósia	78
Figura 4.27: Curvas de distribuição de tamanho de partículas (A) Difratométrica a laser (DL), (B) Análise de Imagens (AIA)	79
Figura 4.28: Variação da circularidade em função do diâmetro das partículas com detalhe das imagens para a região marcada no gráfico. Região 1 e região 2.	81

Figura 4.29: Variação da circularidade em função da convexidade das partículas com detalhe das imagens para a região marcada no gráfico	81
Figura 4.30: Variação da circularidade em função do comprimento das partículas com detalhe das imagens para a região marcada no gráfico	82
Figura 4.31: Propriedades morfológicas (circularidade, razão de aspecto, alongação e convexidade) em função da % volume de partículas	83
Figura 4.28: Curvas DTA e TG do resíduo de pó de ardósia	84
Figura 5.2: Carregamento da partícula de argila por dessorção de íons (Reed, 1995).....	89
Figura 5.3: Reação entre a superfície de um óxido metálico e moléculas de água (Pandolfelli, 2000).....	90
Figura 5.4: Carga superficial de uma partícula de argila para diversos valores de pH (Pozzi e Galassi, 1994).....	91
Figura 5.6: Relação do efeito do pH sobre o limite de escoamento de suspensões de argilominerais considerando os tipos de interação entre as partículas (Nodlovu, 2011).	93
Figura 5.7: Influência da concentração de eletrólitos na energia potencial total (Biggs e Daintree, 2010).....	98
Figura 5.10: Efeito do pH sobre a fração de grupos funcionais dissociados para um poli (acrilato de amônio) (com peso molecular de ~3500g/mol). (Guimarães, 2003).	104
Figura 5.11: Possíveis configurações de moléculas poliméricas adsorvidas na interface solido/líquido: (A) estendida: único ponto de interação (interações fracas); (B) adsorção na forma de alça (loop); (C) múltiplos pontos de interação (flat) (interações fortes); (D) espiral aleatório (moléculas com alto peso molecular); (E) distribuição não uniforme; (F) adsorção de multicamadas (Alagha, et al., 2013).....	106
Figura 5.12: Distribuição de tamanhos de partículas para suspensões de ardósia com diferentes porcentagens de sólidos.....	108
Figura 5.13: Distribuição de tamanhos de partículas para suspensões de ardósia com poli(acrilato de amônio).	110
Figura 5.14: Distribuição do tamanho de partículas para as suspensões com ácido cítrico e ardósia pura.	112
Figura 5.15: Distribuição do tamanho de partículas para as suspensões com sal ácido poli(metacrilato de sódio) (PMANa) e poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC.....	114
Figura 5.16: Variação de pH para as suspensões com os dispersantes ácido poli(metacrilato de sódio) (PMANa), poli(cloreto de dialildimetilamônio) – (PDADMAC) e ardósia pura.	117

Figuras 5.18: Potencial zeta em função do pH para as suspensões poli(acrilato de amônio)	119
Figuras 5.19: Potencial zeta em função do pH para as suspensões com ácido cítrico	119
Figuras 5.20: Potencial zeta em função do pH para as suspensões com PDADMAC	120
Figuras 5.21: Potencial zeta em função do pH para as suspensões com PMANa.....	120
Figuras 5.22: Potencial zeta em função do pH para as suspensões poli(acrilato de amônio)	121
Figura 6.1: Zonas formadas no teste de sedimentação (Reed, 1995).....	126
Figura 6.2: Sedimentação em Suspensões (a) dispersas e (b) floculadas (Reed, 1995).....	126
Figura 6.3: Forças que contribuem para o movimento de partículas esféricas em um fluido em regime laminar sob a ação da gravidade (Hiemenz e Rajagopalan, 1997).	127
Figura 6.4: Regimes de sedimentação em uma suspensão (Neepa, 2014).	130
Figura 6.5: Efeito da concentração de sólidos sobre o fluxo de radiação retroespalhada em (A) transmitância e em (B) retroespalhamento.	136
Figura 6.6: Turbiscan, Formulacion, Ramonville, France. (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014	137
Figura 6.7: Dimensões das células de análise para cada técnica de sedimentação utilizada .	137
Figura 6.8: Destaque para as células de análise, em (A) Lumisizer e (B) Turbiscan. (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).	138
Figura 6.9: Representação esquemática do funcionamento do equipamento Turbiscan (http://www.formulacion.com/en/stability-size/stability , 2015).	139
Figura 6.10: Equipamento Lumisizer, L.U.M. GmbH, Berlin, Germany. (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).	140
Figura 6.12: Curvas de sedimentação para suspensões com ardósia pura com diferentes porcentagens de sólidos (%p/v).....	141
Figura 6.13: Gráficos de sedimentação para suspensões de ardósia pura	144
Figura 6.14: Gráficos de sedimentação para suspensões de ardósia contendo 40% de sólidos e diferentes porcentagens de ácido cítrico (%p/v).	145
Figura 6.15: Curvas de sedimentação para suspensões com 40%p/p de ardósia em função da porcentagem de ácido utilizada.	146
Figura 6.16: Curvas de sedimentação para suspensões com 55%p/p de ardósia em função da porcentagem de ácido utilizada.	146
Figura 6.17: Curvas de sedimentação para suspensões com 70%p/p de ardósia em função da porcentagem de ácido utilizada.	147
Figura 6.18: Gráficos de sedimentação suspensões de ardósia contendo 40% de sólidos.	150

Figura 6.19: Gráficos de sedimentação para suspensões de ardósia contendo 1,5%p/v de poli(acrilato de amônio)	151
Figura 6.20: Representação do processo de sedimentação de partículas do perfil apresentado na Figura 6.19 (C).	152
Figura 6.21: Curvas de sedimentação para suspensões com 1%p/v de dispersante em função da porcentagem de ardósia utilizada.	153
Figura 5622: Taxas de sedimentação para suspensões com 1%p/v de ácido cítrico, 1%p/v de poli(acrilato de amônio) e ardósia pura.	155
Figura 6.23: Curvas de sedimentação para suspensões com poli(metacrilato de sódio) - PMANa e poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMAC	156
Figura 6.24: Curvas de sedimentação para suspensões com poli(metacrilato de sódio) - PMANa e e poli(cloreto de dialildimetilamônio) - PDADMAC	156
Figura 6.25: Taxas de sedimentação suspensões contendo ardósia pura, ardósia com poli(metacrilato de sódio) - PMANa e e poli(cloreto de dialildimetilamônio) - PDADMAC	158
Figura 6.26: Alturas dos sedimentos em função da porcentagem de sólidos para ardósia pura, e ardósia contendo diferentes porcentagens de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMAC	159
Figura 6.27: Diâmetro hidrodinâmico para suspensões com ardósia pura, poli(metacrilato de sódio) - PMANa e e poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMAC.	163
Figura 6.28: Fração volumétrica nos sedimentos em função de frações volumétricas iniciais das suspensões.	164
Figura 6.29: Perfis de transmissão das suspensões de ardósia pura com diferentes porcentagens de sólidos: (A) 1%, (B) 5%, (C) 10%, (D) 40%, (E) 55% e (F) 70%p/v.	167
Figura 6.30: Curvas de sedimentação (altura da interface em função do tempo) para ardósia pura com diferentes porcentagens de sólidos	168
Figura 6.31: Perfis de transmissão das suspensões de ardósia e adição de 0,5%p/v de PMANa e 0,2%p/v de PDADMAC com diferentes porcentagens de sólidos: (A) 1%, (B) 5%, (C) 10%, (D) 40%, (E) 55% e (F) 70%p/v.	169
Figura 6.32: Curvas de sedimentação (altura da interface em função do tempo) para ardósia com adição de 0,5%p/v de PMANa e 0,2%p/v de PDADMAC em diferentes porcentagens de sólidos.....	170

Figura 6.33: Perfis de transmissão das suspensões de ardósia e adição de 1,0%p/v de PMANa e 0,4%p/v de PDADMAC com diferentes porcentagens de sólidos: (A) 5%, (B) 10%, (C) 40%, (D) 55% e (E) 70%p/v.....	171
Figura 6.34: Curvas de sedimentação (altura da interface em função do tempo) para ardósia com adição de 1,0%p/v de PMANa e 0,4%p/v de PDADMAC em diferentes porcentagens de sólidos.....	172
Figura 6.35: Altura dos sedimentos em função da porcentagem de sólidos na suspensão para ardósia pura e com adição de 0,5%p/v de PMANa e 0,2%p/v de PDADMAC.....	173
Figura 6.36: Taxa de sedimentação em função da porcentagem de sólidos na suspensão para ardósia pura e com adição de 0,5%p/v de PMANa e 0,2%p/v de PDADMAC e 1,0%p/v de PMANa/0,4%p/v de PDADMAC.....	174
Figura 7.1: Fluxo de um líquido entre duas placas paralelas.....	179
Figura 7.2: Comportamento de fluidos.....	180
Figura 7.4: Modelos de pontes (bridging). Em (A) pontes normais por não associação do polímero (B) várias cadeias em ponte através de micelas compostas devido a associação do polímero e surfactante (Kamibayashi, et al., 2005).....	182
Figura 7.5: Estrutura química dos polieletrólitos: (1) acrilato de sódio (SA); (2) poli (acrilato de sódio) (SAM); (3) poli (acrilato de sódio) (SAMI) (Jiang, et.al., 2012).	186
Figura 7.6: Gráfico ilustrando o típico comportamento de fluxo pseudoplástico. Modelos empíricos, Cross, Lei de Potência e Sisko, representam o comportamento do fluxo em função da taxa de cisalhamento (Neepea, 2014).....	186
Figura 7.7: Geometria das palhetas (“vane tool”) proposta por Barnes e Nguyen (2001). Da esquerda para direita, palheta de seis pás e os correspondentes cilindros serrilhados e lisos.	188
Figura 7.8: Ensaio para medida do limite de escoamento pela técnica de relaxamento	189
Figura 7.9: Curvas de resposta mostrando a fluência (linha azul) e a recuperação do material (linha vermelha).	190
Figura 7.10: Ensaio para medida do limite de escoamento técnica de incremento de tensão	191
Figura 7.11: Reômetro Bohlin C-VOR (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).....	192
Figura 7.12: Diagrama esquemático do Reômetro Bohlin C-VOR (Neepea, 2014).....	192
Figura 7.13: Acessórios do Reômetro Bohlin C-VOR (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).....	193
Figura 7.14: Esquema de (A) Geometria de cilindro concêntrico e (B) Geometria vane.	193

Figura 7.15: Viscosímetro Brookfield DV-II Pro (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).	195
Figura 7.16: Comportamento de fluxo das suspensões de ardósia pura em função da fração de sólidos.....	196
Figura 7.17: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões de ardósia contendo 40%p/v em função da porcentagem de ácido cítrico.	197
Figura 7.18: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões de ardósia contendo 0,5% de ácido cítrico.	198
Figura 7.19: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões de ardósia contendo 0,5% p/v de poli(acrilato de amônio).	199
Figura 7.20: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões de ardósia contendo 40%p/v em função da porcentagem de poli(acrilato de amônio)	200
Figura 7.21: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões de ardósia contendo 0,5%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,2%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC.....	201
Figura 7.22: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões de ardósia contendo 1,0%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,4%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC.....	202
Figura 7.23: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões de ardósia contendo 0% de dispersantes, 0,5%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,2%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC, 1,0%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,4%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC.	202
Figura 7.24: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões de ardósia contendo 55%p/v de sólidos variando as porcentagens de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC.....	203
Figura 7.25: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões de ardósia contendo 55%p/v de sólidos variando a % de poli(metacrilato de sódio) - PMANa.....	204
Figura 7.26: Relação entre o limite de escoamento e a variação da fração volumétrica.	205
Figura 7.27: Linearização das curvas de limite de escoamento em função da fração.....	206
Figura 7.28: Gráfico de fluência ilustrando o ângulo de fluência em função do tempo para a suspensão de ardósia pura com 50% v/v de sólidos.....	207
Figura 7.29: Gráfico de fluência (escala logarítmica) ilustrando o ângulo de fluência em função do tempo para a suspensão de ardósia pura com 50% v/v de sólidos.	207
Figura 7.30: Método de recuperação de fluência aplicado as partículas de ardósia pura.	208

Figura 7.31: Limite de escoamento em função da fração volumétrica das suspensões de ardósia pura e ardósia contendo os dispersantes PMANa e PDADMAC.....	209
Figura 7.32: Linearização das curvas de escoamento em função da fração volumétrica das suspensões de ardósia pura e ardósia contendo os dispersantes PMANa e PDADMAC.	209
Figura 7.33: Gráfico de fluência ilustrando o ângulo de fluência em função do tempo para a suspensão de ardósia com 50% v/v de sólidos e 1,0% de PMANa_0,4% de PDADMAC ...	210
Figura 7.34: Método de recuperação de fluência aplicado as partículas de ardósia com 1,0% de PMANa_0,4% de PDADMAC .	210
Figura 7.35: Valores obtidos para o limite de escoamento pelas técnicas de torque e fluência para as suspensões contendo ardósia pura e ardósia com dispersante.	211
Figura 7.36: Curvas de sedimentação das partículas para amostras de ardósia pura em diferentes concentrações de sólidos.	212
Figura 7.37: Altura de equilíbrio da interface do sedimento em função da aceleração.	213
Figura 7.38: Curvas de sedimentação das partículas para amostras de ardósia contendo 0,5%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,2%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC em diferentes concentrações de sólidos.	214
Figura 7.39: Curvas de sedimentação das partículas para amostras de ardósia contendo 1,0%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,4%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC em diferentes concentrações de sólidos.	215
Figura 7.40: Altura de equilíbrio da interface do sedimento de ardósia contendo 0,5%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,2%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC em função da aceleração.	216
Figura 7.41: Altura de equilíbrio da interface do sedimento de ardósia contendo contendo 1,0%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,4%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC em função da aceleração.....	216
Figura 7.42: Comparação entre a altura de equilíbrio da interface do sedimento de ardósia pura e ardósia contendo 0,5%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,2%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC em função da aceleração.....	217
Figura 7.43: Comparação entre a altura de equilíbrio da interface do sedimento de ardósia pura e ardósia contendo 1,0%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,4%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC em função da aceleração.....	217
Figura 7.44: Comparação entre a altura de equilíbrio da interface do sedimento de ardósia pura e ardósia contendo 1,0%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,4%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC em função da aceleração.....	218

Figura 7.45: Valores das taxas de sedimentação das partículas para todas as suspensões em função da porcentagem de sólidos.	219
Figura 7.46: Ilustração sugerindo o efeito das cargas superficiais catiônicas e aniônicas na formação de pontes nas suspensões de ardósia.	221
Figura 7.47: Comparação entre a altura de equilíbrio da interface do sedimento de ardósia pura e ardósia contendo 0,5% e 1,0%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa.....	221
Figura 7.48: Comparação entre a altura de equilíbrio da interface do sedimento de ardósia pura e ardósia contendo 0,2% e 0,4%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC.....	222

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1: Composição mineralógica modal das ardósias da Província de Ardósia de Minas Gerais (Chiodi Filho, 2003)	39
Tabela III.2: Composição química média (porcentagem em peso) das ardósias da Província de Ardósia de Minas Gerais (Chiodi Filho, 2003)	41
Tabela IV.1: Comparação entre valores das propriedades morfológicas de algumas partículas (Levoguer, 2012).	49
Tabela IV.2: Análise química para o resíduo de ardósia (% porcentagem p/p)	75
Tabela IV.3: Análise Mineralógica do Resíduo de Pó de Ardósia.....	76
Tabela IV.4: Diâmetros equivalentes para o resíduo de ardósia (μm).....	80
Tabela IV.5: Medidas associadas aos valores do fator de forma das partículas	83
Tabela V.1: Valores de pK_a para o ácido cítrico – Soluções com diferentes forças iônicas (I) (Hidber, Graule e Gauckler, 1996)	102
Tabela V.2: Efeito do pH do meio sobre as principais variáveis a serem consideradas para previsão da eficácia de atuação dos mecanismos de dispersão (Guimarães, 2008).	106
Tabela V.3: Diâmetros equivalentes para suspensões de ardósia pura com diferentes porcentagens de sólidos.....	109
Tabela V.4: Diâmetros para suspensões de ardósia com poli(acrilato de amônio).....	111
Tabela V.5: Diâmetros equivalentes para suspensões de ardósia com ácido cítrico.....	113
Tabela V.6: Diâmetros equivalentes para suspensões de ardósia com poli(metacrilato de sódio) (PMANa) e poli (cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC.....	115
Tabela VI.1: Valores de n de acordo com a variação do número de Reynolds	132
Tabela VI.2: Taxas de sedimentação de partículas (mm/min) para as suspensões contendo diferentes porcentagens de ardósia.....	142
Tabela VI.3: Taxas de sedimentação de partículas (mm/min) para as suspensões contendo diferentes porcentagens de ardósia de acordo com a Lei de Stokes.....	143
Tabela VI.4: Taxas de sedimentação de partículas (mm/min) para as suspensões contendo diferentes porcentagens de ácido cítrico	148
Tabela VI.5: Taxas de sedimentação de partículas (mm/min) para as suspensões com ardósia pura e contendo 1%p/v de ácido cítrico (Lei de Stokes).	149
Tabela VI.6: Taxas de sedimentação de partículas (mm/min) para as suspensões contendo diferentes porcentagens de poli(acrilato de amônio).....	154

Tabela VI.7: Taxas de sedimentação de partículas (mm/min) para as suspensões contendo diferentes porcentagens de poli(acrilato de amônio) calculada pela Lei de Stokes	154
Tabela VI.8: Taxas de sedimentação de partículas (mm/min) para as suspensões contendo diferentes porcentagens de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e e poli(cloreto de dialildimetilamônio) - PDADMAC	158
Tabela VI.9: Taxas de sedimentação de partículas (mm/min) para as suspensões contendo diferentes porcentagens de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMAC pela Lei de Stokes.....	159
Tabela VI.10: Valores de U_t e n obtidos a partir da relação de Maude-Whitmore para suspensões de ardósia pura e ardósia com poli(metacrilato de sódio) - PMANa e poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMAC.....	161
Tabela VI.11: Diâmetros hidrodinâmicos (μm) para as suspensões contendo diferentes porcentagens de ardósia, poli(metacrilato de sódio) - PMANa e e poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMAC	162

RESUMO

Interações de reagentes orgânicos com superfícies de óxidos são importantes no processamento cerâmico de partículas finas, como por exemplo, o processo de colagem de barbotinas (“*slip casting*”). Os aditivos adicionados têm como objetivo principal o controle das forças entre as partículas na suspensão visando sua estabilidade. A eficiência do mecanismo de estabilização resulta em uma condição de dispersão que reflete em aspectos de comportamento reológico e de sedimentação associados ao sistema e, conseqüentemente, nas propriedades das peças produzidas. No presente trabalho utilizou-se o resíduo de pó de ardósia gerado nas etapas de extração e beneficiamento pelas mineradoras no Estado de Minas Gerais - Brasil. O resíduo foi caracterizado quanto a microestrutura evidenciando a heterogeneidade de forma e tamanho, mostrando partículas de formato isotrópico, de folhas e lamelares. Os tamanhos de partículas encontrados no rejeito foram da ordem de 0,5 até 25 μ m tanto pela técnica de difração a laser quanto pelas análises de imagens automatizadas. A difração de raios X mostrou a presença dos principais minerais constituintes dessa rocha: quartzo, moscovita, clinocloro, calcita e feldspatos. As análises químicas mostraram a presença de óxidos de silício e alumínio em maiores quantidades devido a presença de quartzo e minerais sílico-aluminosos, como moscovita e clinocloro. As suspensões de ardósia produzidas, com diferentes porcentagens de sólidos e dispersantes, apresentaram complexo comportamento em função da variada mineralogia tendo suas propriedades analisadas por: tamanho de partículas, potencial zeta, viscosidade e sedimentação. Foi observado que com o aumento da porcentagem de sólidos ocorreu a formação de aglomerados (~100 μ m) incluindo as amostras com ardósia pura. Quando os dispersantes, ácido cítrico, poli(acrilato de amônio) e poli(metacrilato) de sódio e poli(cloreto de dialildimetilamônio) foram adicionados, resultados diferentes foram obtidos em função das características específicas dos mesmos. As distribuições de tamanho de partículas para as suspensões com ácido cítrico e poli(acrilato) de amônio mostraram curvas bimodais com um pico na região submicrométrica e outro na região de maior tamanho de partículas indicando a presença de aglomerados. A adição dos dispersantes ácido poli(metacrilato) de sódio (PMANa) e poli(cloreto de dialildimetilamônio) – (PDADMACDMAC), tanto individualmente ou combinados, afetaram ligeiramente as curvas de distribuição de tamanho de partículas das suspensões que apresentam-se monomodais com picos variando de 6 e 8,5 μ m. Em relação a ardósia pura verificou-se o aumento do número de aglomerados com deslocamento das curvas para esquerda do eixo das abcissas. Os valores de potencial zeta obtidos para todas as suspensões foram, em geral, negativos para as faixas de pH avaliadas. Os valores obtidos para

as suspensões com os dispersantes PMANa e PDADMAC isoladamente sugerem dominância das cargas superficiais das partículas da ardósia em valores específicos de pH, carga positiva abaixo de pH 4 e carga negativa acima de pH 11. Nos testes de sedimentação por gravidade e centrifugação para todas as suspensões, ficou evidenciado que quando a fração volumétrica de sólidos em água foi aumentada, a taxa de sedimentação diminuiu devido ao efeito de impedimento (*“hindered settling”*). Fenômeno frequente em suspensões concentradas onde ocorre grandes interações entre as partículas e a sedimentação é atrasada pelas partículas vizinhas. Em relação ao comportamento reológico, as suspensões de ardósia exibiram comportamento pseudoplástico com aumento da viscosidade em função da porcentagem de sólidos nas suspensões. Nos casos estudados, a adição de diferentes dispersantes afetou ligeiramente esse comportamento sendo menores viscosidades obtidas para os dispersantes poli(acrilato de amônio) e poli(metacrilato de sódio). Os resultados obtidos para suspensões sob compressão por centrifugação mostraram que nas suspensões contendo os dispersantes poli(metacrilato de sódio) e poli(cloreto de dialildimetilamônio), os sedimentos apresentaram maior capacidade de compressão, mas com a presença de agregados de partículas. O dispersante PDADMAC quando utilizado isoladamente apresentou sedimentos mais volumosos e abertos, resultado consistente com os dados mais elevados de viscosidade. O limite de escoamento das suspensões foi menor para as suspensões de ardósia pura do que os valores das suspensões com dispersante evidenciando menores forças de ligação entre as partículas e os menores valores de viscosidade obtidos. Os resultados mostraram o complexo comportamento do pó de ardósia e a dificuldade de manter a suspensão estabilizada sem a formação de aglomerados e sedimentação de partículas não impedindo totalmente, sua utilização em processamento cerâmico.

ABSTRACT

Organic reagents interactions with oxide surfaces are important in ceramic processing of fine particles such as in the slip casting process. The additives added have the objective of forces control between the particles to promote the stability. The stabilization mechanism efficiency results in a dispersion condition that reflects on the rheological behavior and sedimentation improving the properties pieces produces by slip casting process. In the present work were used the slate waste generated by the extraction and beneficiation stages of the rock in Minas Gerais State (Brazil). The waste was characterized by microstructure showing heterogeneous particles in shape and size: isotropic, elongated and lamellar. The particle sizes distributions showed a significant percentage of particles with diameter between 0.5 to 25 μm by the laser diffraction technique as well as the automated image analysis. The X-ray diffractometry indicated the presence of quartz, muscovite, chlinoclore, calcite and feldspars. The chemical analyses showed the high presence of SiO_2 and Al_2O_3 and these two oxides are the major constituents of quartz and silica-alumina minerals, such as muscovite and chlinoclore. The suspension was prepared by mixing the slate powder and water followed by magnetic stirring for 24 hours in order to homogenize the suspension with four different dispersants concentrations and six different solid percentages. The slate suspensions presented a complex behavior due to the many minerals founded in its constitution. The suspensions properties were analysed by: particle size, zeta potential, viscosity and gravity and centrifugal sedimentation. It was observed that increasing the solids percentage the formation of agglomerates ($\sim 100 \mu\text{m}$) occurred including the samples with pure slate. When dispersants, citric acid, poly (ammonium acrylate) and sodium poly (methacrylate) and poly (diallyldimethylammonium chloride) were added, different particle size distributions was verified. For suspensions with citric acid and poly (acrylate) ammonium was observed bimodal curves and to sodium poly (methacrylate) and poly (diallyldimethylammonium chloride) - (PDADMACDMAC) dispersants, either individually or in combination, monomodal curves with slightly deflection to the right comparing to slate pure suspensions with peaks ranging from 6 and $8.5 \mu\text{m}$. The zeta potential values obtained for all suspensions were generally negative for the pH ranges evaluated. The values obtained for the suspensions with the PMANa and PDADMAC dispersants suggest a dominance of negative surface charge except to pH below 4. In the gravity sedimentation and centrifugation tests was evidenced that increasing the solids fraction the sedimentation rate decrease due the hindered settling effect. This phenomenon is present in concentrated suspensions where large

interactions occur between the particles and the sedimentation is delayed by neighbour particles. Regarding the rheological behavior, the slate suspensions exhibited a pseudoplastic behavior with viscosity increasing as a function of the percentage of solids in the suspensions. In the cases studied, the addition of different dispersants slightly affected this behavior, with lower viscosities obtained for poly (ammonium acrylate) and poly (sodium methacrylate) dispersants. The results obtained by centrifugal compression showed that the suspensions containing the dispersants poly (sodium methacrylate) and poly (diallyldimethylammonium chloride), presented sediments with a higher capacity of compression despite the presence of aggregates. The highest voluminous and open sediments were obtained using the PDADMAC dispersant, a result consistent with the higher viscosity data. The yield stress values of suspensions were lowest to pure slate than the dispersant suspensions showing lower forces between the particles and consequently the lower viscosity data obtained. The results showed the complex behavior of the slate powder and the difficulty to obtain stabilized suspensions without agglomerates and sedimentation of particles. Nevertheless, the slate powder can be used in ceramic processing.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A mineração é uma atividade que ao longo dos anos vem se mostrando de suma importância para o desenvolvimento tanto por gerar uma matéria prima utilizada em larga escala em diversos setores da sociedade, como em função de gerar empregos na região onde é praticada impulsionando assim o desenvolvimento econômico da mesma.

Contudo as empresas mineradoras, muitas vezes, não destinam corretamente seus resíduos fazendo com que suas atividades se tornem cada vez mais danosas ao ecossistema local. O resíduo gerado pela extração da ardósia, por exemplo, assim como seu beneficiamento podem trazer diversos impactos ao meio ambiente. As indústrias que beneficiam essas rochas têm como principal atividade a serragem e o polimento para produção de rochas ornamentais, que são geralmente utilizadas na indústria da construção civil.

O sistema de extração de blocos de rochas para produção de chapas gera quantidade significativa de resíduos sob a forma de lama composta basicamente de água, lubrificantes e rocha moída. Esse rejeito sem aproveitamento acumula-se nos pátios, reservatórios e córregos, comprometendo o meio ambiente (Figuras 1.1, 1.2 e 1.3).

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais (ABIROCHAS, 2014), em 2013 o Brasil foi o terceiro maior exportador de produtos de ardósia, atrás apenas da Espanha e China. É também o segundo maior produtor e consumidor mundial, sendo Minas Gerais o principal estado produtor, respondendo por cerca de 95% da extração.

Em 2013, a produção brasileira de rochas ornamentais e de revestimento totalizou cerca de 130 milhões de toneladas, sendo 5,75 milhões de ardósias e outras rochas xistosas (ABIROCHAS, 2014). Estimando-se, como em 2009, que a geração de resíduos seja de 25% da produção, totaliza-se 1,8 milhões de toneladas de rejeitos por ano.

A produção de ardósias em Minas Gerais totaliza aproximadamente 500 mil toneladas/ano, desdobrando 18 milhões de metros quadrados de chapas, ladrilhos, tampos de bilhar, telhas e outros produtos. Em 2004 as exportações de ardósias de Minas Gerais atingiram US\$ 56,6 milhões, correspondentes a 176 mil toneladas (FEINAR, 2006). Em 2013 a participação das ardósias no faturamento das exportações brasileiras foi de 3,7% totalizando aproximadamente US\$ 47 milhões, correspondente a 98 mil toneladas (ABIROCHAS, 2014).



Figura 1.1: Mina de ardósia na região de Pompeu- MG (Próprio autor, 2015)

Os principais problemas ambientais causados pela atividade produtiva de ardósia estão ligados, principalmente, a três fatores: reduzido índice de aproveitamento na lavra e no beneficiamento, o que é característica de outros centros produtores mundiais de ardósia; baixa agregação de valor aos produtos comerciais elaborados, o que reduz a capacidade de investimento empresarial; e não aproveitamento do material refugado na lavra e no beneficiamento, para usos industriais diversos (FILHO CHIODI, *et al*, 2014).



Figura 1.2: Área de extração minerária com presença de pilhas de rejeito (APL, 2006).



Figura 1.3: Cava, com várias frentes de extração, localizada na margem direita do córrego das Pedras. Ao fundo, pilhas de bota-fora evidenciando a heterogeneidade do material acumulado (Chiodi Filho, et al, 1998)

A produção de materiais alternativos tendo como constituintes os resíduos gerados nas indústrias de transformação de rochas, pode diminuir ou até mesmo eliminar a poluição nas

áreas de extração, além de promover o aparecimento de novas oportunidades de trabalhos e renda imprescindíveis ao progresso e desenvolvimento do país. Catarino *et al* (2003); Palhares *et al* (2004); Cambronerio *et al*, (2005); Palhares *et al* (2011); Frías *et al*, (2014), entre outros têm relatado a produção de peças com resíduo de ardósia por processos cerâmicos tradicionais como prensagem, extrusão e colagem além da inserção desses resíduos em concretos e argamassas.

A obtenção de produtos cerâmicos via *slip casting* envolve a utilização de pós-finos (geralmente $< 1\mu\text{m}$) de tal modo que forças superficiais têm considerável impacto nas propriedades das suspensões. Sendo assim, estudo dos fenômenos de química de superfícies tornam-se muito importante nas etapas de processamento de pós finos como “*tape casting* e *slip casting*”, já que as suspensões apresentam alta porcentagem de sólidos e exigem estabilidade para que as peças produzidas tenham propriedades químicas, físicas e mecânicas adequadas a sua aplicação.

O estudo dos fenômenos interfaciais atualmente tem tido expansão considerável. A compreensão desses fenômenos apresenta importância não só teórica, mas também prática em amplas áreas. No tratamento de água para remoção de metais pesados (Seraghni, *et al.*, 2012); em estudos de solos para evitar contaminação e/ou intemperismo (Hamada, *et al.*, 2003); em processos de flotação de minérios (Peres, *et al.*, 2006; Viana, *et al.*, 2005) entre outros.

Diversos autores, (Sales, *et al.*, 2007; Alemdar, *et al.*, 2005; Zhang and Binner, 2008) têm utilizado polieletrólitos como agentes dispersantes, pois os mesmos têm se mostrado eficientes na obtenção de suspensões de pós estabilizadas. Outros autores (Hanaor, *et al.*, 2012; Mansur, *et al.*, 2005) vêm utilizando com sucesso o ácido cítrico para estabilização de suspensões de ardósia e alumina.

Os estudos de sedimentação investigados estão diretamente relacionados ao desenvolvimento do processo de colagem. As taxas de sedimentação determinadas e o comportamento das partículas quando suspensas elucidarão sobre o comportamento no molde de gesso onde atuam forças da gravidade, que têm seu efeito diminuído com o aumento da fração de sólidos e a magnitude das forças de atração entre partículas, e as forças de sucção capilar na direção do molde altamente afetadas pela quantidade de sólidos e possivelmente controladas pela adição de dispersante ao sistema.

As características reológicas dos sistemas produzidos e a avaliação das propriedades como limite de escoamento permitiram avaliar a capacidade de deposição e empacotamento das partículas além da magnitude da força de coesão das mesmas mostrando a importância de se obter um corpo verde com microestrutura homogênea e alto empacotamento para promover melhor sinterabilidade das peças cerâmicas via colagem de barbotinas.

A Figura 1.4 ilustra a relevância dos estudos feitos para possível aplicação industrial

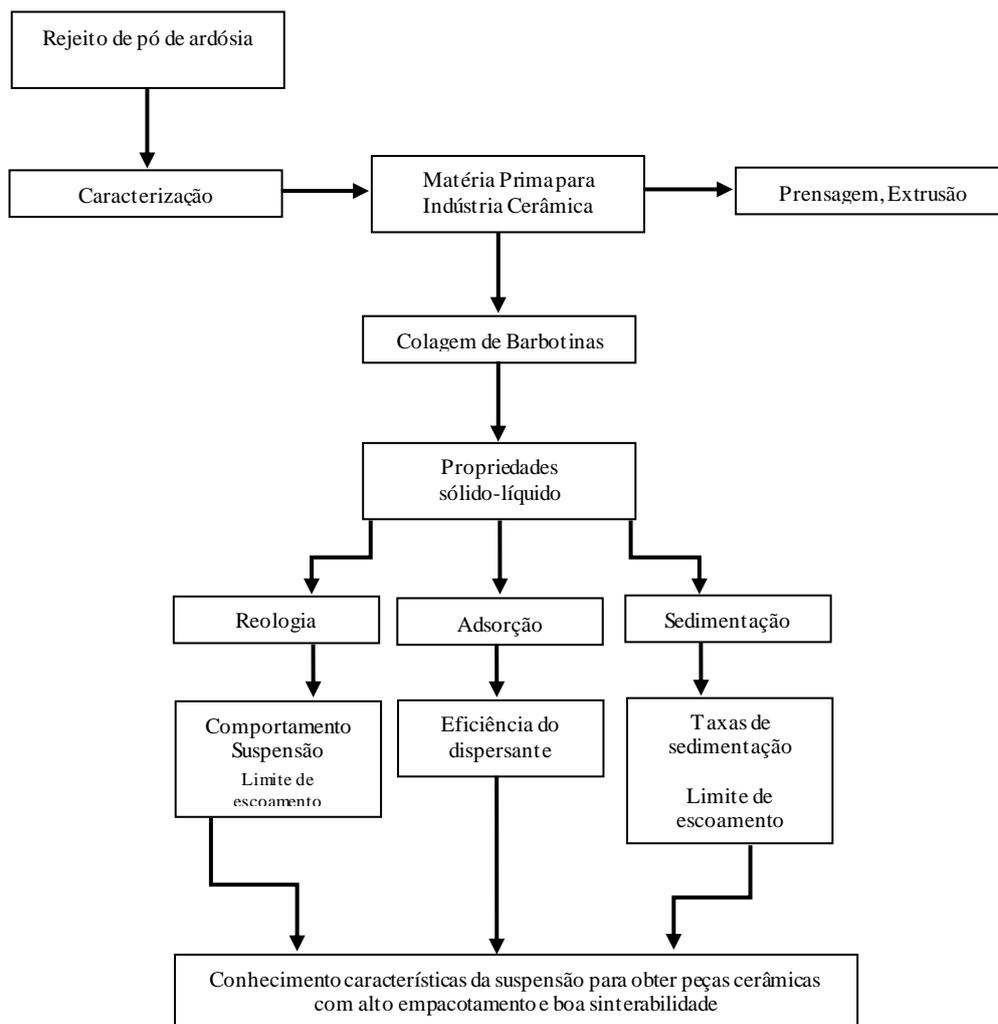


Figura 1.4: Diagrama relacionando as técnicas experimentais com a aplicação industrial

O layout do trabalho de pesquisa está apresentado na Figura 1.5. No capítulo 1 introduz-se como é gerado o rejeito de pó de ardósia e as influências sobre o ecossistema. O objetivo do capítulo é discutir o futuro da utilização do pó de ardósia, reduzindo a poluição nas áreas de extração e beneficiamento e como o mesmo pode ser utilizado como matéria prima para indústria cerâmica. Nesse capítulo descreveu-se possíveis utilização do resíduo. O capítulo 3

descreve as características e propriedades da rocha ardósia, mostra as principais áreas de extração no estado de Minas Gerais e a quantidade de rejeitos gerados sem destino ou reutilização. A caracterização física e química do pó de ardósia é discutida no capítulo 4. Diferentes técnicas foram utilizadas para avaliação da forma e tamanho de partículas, além de análises química e difração de raios X para identificação dos minerais presentes na rocha e, por último, a análise térmica para conhecimento das transições sofridas pela rocha quando submetida ao aquecimento. Nos capítulos 5, 6 e 7 foram avaliados o comportamento das suspensões através de tamanho de partículas, potencial zeta, reologia e sedimentação, respectivamente. Os parâmetros reológicos, taxas de sedimentação, limite de escoamento e limite de escoamento a compressão foram discutidos para estabelecer a influência da fração de sólidos e dispersantes. Por fim, no capítulo 8 tem-se um resumo das conclusões tiradas dessa pesquisa e sugestões para futuros trabalhos.

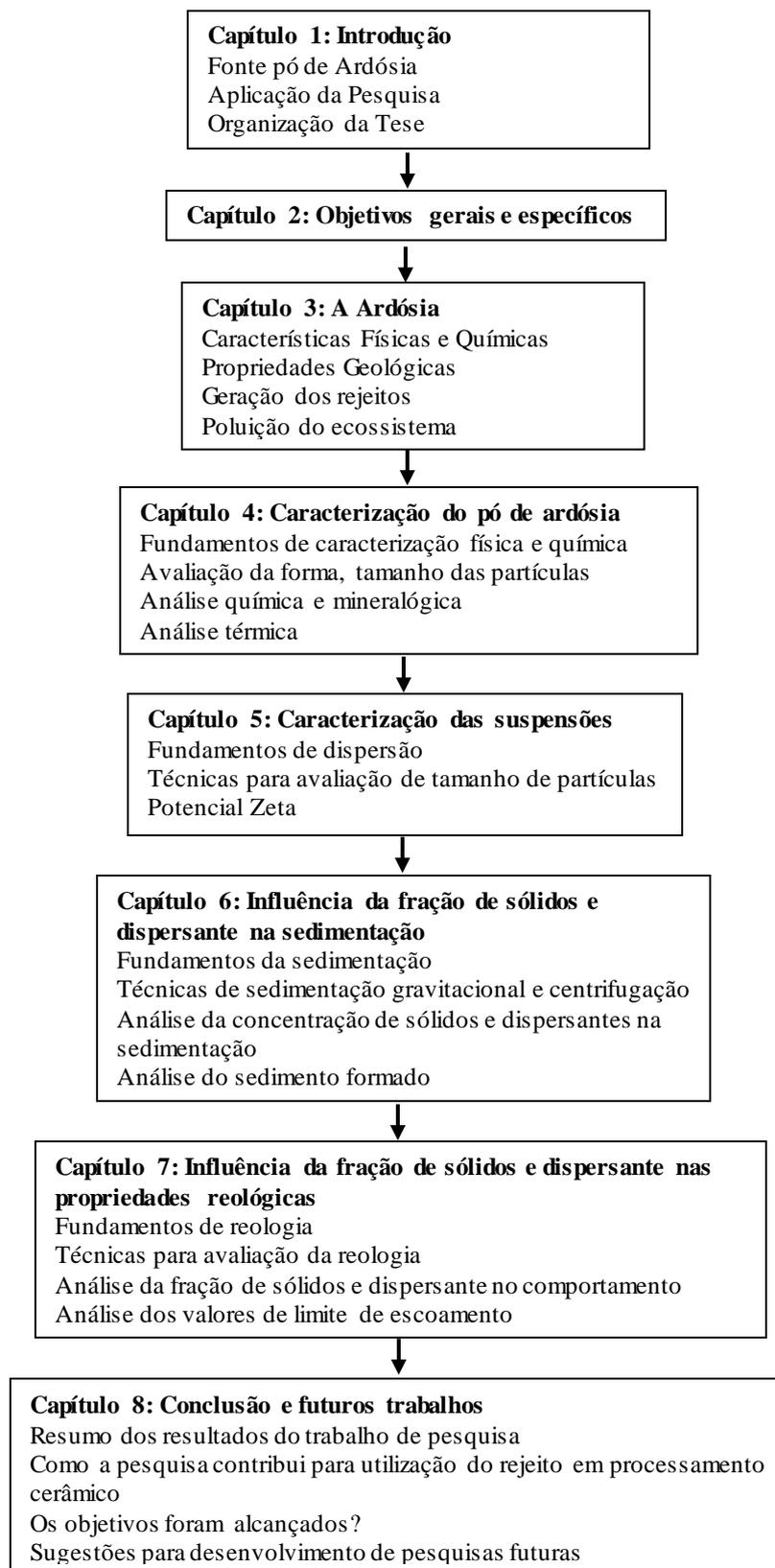


Figura 1.5: Esquema dos passos seguidos durante a realização do trabalho de pesquisa destacando os componentes principais relacionados à tese.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

O presente trabalho propõe um estudo focado no entendimento das características dos sistemas aquosos com pó de ardósia proveniente de rejeito.

O objetivo geral é caracterizar o pó de ardósia proveniente de rejeitos, elaborar e caracterizar suspensões aquosas com diferentes porcentagens de sólidos e dispersantes visando à recuperação dos rejeitos para sua aplicação em processamento cerâmico. Espera-se que a caracterização do pó demonstre seu potencial como fonte de matéria prima para indústrias cerâmicas e a produção e caracterização das suspensões demonstre a capacidade de produção de peças via colagem de barbotinas (*slip casting*).

Objetivos específicos:

- Caracterizar física e quimicamente o pó de ardósia quanto à distribuição granulométrica, forma e tamanho das partículas, análise cristalográfica, análise química, mineralógica e comportamento térmico;
- Estudar o comportamento reológico das suspensões quando variadas as porcentagens de sólidos e dispersantes;
- Estudar o comportamento das partículas durante a sedimentação quando submetidos a forças gravitacionais e centrífugas entendendo a influência das propriedades das partículas (tamanho, forma e densidade) no processo.

CAPÍTULO 3

ARDÓSIA

Grande parte da crosta terrestre é constituída essencialmente de rochas e segundo seu modo de formação as rochas podem ser classificadas em magmáticas, sedimentares e metamórficas. As rochas metamórficas abrangem as que se originam de rochas magmáticas ou sedimentares, por transformação que excluem a fusão. Dos fatores externos que atuam nos processos metamórficos, pressão e temperatura são os mais importantes, além da água, que atua como solvente e catalisador (Dana, 1978).

Ardósias são rochas metamórficas compactas e de grãos finos formadas por metamorfismo regional. São homogêneas e apresentam clivagem que permite serem separadas em finas placas paralelas com superfície regular (Bates and Jackson, 1987). Geralmente todos os tipos de ardósias apresentam filossilicatos (sericita, clorita e quartzo). A concentração de outros minerais (calcita, pirita, carbonatos e outros) varia de acordo com o local de formação e não tem muita influência nas propriedades físicas e químicas e, portanto, nas aplicações desse material. Algumas vezes, a pirita pode oxidar gerando marcas na superfície da rocha e a calcita, em ambientes com atmosfera sulfurosa pode sofrer modificações originando alguns pontos brancos na superfície. Pode também absorver os gases da atmosfera e causar aumento de volume na rocha (Rodriguez *et. al.*, 1999).

As ardósias se enquadram nos materiais usados para ornamentação e revestimento podendo ser aplicadas em menor escala como peças isoladas, esculturas, tampos de mesas e balcões. Segundo Carrusca (2001) registros históricos da utilização da ardósia datam do século VI, com registros de temas cristãos em placas de ardósia provenientes da Lusitânia. Além de peças finas e regulares de ardósia aplicadas nas construções civis e militares europeias datadas do século XI.

Dentre os exemplos de antigos usos de ardósias na Europa são mencionadas a exportação de telhas de ardósia da Antuérpia, na Bélgica, para Londres, na Inglaterra, em 1567, para reconstrução dos telhados do *Royal Exchange* e mais recente, no século XIX, a construção dos

telhados do *Palace of Westminster*, também em Londres, utilizando ardósia proveniente do País de Gales (Silva, 2005).

Segundo sítio da AMAR-MG, Associação dos Mineradores e Beneficiadores de Ardósia de Minas Gerais, um dos primeiros exemplos de emprego da ardósia para telhados pode ser visto na Capela Saxônia, em Stratford-Upon-Avon, cidade natal de William Shakespeare, na Inglaterra. Construída no século VIII, o telhado de ardósia da capela, se encontra, hoje, em perfeitas condições. Na França, em Angers, um castelo foi construído no século XII, com telhado de ardósia. A própria colina onde localiza-se o castelo é de xistos com características ardosianas.

As ardósias são rochas metamórficas foliadas procedentes de rochas sedimentares, fundamentalmente argilosas, que foram afetadas por um metamorfismo de baixo a médio grau (a temperaturas e pressões moderadas) formando uma rocha de granulação fina e de intensa orientação planar (Crespo e Puime, 2013).

A definição científica da foliação baseia-se na presença de planos preferenciais de partição paralelos, que definem um tipo específico de clivagem, denominada clivagem ardosiana (Chiodi Filho, 2003). A facilidade de divisão ao longo dos planos de partição está representada na Figura 3.1.

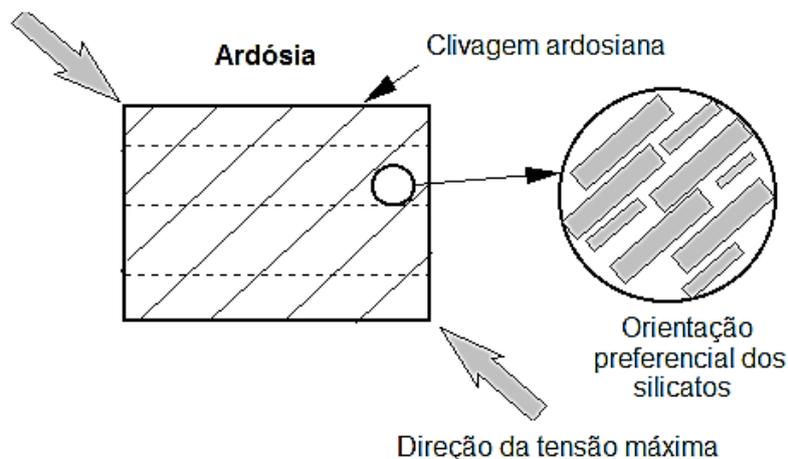


Figura 3.1: Representação da Clivagem Ardosiana (Ykonline, 2015).

Devido a sua clivagem perfeita, as ardósias podem ser extraídas em blocos/placas muito finos (com poucos milímetros de espessura), até metros quadrados e com superfície contínua. A clivagem ardosiana deriva de uma forte orientação planar preferencial de escamas de mica branca (sericita) e de clorita. Esta orientação preferencial é criada por pressão mecânica, por recristalização mineralógica ou por rotação dos cristais. As propriedades físicas das ardósias (clivagem preferencial, dureza média, baixa porosidade, alta resistência mecânica, minerais constituintes resistentes ao intemperismo, etc.), permitem sua ampla utilização como revestimento. Ardósias constituem assim um mineral mundialmente conhecido e de largo emprego para edificações (como pisos e telhados, por exemplo) (Filho Chiodi, *et al*, 2003).

Segundo Barbosa (1974) *apud* Grossi Sad *et.al.* (1998), a ardósia é a rocha que apresenta a mais notável anisotropia mecânica onde os planos de clivagem podem ser abertos a golpes de talhadeira, de modo a desdobrar a ardósia em placas cada vez mais finas, até reduzi-las a poucos milímetros de espessura (Figura 3.2), podendo conservar, entretanto, se manuseadas com cuidado, muitos decímetros quadrados a até metros quadrados de área plana contínua.



Figura 3.2: Abertura da rocha com talhadeira. (Próprio autor, 2016).

Lopes (2000) tem estudado a influência da xistosidade da ardósia na eficácia dos métodos de desmonte práticos em Valongo, visando melhor eficiência energética. Em seus estudos ficou comprovada a influência da anisotropia na energia específica absorvida nas diferentes

orientações (paralelas, normal ou oblíquo) na ação de corte, sendo o consumo energético crescente com o aumento da força normal. O autor relata ainda que os gastos energéticos poderão ser cada vez menores tirando-se proveito da anisotropia das lamelas de ardósia.

A ardósia apresenta padrões cromáticos variados de acordo com sua composição química e mineralógica (Figura 3.3). A hematita é responsável pela cor vinho, podendo produzir variações do vermelho ao bege. A clorita pela cor verde. A tonalidade cinza e preta provém do carbono e da grafita. É umas das matérias-primas mais utilizadas no setor de construção civil como material de revestimento devido a sua baixa porosidade e alta resistência mecânica que lhe conferem boa durabilidade.

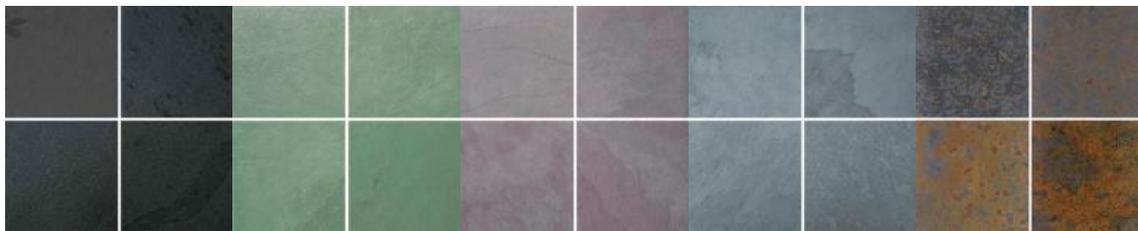


Figura 3.3: Tipos de ardósias. Da esquerda para direita: preto grafita natural, verde claro natural, vinho claro, cinza azulada e ferrugem¹.

A composição mineralógica da ardósia depende da composição e das condições de deposição das rochas sedimentares que as deram origem. Geralmente é constituída de quartzo, feldspatos, moscovitas, cloritas, carbonatos, sulfetos entre outros. O quartzo e feldspatos podem ser os responsáveis pela dureza, embora em diferentes graus e as micas influenciam na elasticidade, juntamente com as cloritas, que formam os planos de clivagem da rocha.

Segundo Grossi Sad *et al.* (1998) as investigações sobre a presença do carbono precisam ser mais estudadas para se entender a forma como o mesmo se encontra na rocha, na forma de grafita ou como matéria carbonosa. A presença de carbetos e sulfetos pode ser responsável pela diminuição da qualidade da rocha em função da decomposição dos mesmos quando em seu contato com meio ambiente.

¹ Disponível em: http://www.micapel.com/portugues/index.php?option=com_frontpage&Itemid=1 . Acesso em 13/07/2016.

No presente trabalho, a base das informações geológicas, petrográficas e químicas, sobre as ardósias de Minas Gerais, é devida a Chiodi Filho, *et al* (1998), Chiodi Filho, *et al* (2003) e Chiodi Filho, *et al* (2014).

A região produtora, designada como “*Província de Ardósia de Minas Gerais*”, compreende uma área de aproximadamente 7.000 km² na região centro-sul do estado e tem limites bem definidos por balizas tectono-geológicas (Figura 3.4).

As ardósias cinzas exibem cor uniforme e os planos de estratificação podem ser vistos ao microscópio. A superfície dos planos de clivagem ardósiana é lisa a ligeiramente rugosa, não se podendo observar mesoscopicamente a orientação planar preferencial dos filossilicatos (minerais placóides). A matriz é constituída por uma massa de mica branca e clorita verde-clara. A estratificação é muito fina e perfeita. Concentrações de “poeira” carbonosa são raras e a clivagem é definida por escamas alongadas de mica branca.

A composição mineralógica modal (% em volume) das ardósias da Província encontra-se discriminada na Tabela III-1.

Tabela III.1: Composição mineralógica modal das ardósias da Província de Ardósia de Minas Gerais (Chiodi Filho, 2003)

Minerais (%)	Ardósia Negra	Ardósia Cinza	Ardósia Verde
Quartzo	24-26	26-30	30-32
Mica branca	31-33	32-34	34-36
Clorita	20-23	18-20	18-20
Feldspato	12-15	12-15	14-15
Carbonato	3-5	2-3	0,5-1
Óxidos de ferro	2-3	2-3	2-3
Matéria carbonosa	0,5-1	0,2-0,6	< 0,09

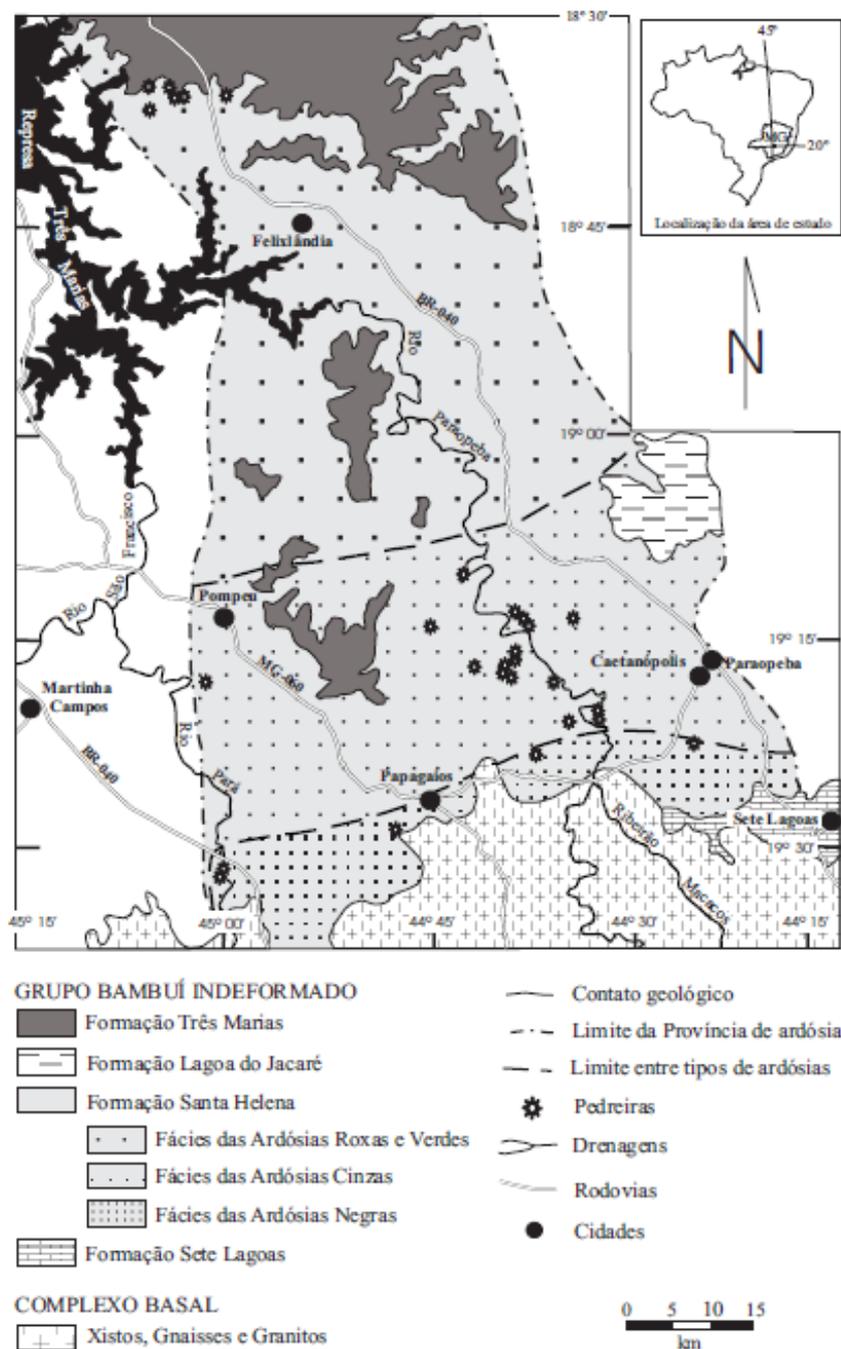


Figura 3.4: Localização das áreas produtoras de ardósia (Chiodi Filho, 1998).

A pirita é um mineral relativamente comum, e quando presente está sempre como acessório (<1%). Em ardósias cinzas é muito característica a presença de películas de pirita, em arranjos circulares perfeitos, que mostram estrutura interna fibrorradial. Esses arranjos dão origem a material ferruginoso hidratado, ocre a vermelho escuro e negro, responsável pela geração das ardósias ferrugem ou multicor.

A Tabela III-2 mostra a composição química média para algumas variedades comerciais de ardósias da Província. Segundo Chiodi Filho *et al.* (1998), essa composição química reflete muito bem a mineralogia das ardósias. As razões $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ e $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, são similares entre as ardósias verdes, negras e cinzentas.

Tabela III.2: Composição química média (porcentagem em peso) das ardósias da Província de Ardósia de Minas Gerais (Chiodi Filho, 2003)

	Ardósias			
	Preta	Cinza	Verde	Roxa
SiO_2	60,95	62,85	64,45	61,20
Al_2O_3	15,97	15,47	15,4	16,60
FeO	4,82	4,57	4,35	3,00
K_2O	3,67	3,77	3,85	5,10
MgO	3,07	2,82	2,65	2,70
Fe_2O_3	1,80	1,86	2,30	4,50
Na_2O	1,70	1,72	1,50	1,20
CaO	1,62	1,16	0,35	0,37
MnO	0,10	0,11	0,12	0,12
TiO_2	0,74	0,79	0,85	0,84
C	0,47	0,28	0,07	0,11
P_2O_5	0,16	0,16	0,14	0,12
H_2O	3,28	2,97	2,99	3,30
CO_2	1,27	0,91	0,27	0,29
Total (%)	99,62	99,44	99,29	99,45

Em caráter geral, observa-se que a sílica (SiO_2) é o óxido dominante e está contida no quartzo, em filossilicatos (representados por sericita-illita-clorita) e no plagioclásio sódico. A alumina (Al_2O_3) está contida principalmente nos filossilicatos e, em menor proporção, no plagioclásio, da mesma forma que a soda (Na_2O) e a potassa (K_2O). Parte do potássio está presente como sericita; MgO e FeO compõem a clorita; parte do Fe_2O_3 ocorre como hematita e parte, juntamente com o FeO , como magnetita; enxofre (S) ocorre como pirita e P_2O_5 ocorre como

apatita (não observada ao microscópio). Os óxidos CaO e CO_2 representam calcita. O óxido TiO_2 deve ocorrer como rutilo e seus produtos hidratados (leucóxênio).

O perfil tecnológico deficiente da atividade extrativa e do beneficiamento, a falta de pesquisa para qualificação de novas frentes de lavra, o não aproveitamento da ardósia do tipo matacão e, sobretudo a produção para o direcionamento de vendas para o mercado externo, ocasionam uma elevada quantidade de rejeitos (pequenos pedaços de rocha, com formato irregular, ou efluente líquido, lama, oriundo do processo de corte e polimento). A Figura 3.5 mostra, na mina, a extração da rocha e a lama sendo escorrida e a Figura 3.6 a enorme pilha de “bota-fora” nas imediações das jazidas.



Figura 3.5: Frente de lavra Micapel Slate, em Pompéu (Próprio autor, 2015).

Atualmente a produção visa atender principalmente o mercado externo, cada vez mais exigente seguindo normas e certificações internacionais. O perfil tecnológico e organizacional das empresas extratoras e de beneficiamento de ardósia são controlados pela destinação dos produtos.



Figura 3.6: Bota-fora existente nas proximidades da Empresa MICAPEL (Próprio autor, 2015).

A Figura 3.7 mostra as placas de ardósia empilhadas aguardando para serem encaixotadas e exportadas.



Figura 3.7: Placas de ardósias cinza prontas para beneficiamento e posterior venda (Próprio autor, 2015).

CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE ARDÓSIA

4.1. FUNDAMENTOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS

Os métodos de fabricação de cerâmicas envolvem, na sua maioria, material particulado. A caracterização de um sistema de partículas é um fator importante para qualidade e controle do processo de fabricação, permitindo melhor entendimento de uma variedade de propriedades, além de auxiliar no desenvolvimento do produto final.

4.1.1. Forma e Tamanho de Partículas

As partículas são objetos complexos em três dimensões e, nem seu tamanho nem forma podem ser completamente descritos com apenas uma única imagem, exceto no caso de esferas perfeitas. Para o tamanho de partícula, o conceito de esferas equivalentes é muitas vezes utilizado (Figura 4.1). Isto envolve a definição do tamanho de partícula como o diâmetro de uma esfera com o mesmo valor de determinada propriedade comparando com a partícula a ser analisada (Levoguer, 2012).

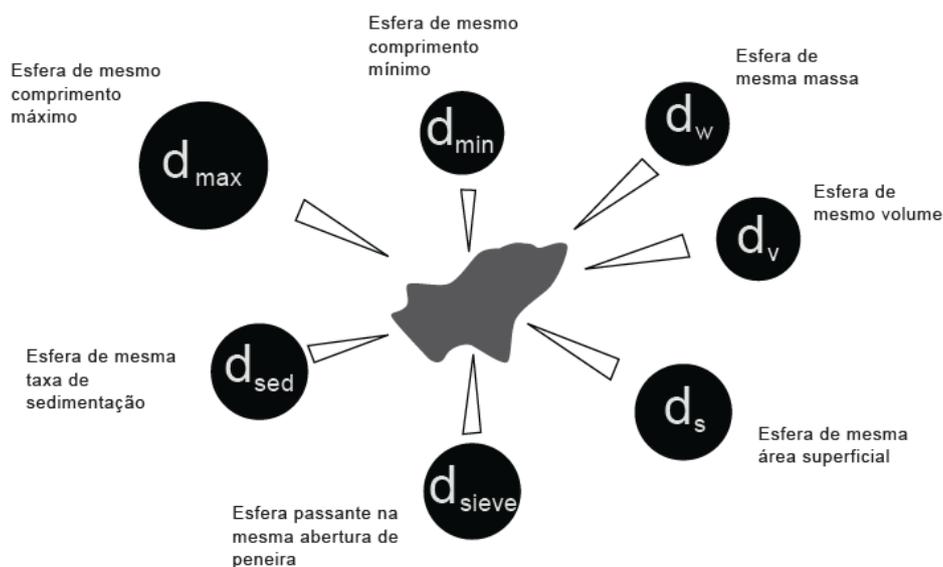


Figura 4.1: Ilustração do conceito de esferas equivalentes (Levoguer, 2012).

Muitas equivalências podem ser aplicadas, cada uma correlacionada a determinado comportamento de interesse e resultando em valores diferentes, o que torna a escolha da técnica importante para cada análise.

O conceito de esfera equivalente atende muitos sistemas de partículas, mas não é universalmente aplicável. Partículas em forma de agulhas ou placas, por exemplo, têm uma dimensão que é extraordinariamente diferente das suas outras. Nesses casos a partícula pode ser mais bem descrita com um cilindro (Figura 4.2).

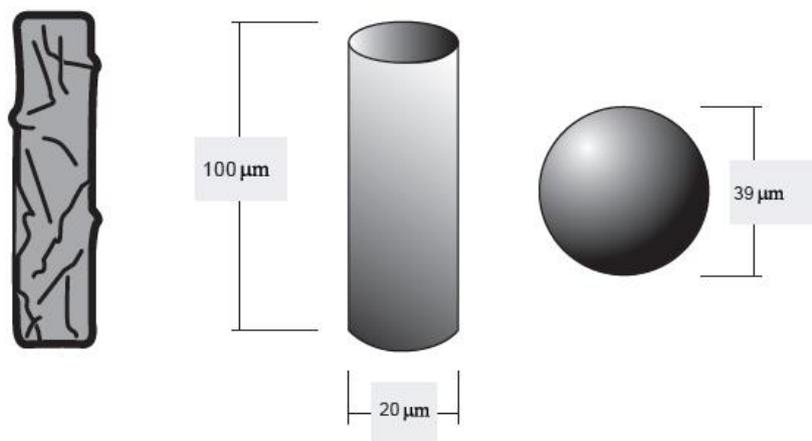


Figura 4.2: Comparação do uso de uma esfera e um cilindro para sistema de equivalência de partículas (Levoguer, 2012).

Quando se trata da forma das partículas, a análise requer certas simplificações e comparações estatísticas. A forma das partículas é frequentemente medida utilizando-se técnicas de imagem que geram uma projeção do perfil da partícula em duas dimensões, a partir da qual os parâmetros da forma e contorno são determinados através de técnicas de microscopia ótica e de varredura.

É necessário ter em mente que uma característica comum da maioria dos fatores de forma é a sua dependência do método utilizado pelo *software* de análise de imagem para estimar as dimensões básicas da partícula, principalmente para o perímetro que define os conceitos básicos desses fatores.

A caracterização quantitativa de forma de partículas vem crescendo em áreas tão diversas quanto a mineralógica, farmacêutica, de alimentos (Tanguy, *et.al.*, 1999; Almeida-Pietro, *et.al.*, 2007; Saad, *et.al.*, 2011), porém, as dificuldades e relutância em relação à utilização das técnicas de microscopia para análise de forma são atribuídas a muitos fatores (Kaya, *et.al.*, 1996; Lin and Miller, 2005; Pons, *et.al.*, 1999; Saad, *et.al.* 2011), dentre os quais podemos citar:

- demora na aquisição dos dados;
- grande quantidade de dados obtidos após a aquisição;
- grande variedade e complexidade da forma das partículas;
- enorme quantidade de programas disponíveis para a avaliação dos dados;
- alta quantidade de partículas na amostra necessária para obter resultados estatísticos confiáveis.

Em seu trabalho, Saad, *et.al.*, (2011) sugere uma metodologia para caracterização de pós que pode ser aplicada em diversas áreas e, principalmente, a partículas anisotrópicas, de forma irregular, como é o caso da ardósia. A descrição das partículas tem sido feita pela análise da sua forma tridimensional através da projeção em uma superfície planar. Os fatores de forma foram definidos por comparação com formas referenciais conforme a Figura 4.3.

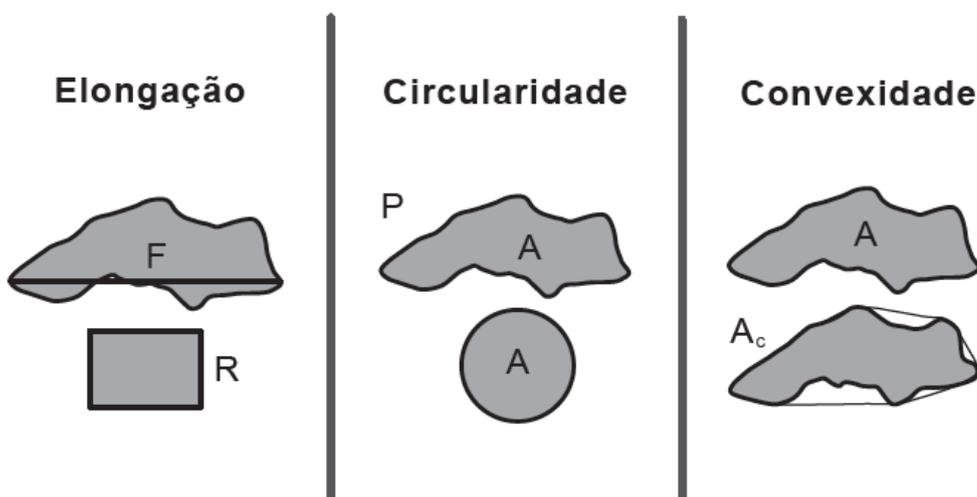


Figura 4.3: Definição dos fatores de forma: alongação, circularidade e convexidade (Saad, 2011 - adaptado).

A razão de aspecto (a proporção de comprimento para largura) é habitualmente usada para descrever a forma de partícula. Ela facilmente diferencia partículas com simetria regular, tais como esferas ou cubos com razão de aspecto próximo de um, de tipos irregulares, como agulha

ou ovoide. Outros parâmetros que descrevem a forma incluem alongamento e circularidade (Levoguer, 2012).

O esboço da forma de partícula também fornece informações sobre propriedades, como a rugosidade da superfície. A partir da definição do perímetro convexo, que pode ser entendido como o comprimento delineado por um elástico imaginário esticado em torno da imagem da partícula (Figura 4.4), pode-se inferir duas características de contorno de forma: convexidade (perímetro convexo da partícula/perímetro real) e solidez.

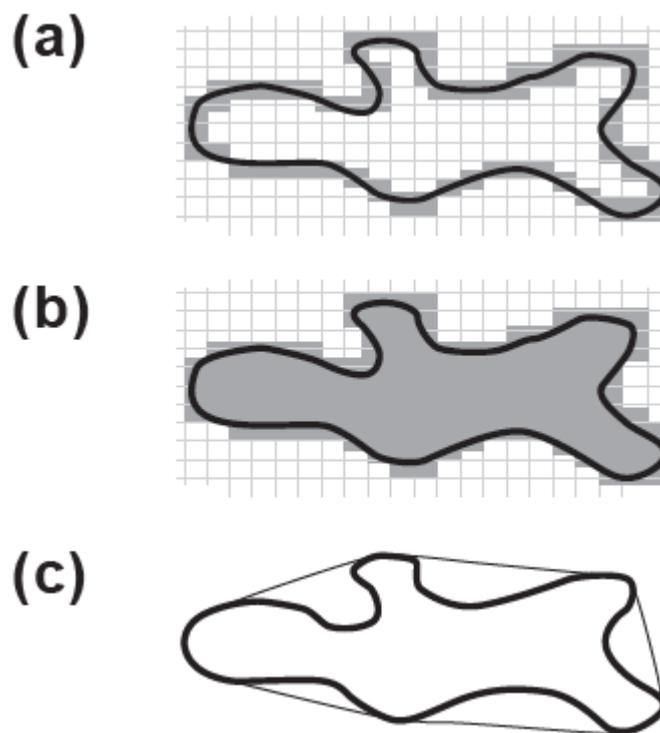


Figura 4.4: Conceitos de perímetro, área e perímetro convexo (a) perímetro, (b) área, (c) perímetro convexo (Ulusoy and Kursun, 2011).

A convexidade está relacionada a rugosidade da superfície podendo ser calculada pela relação entre a área real da partícula (A) e a área do perímetro convexo da partícula que inclui as menores bordas convexas na superfície (A_c) (Equação 4.1). Partículas com contornos muito lisos e regulares têm valores de convexidade e solidez próximos de um, enquanto que as partículas com contornos irregulares e aglomerados de partículas tendem a apresentar valores mais baixos.

$$\text{convexidade} = \frac{A}{A_c} \quad (4.1)$$

Uma das maneiras de se obter informações sobre a forma e contorno das partículas é através da circularidade que é definida como a relação entre o atual perímetro da partícula (P) e o perímetro do círculo com a mesma área (A) (eq.3.2). A circularidade quantifica o quanto uma partícula está próxima da esfera perfeita. Alguns cuidados são necessários na interpretação dos dados de circularidade, uma vez que não é possível diferenciar entre as mudanças na rugosidade da superfície e forma física.

$$\text{circularidade} = \frac{P}{2\sqrt{\pi A}} \quad (4.2)$$

A alongação (eq.4.3) é definida como a unidade subtraída da razão entre a largura (L) e o comprimento (C) da partícula. Partículas esféricas e/ou regulares tem alongação próximas de zero e quanto mais alongada, mais próximo de um será o valor.

$$\text{alongação} = 1 - \frac{L}{C} \quad (4.3)$$

Os parâmetros de forma descritos fornecem ferramentas que permitem identificar e quantificar variações de partículas que proporcionam informações sobre seu comportamento em suspensões cerâmicas. Cada parâmetro é, geralmente, normalizado entre 0 e 1 para facilitar comparações rápidas. Qualitativamente a análise morfológica permite descrições da forma utilizando-se termos comuns como “irregulares”, “rugosas”, “lisa”, “esféricas”, “agulhas”, “pontiagudas” entre outros que podem, através dos programas computacionais de análise de imagens, serem quantificadas.

A alongação é uma propriedade da partícula insensível às rugosidades da superfície, assim como a circularidade (Tabela IV.1). Já os valores de circularidade são influenciados tanto pela forma das partículas como pela rugosidade superficial.

Tabela IV.1: Comparação entre valores das propriedades morfológicas de algumas partículas (Levoguer, 2012).

						
Circularidade: é a medida de quão próximo a partícula está do formato esférico. É sensível tanto a forma quanto a rugosidade.	1	0,47	0,89	0,52	0,47	0,21
Convexidade: é a medida da rugosidade da superfície. É sensível a mudanças na irregularidade na superfície, mas não na forma.	1	1	1	1	0,70	0,73
Elongação: não é afetada pela irregularidade superficial. Uma elipse regular tem o mesmo valor que uma elipse pontiaguda com razão de aspecto similar.	0	0,82	0	0,79	0,24	0,83

Sistemas de análise automática de imagem, como o G3 Malvern Morphologi são configurados para capturar e gravar imagens de milhões de partículas individuais a partir da amostra. O *software* de análise desse instrumento pode calcular um conjunto de propriedades morfológicas para cada partícula. Estes parâmetros morfológicos, em combinação com as imagens obtidas, podem ser utilizados na identificação e quantificação das partículas e também de aglomerados.

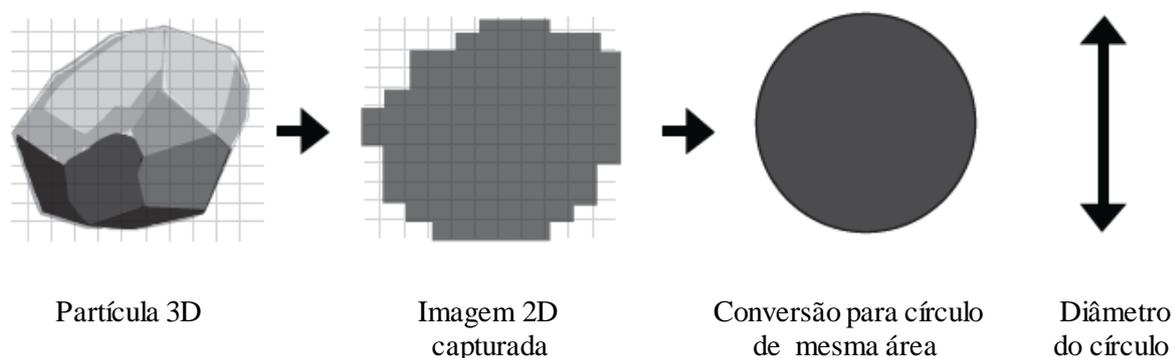


Figura 4.5: Princípio de funcionamento do G3 Malvern Morphologi (Malvern, 2015).

O equipamento G3 Morphologi mede o tamanho e forma das partículas, pela técnica de análise de imagem estática. Existem três etapas essenciais no processo de avaliação:

- A preparação da amostra e dispersão: esta etapa é fundamental para a obtenção de bons resultados e conseguir evitar a presença de aglomerados. Através de um dispersor de pó seco integrado ao equipamento a amostra é dispersa instantaneamente por um pulso de ar (ou nitrogênio) comprimido. Um preciso controle da pressão de dispersão, do tempo de injeção e do tempo de sedimentação evita que partículas se choquem, evitando fraturas;
- A captura de imagem: o instrumento captura a imagem de partículas individuais através do escaneamento da amostra utilizando um microscópio ótico sempre mantendo as partículas em foco com luzes que podem iluminar as partículas por cima e por baixo;
- A análise dos dados: o instrumento mede uma gama de propriedades morfológicas para cada partícula além de gravar imagens de todas elas. Através de avançadas opções de análise gráficas e de dados no *software*, a extração dos dados relevantes da análise é garantida de forma simplificada.

4.1.2. Distribuição de tamanho de partículas por difração a laser

Na técnica de difração de laser um feixe de luz passa através do sistema particulado disperso para medir o tamanho das partículas.

A Figura 4.6 ilustra os principais componentes da técnica. A fonte de luz é proveniente do feixe de laser He-Ne com comprimento de onda 633nm. A chave para a qualidade da análise de tamanho de partículas é a dispersão da amostra na célula de fluxo. Antes da análise, a célula de dispersão é limpa, preenchida com água deionizada e agitada para permitir que o equilíbrio térmico seja atingido. O instrumento alinha automaticamente o sistema para que o caminho de feixe de laser incidente atinja a matriz óptica. Pela comparação da intensidade do sinal emitido sem a amostra presente com a intensidade do sinal com amostra, o ofuscamento do feixe de laser pode ser calculado indicando a concentração de material na célula de dispersão. Uma concentração elevada resulta em múltiplos espalhamentos e a intensidade do sinal é inadequado para registrar as medidas nos detectores.

A radiação eletromagnética do laser ilumina continuamente a célula de dispersão por onde passa o fluxo constante de suspensão diluída contendo a amostra. O feixe de luz é então focalizado em um detector foto sensível de silício. O princípio básico da técnica é a medida da variação do ângulo quando o feixe de luz passa através do sistema de partículas disperso. Pequenas

partículas difratam a luz em ângulos maiores e partículas grandes em ângulos menores. O sistema usa as teorias de Mie e de Fraunhofer para calcular a distribuição do tamanho de partículas assumindo o modelo de partículas com volume esférico (RAWLE, 2014). Comparando as duas teorias, Fraunhofer não faz, em suas equações, referência às propriedades ópticas das partículas sendo melhor utilizada para avaliar partículas com tamanhos maiores e com maiores índices de refração quando comparado com o índice médio da dispersão. Mie utiliza equações onde as propriedades ópticas tem grande influência nos resultados permitindo detecção de tamanhos de partículas menores.

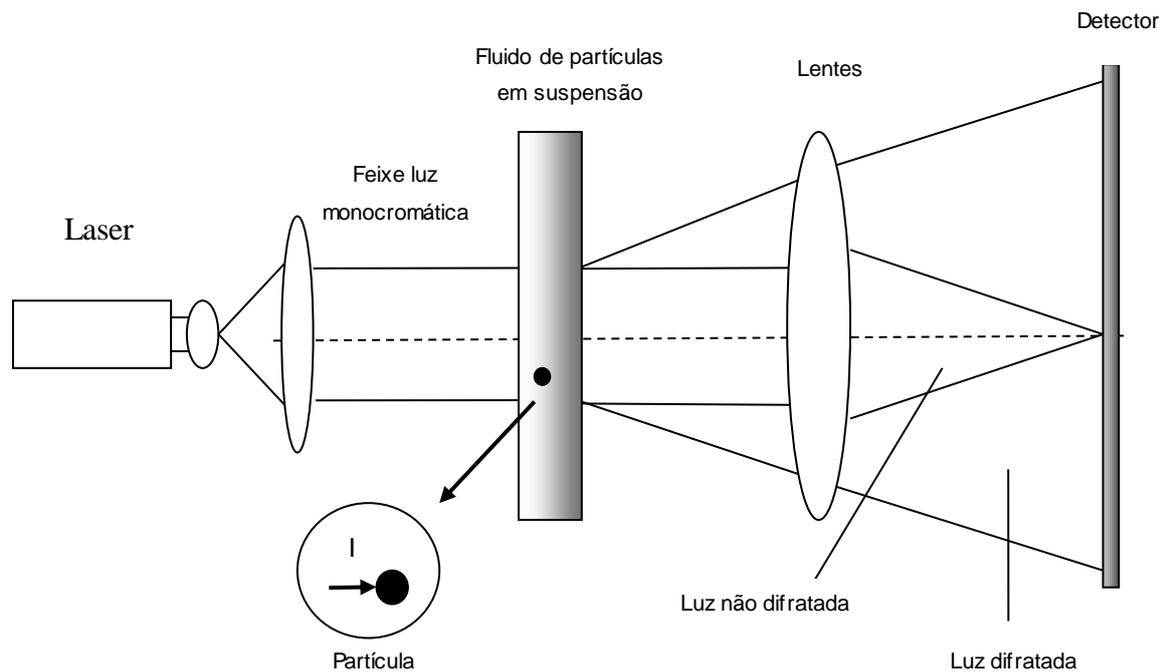


Figura 4.6: Representação esquemática dos componentes de um analisador de partículas por difração a laser (Skoog e Leary, 2003).

Existem condições fundamentais a serem consideradas quando se utiliza essa técnica. A distribuição de partículas resultante é derivada de resultados baseados em volume, sendo esses volumes calculados a partir de esferas perfeitas. Por exemplo, se 10% da distribuição apresenta partículas entre 6-7 μm , isso significa que 10% do volume total de partículas na distribuição com esse tamanho equivale a um volume médio aproximado de $1000\mu\text{m}^3$, que representaria uma partícula de formato acicular de tamanho aproximado de $6 \times 7 \times 24\mu\text{m}$. Se compararmos uma partícula não esférica de dimensões $50 \times 25 \times 10$, com volume de $12500\mu\text{m}^3$ isso seria equivalente a uma esfera de diâmetro de $17\mu\text{m}$.

A distribuição do tamanho de partículas dependerá do modelo óptico utilizado. O índice de refração (IR) utilizado é vital para a adequada caracterização das partículas. No caso de partículas sem índice de refração conhecido, as propriedades ópticas podem ser procedentes de um artifício prático. São utilizados valores de entrada de IR e os resultados práticos obtidos são comparados com o padrão de dispersão resultante até que um bom ajuste seja obtido.

A Figura 4.7 mostra como o índice de refração pode alterar o resultado de uma distribuição granulométrica e a Figura 4.8 a aplicação prática para avaliar os dados.

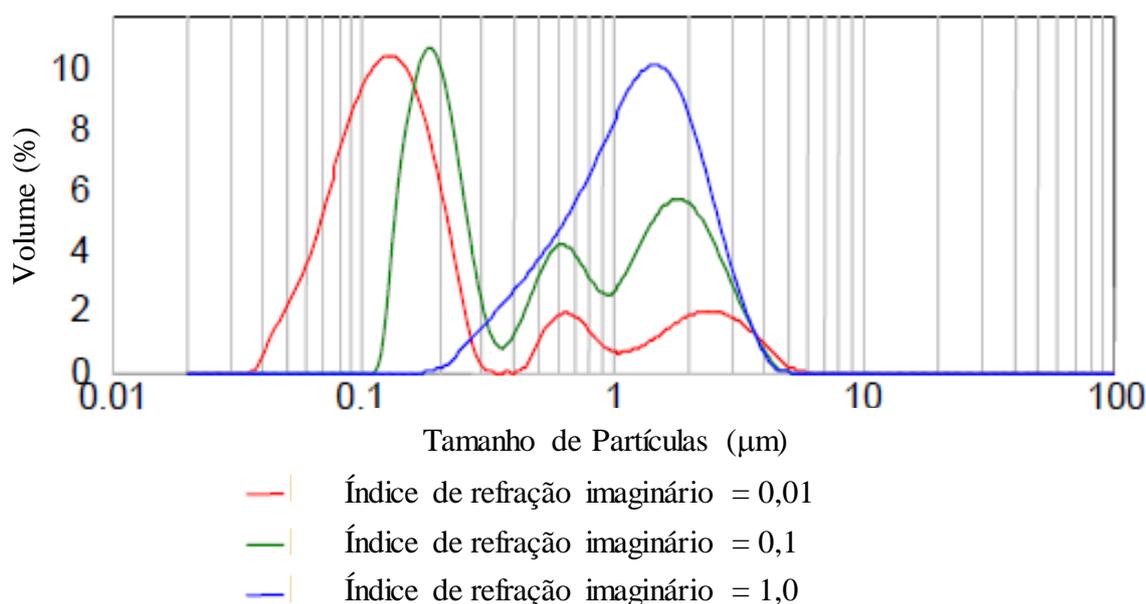


Figura 4.7: Distribuição de tamanho de partículas para diferentes índices de refração imaginários utilizados (Escubed, s.d.)

Com o ajuste dos valores do IR pode-se comparar os dados até que os valores, teórico e prático, sejam congruentes. Claramente nota-se que a aproximação do padrão com o valor de 1,0, portanto, a melhor distribuição de tamanho é aquela representada em cor azul na Figura 4.7.

Cada técnica de análise possui suas vantagens e limitações que devem ser consideradas. As técnicas de contagem por análise de imagem não são adequadas para avaliação da análise de distribuições que consideram a massa, pois, duas partículas, sendo uma alongada e uma esférica, podem apresentar a mesma massa e tamanhos diferentes. Já para as distribuições relacionadas à forma esse tipo de análise é extremamente aplicável inclusive para identificação

de contaminantes na amostra. Em contraste, a técnica de espalhamento de luz apresenta resultados construídos a partir das imagens individuais das partículas relacionadas ao seu tamanho sendo extremamente sensível a aplicação de partículas maiores.

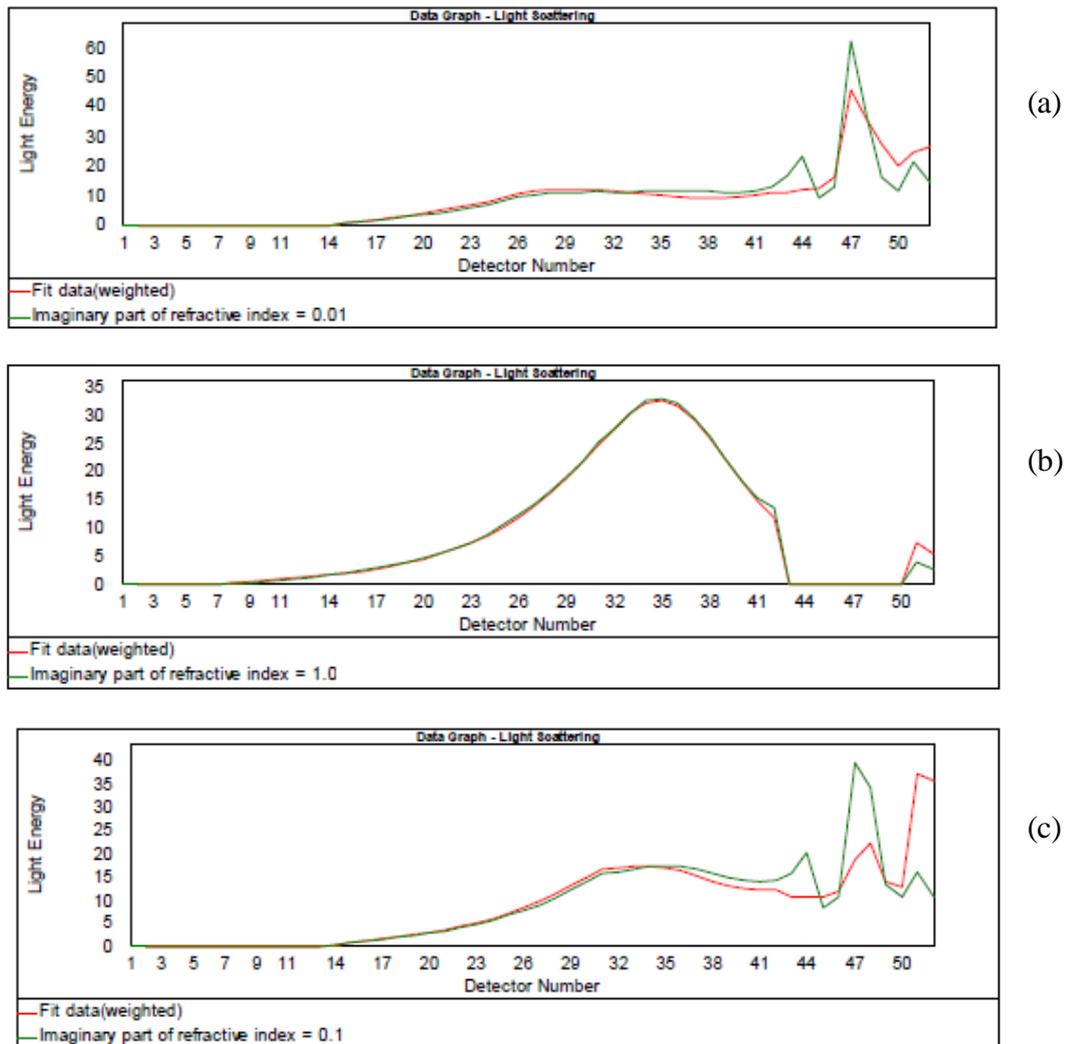


Figura 4.8: Componente imaginário do Índice de Refração (a) 0,01; (b) 0,1; (c) 1,0 (Escubed, s.d.).

Hoje, existe uma ampla gama de ferramentas de caracterização de partículas à disposição dos pesquisadores, que inclui uma série de tecnologias diferentes para medir o tamanho e a forma das partículas. A seleção da melhor técnica deve-se basear nos dados que cada uma gera, assim como uma compreensão dos aspectos práticos da sua aplicação (Levoguer, 2012).

4.1.3. Densidade

Na sua forma mais simples, a densidade de um sólido é a razão entre sua massa e seu volume. No caso de sólidos porosos pode-se definir três tipos de densidade: a densidade verdadeira, a aparente e a volumétrica. A densidade verdadeira envolve apenas o volume real do sólido sem poros. A densidade aparente envolve o volume do sólido mais o volume dos poros fechados (volume aparente) e pode ser determinada através da picnometria de líquido, utilizando líquidos com alta molhabilidade que possam penetrar os poros abertos do material.

A densidade volumétrica é definida como sendo a razão entre a massa da amostra e o volume total, incluindo todos os poros, defeitos e fases. A técnica mais simples para medida da densidade volumétrica consiste no “método geométrico” onde divide-se o peso da amostra pelo volume calculado através das dimensões do corpo, o que é válido apenas para as amostras de formas geométricas simples.

O picnômetro de hélio realiza medidas de volume de esqueletos de materiais pulverizados (para garantir a ausência de poros fechados) pela inserção do gás (hélio) em uma câmara de amostra. O gás hélio por apresentar átomo de pequeno tamanho, penetra nos menores poros e superfícies irregulares, o volume obtido permite computar o valor final teórico da densidade do sólido, já que a massa da amostra é conhecida e a densidade é calculada pela razão entre essa massa e o volume.

A densidade volumétrica de formas complexas é avaliada usando o princípio de Arquimedes, onde a diferença no peso da amostra no ar, comparado ao peso da amostra suspensa em água permite o cálculo de seu volume (Richerson, 1992). Pode ser também avaliada através da picnometria de mercúrio, já que o mercúrio tem baixa molhabilidade, o que impede sua penetração nos poros abertos.

4.1.4. Área Superficial

A área superficial por unidade de massa do material (área superficial específica) está relacionada com várias de suas características geométricas e cinéticas, sendo de fundamental importância no controle da interação química entre os sólidos e gases ou líquidos (Reed, 1988).

O método de adsorção física de gases permite determinar a área superficial específica. Mede-se a quantidade de gás adsorvido em um meio poroso, em função da pressão relativa desse gás para uma determinada temperatura (Reed, 1988). Geralmente utiliza-se o gás nitrogênio cuja molécula é muito pequena permitindo que este envolva toda as irregularidades na superfície da partícula e entre nos poros abertos (Doremus, 1973).

Pode-se utilizar o método BET de um único ponto para o cálculo da área superficial. É um método simplificado que usa somente um ponto sobre a isoterma de adsorção na região linear do gráfico (Lowell e Shields, 1984). Ao utilizar desse artifício, para minimização de erros, deve-se utilizar maiores pressões relativas para escolha do ponto dentro da região linear do gráfico.

4.1.5. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

O princípio da microscopia eletrônica de varredura consiste na emissão de um feixe de elétrons por um filamento de tungstênio, que, antes de incidir sobre a amostra, é concentrado, controlado e reduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas, conforme a Figura 4.9.

Cada componente do MEV tem uma função específica o que permite a obtenção das análises. O canhão de elétrons é responsável pela emissão do feixe primário que atingirá a superfície da amostra. O anodo permite atrair e acelerar os elétrons para baixo e para que não ocorra a divergência do feixe de elétrons as lentes eletromagnéticas e bobinas convergem esse feixe na direção da amostra. O movimento dos elétrons é afetado por campos elétricos e magnéticos. O feixe de elétrons é controlado pelos campos elétricos enquanto as lentes convergentes são controladas pelos campos magnéticos gerados pela corrente elétrica que passa pelas bobinas de cobre, as bobinas eletromagnéticas.

A interação do feixe de elétrons com a amostra irá promover uma série de emissões de sinais na forma de elétrons (secundários, retroespalhados, absorvidos, transmitidos, difratados, etc.) e de fótons (fotoluminescentes e raios X), os quais são captados por detectores apropriados, sendo amplificados e processados num sistema analisador específico para cada tipo de sinal (Dunlap e Adaskaveg, 1997).

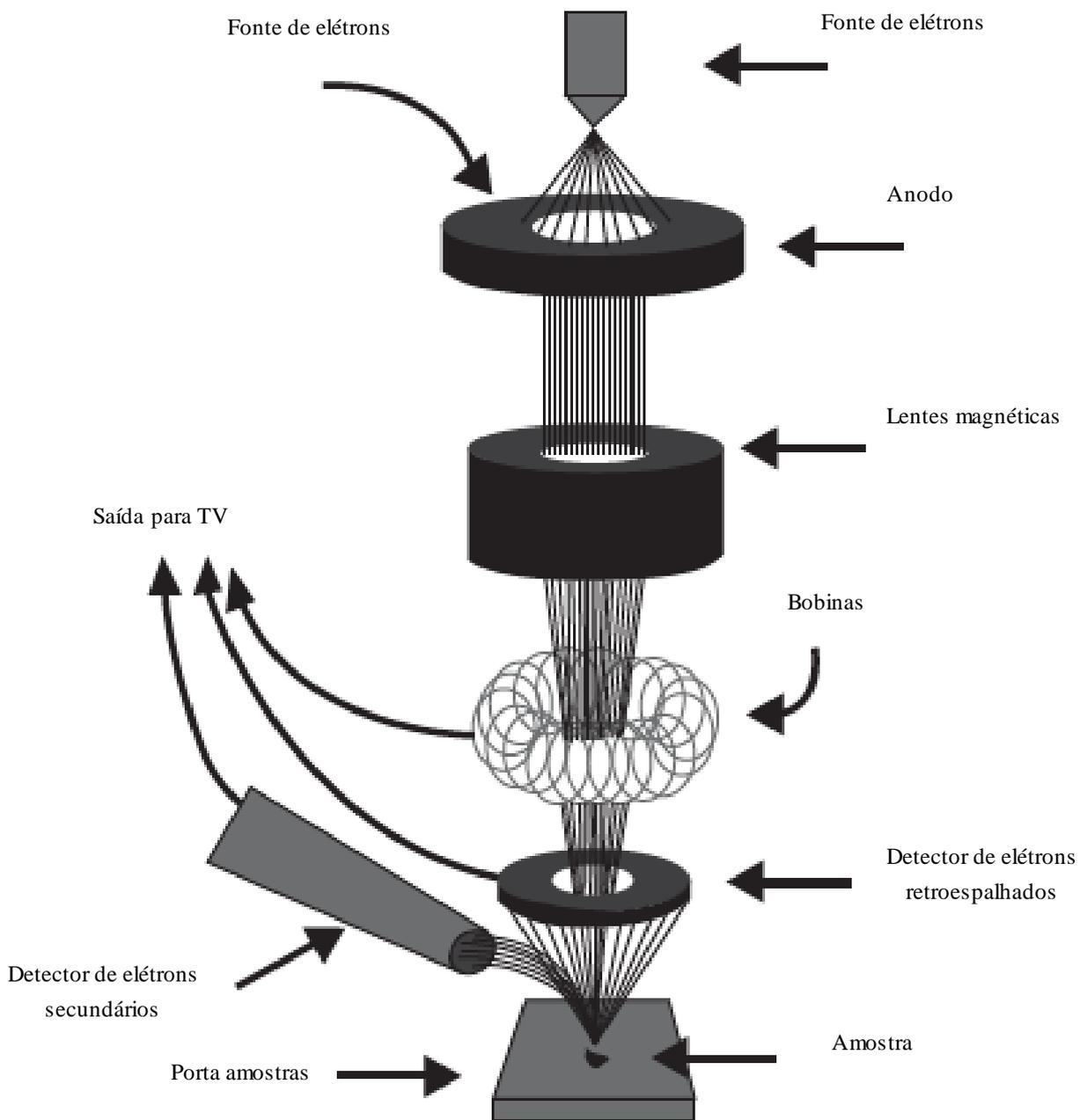


Figura 4.9: Diagrama esquemático mostrando os constituintes básicos de um microscópio eletrônico de varredura e a trajetória do feixe de elétrons.

Os elétrons que interagem com a amostra formarão uma nova trajetória conhecida como espalhamento que poderá ser de elétrons retroespalhados para o caso de interações elásticas e elétrons secundários para interações inelásticas. No último caso, os elétrons secundários são oriundos do salto de novos elétrons de orbitais atômicos em seus níveis devido a transferência de energia entre o feixe primário e a amostra.

Uma vez que se originam próximo à superfície da amostra, os elétrons secundários, são de grande utilidade na obtenção de informações topográficas, possibilitando a formação de imagens tridimensionais e a visualização de detalhes da microestrutura de poros e de interstícios entre as partículas. Os elétrons retroespalhados permitem obter, além de imagens topográficas, informações sobre a composição química através do controle da tonalidade (Stevens, 2009).

Quando os elétrons são excitados e deixam suas orbitas específicas eles liberam radiação na forma de raios X que podem ser detectados no MEV. Ao atingir a amostra o feixe de elétrons primários leva à formação dos elétrons secundários que, ao deixarem seus orbitais vazios, estimulam elétrons de orbitas mais internas e energéticas a substituí-los. A diferença de energia entre os dois orbitais é liberada na forma de raios X. Como o número de saltos sempre aumenta, os raios X não terão energia suficiente para serem ditos provenientes do feixe de origem. Esses raios X retroespalhados são emitidos pela amostra, característico dos elementos químicos e são usados em análises elementares como energia dispersiva (EDX). A Figura 4.10 ilustra esquematicamente a transição dos elétrons no átomo que leva à emissão dos raios X.

Um dos problemas impostos pela observação ao microscópio eletrônico de varredura é a preparação dos pós e materiais cerâmicos para observação já que esses materiais apresentam baixas condutividades térmica e elétrica. A solução é o revestimento desses materiais com uma fina película de metal, a fim de se evitar a geração de cargas eletrostáticas que interfeririam na qualidade da imagem. A metalização (deposição de uma fina camada de metal com espessuras da ordem de nanômetros) na superfície da amostra é obtida por evaporação à vácuo, à alta tensão, utilizando-se metais como platina e ouro. Utiliza-se também o carbono por apresentar uma baixa capacidade de absorção de raios X e baixo custo.

4.1.6. Difração de Raios X

Raios X são radiações eletromagnéticas de curto comprimento de onda produzidas pela desaceleração de elétrons de alta energia ou pela transição eletrônica envolvendo elétrons nos orbitais internos dos átomos. A faixa de comprimento de onda coberta pelos raios X varia de aproximadamente 10^{-5} a 100 angstroms aproximadamente, porém a espectroscopia convencional de raios X confina-se à região de 0,1 a 25 angstroms (Skoog e Leary, 1992).

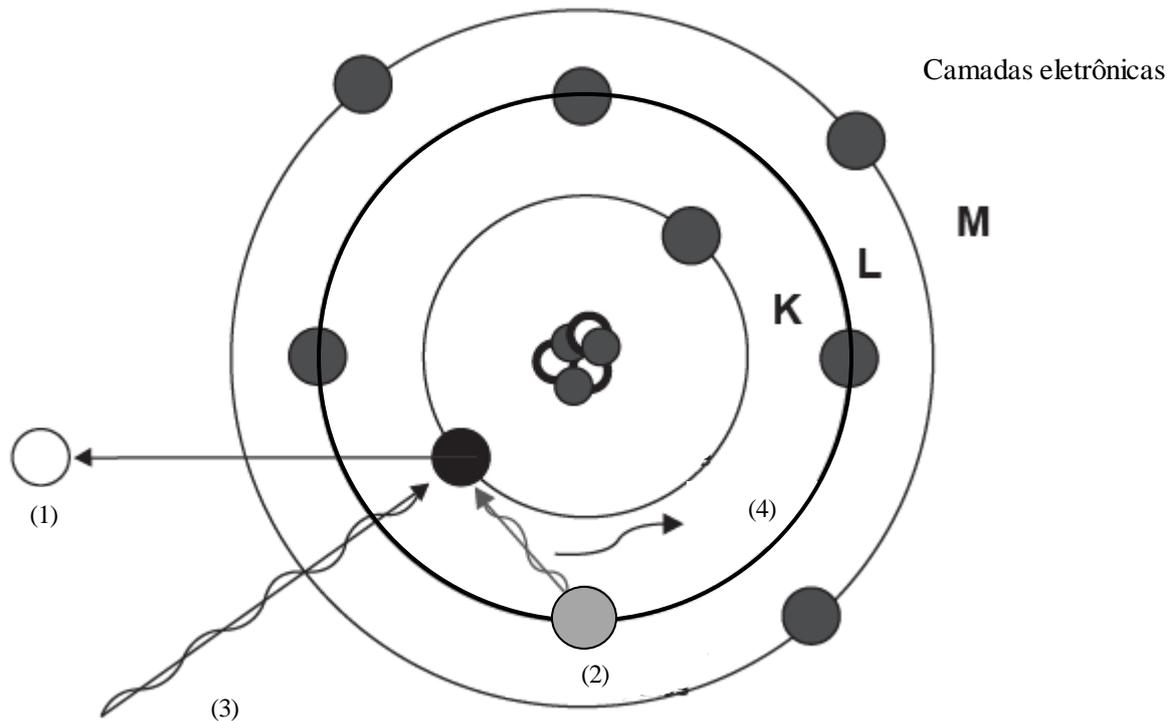


Figura 4.10: Ilustração representando a transição dos elétrons dentro do átomo para produzir os raios X. (1) Elétron ejetado; (2) Elétron migrando órbitas superiores; (3) Elétron incidente de elevada energia; (4) Emissão de raios-X (Shimadzu, s.d.).

A Figura 4.11 ilustra o que ocorre quando um feixe de raios X atinge a superfície de um cristal com um ângulo θ . Uma porção do feixe é retroespalhada pela camada de átomos da superfície e a porção não espalhada penetra em direção à segunda camada de átomos onde, novamente, uma fração é retroespalhada, e a restante passa para atingir a terceira camada. O efeito cumulativo deste retroespalhamento a partir de centros regularmente espaçados constitui a difração do feixe.

Em 1912, W. L. Bragg estudou a difração de raios X por cristais e propôs a Equação abaixo, conhecida como Lei de Bragg para condições onde ocorre interferência construtiva dentro dos cristais:

$$n\lambda = 2d.\text{sen}\theta \quad (\text{Lei de Bragg}) \quad (4.4)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios X, θ é o ângulo de espalhamento e d é o espaçamento interplanar entre os planos da estrutura cristalina.

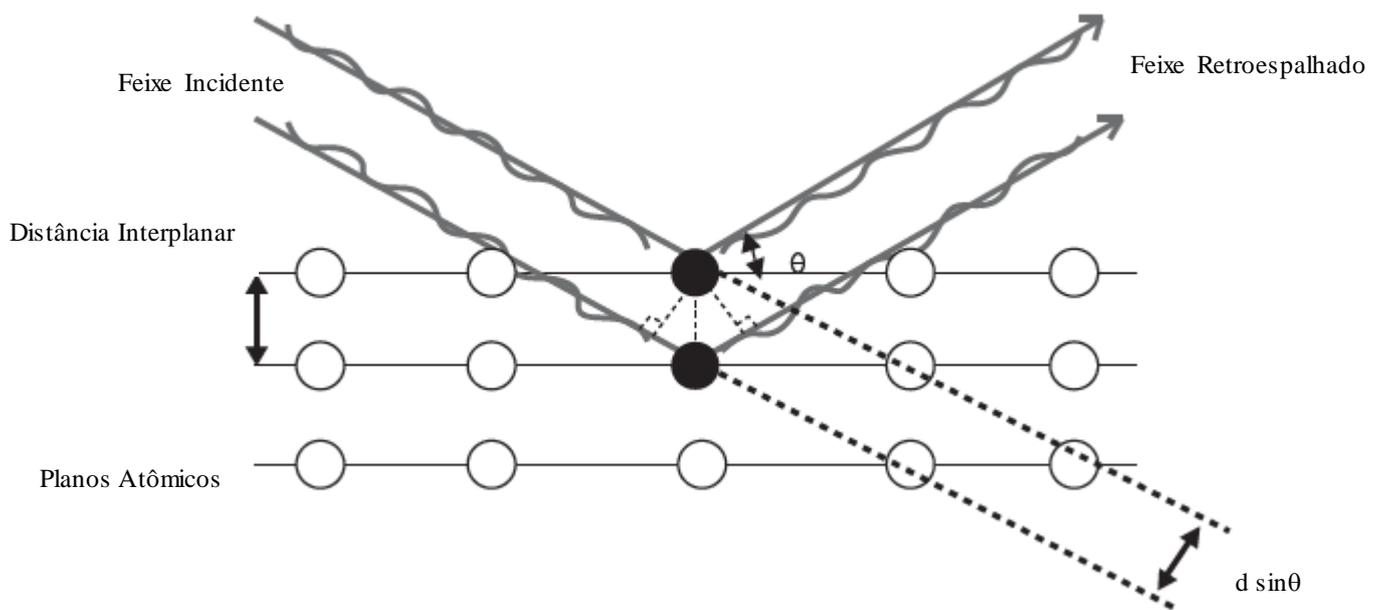


Figura 4.11: Diagrama ilustrativo da difração de raios X em um cristal de acordo com a Lei de Bragg (Skoog e Leary, 1992).

4.1.7. Análises Térmicas

São um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação são medidos como uma função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de aquecimento. Podem englobar diferentes análises, entre elas, análise termogravimétrica, calorimétrica diferencial e térmica diferencial.

Análise Termogravimétrica (TGA)

Em uma TGA, a amostra de um material é suspensa numa balança e seu peso é monitorado durante um aquecimento ou resfriamento controlados, ou sob condições isotérmicas. A balança utilizada, é denominada termobalança e fornece as curvas de variação de peso, em função do tempo ou da temperatura, obtidas de modo contínuo, sendo composta por três partes fundamentais: (1) a balança propriamente dita, para as pesagens; (2) o forno, que contém a substância para aquecer e (3) o registrador (Reed, 1988).

A interpretação dos resultados é feita através da análise da curva formada pelos pontos representando a variação de massa em função da temperatura (ou do tempo) correspondente e

pela observação dos patamares e depressões apresentados, que são comparados a valores obtidos por substâncias puras.

Análise Térmica Diferencial (DTA)

Na análise térmica diferencial, ou DTA, são estabelecidas as diferenças de temperatura entre uma amostra de pó e um pó de referência inerte, quando ambos estão submetidos a idênticos regimes de aquecimento e resfriamento. Estes efeitos fornecem informações a respeito das reações exotérmicas e endotérmicas ocorridas no material analisado (LUZ, *et. al.*, 1995).

O pó de referência deve ser quimicamente e fisicamente inalterável, no intervalo de temperatura estudada. Quando aquecidas igualmente, a amostra e o pó de referência apresentam comportamentos diferentes. A diferença de temperatura é medida normalmente por dois termopares. É importante que o aumento ou decréscimo de temperatura se desenvolva sem variações bruscas e que o resfriamento se efetue à mesma velocidade, se possível programada, para seguir a reversibilidade ou não dos picos, o que poderá ser útil para a interpretação dos resultados. As reações exotérmicas observáveis em DTA são normalmente atribuídas aos processos de cristalização, adsorção, oxidação por um gás, decomposição e reação óxido – redução. As reações endotérmicas geralmente envolvem fusão, vaporização, sublimação, dessorção, absorção, transição cristalina, desidratação, decomposição e reação óxido – redução (Tolentino, 1998).

Calorimetria Exploratória Diferencial

A calorimetria diferencial por varredura é uma técnica térmica na qual diferenças no fluxo de calor entre a substância e a referência são medidas como função da temperatura da amostra, enquanto as duas são submetidas a um programa controlado de aquecimento ou resfriamento. A diferença básica entre a calorimetria diferencial de varredura e a análise térmica diferencial é que a primeira é um método calorimétrico no qual são medidas diferenças em energia. Em contrapartida, na análise térmica diferencial são registradas diferenças em temperatura (Skoog e Leary, 1992).

4.2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os resíduos de ardósia foram cedidos pela Micapel Slate, empresa brasileira do segmento de rochas ornamentais e de revestimento. As amostras foram coletadas de forma sistemática, sendo as aparas provenientes das atividades de lavra e nas serrarias da Empresa, dispostas em pilhas de estocagem. A lama coletada foi proveniente das etapas do beneficiamento da ardósia da mesma mina. Visando uma maior representatividade das amostras coletadas, as mesmas foram retiradas sempre de um mesmo jazimento, mais especificamente do zoneamento cromático cinza, localizado em Pompéu, Minas Gerais, Brasil (Figura 4.12).

O pó de ardósia foi previamente tratado para retirada de impurezas, lascas e pedaços maiores de rocha. As etapas dessa preparação foram:

- Peneiramento a seco em peneira de 2mm,
- Preparação de uma suspensão do pó em água;
- Peneiramento a úmido na peneira de 400#,
- Decantação durante 24 horas,
- Sifonamento e,
- Secagem em estufa (100°C, durante 24 horas).

As lascas coletadas foram moídas em moinho de bolas e classificadas de acordo com as etapas acima para comparação das propriedades da rocha moída e da lama.

4.2.1. Morfologia e análise elementar das partículas

As amostras foram caracterizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), LEO/Zeiss 1530 (LEO Elektronmikroskope GmbH, Germany) acoplado a um detector de energia dispersiva (EDX) que permite análise pontual e mapeamento da amostra para identificação dos elementos químicos presentes. As partículas de ardósia foram suspensas em água e algumas gotas da suspensão foram adicionadas ao porta amostras do MEV que foi seco em estufa em temperatura aproximada de 60°C durante 24 horas. Em seguida as amostras foram recobertas com platina.

Algumas micrografias foram também obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca SHIMADZU (modelo SSX-550) seguindo o mesmo procedimento acima para a análise.

A morfologia das partículas foi analisada em um automatizador de partículas Morphologi G3, Automatic Particle Characterization System, Malvern Instruments, UK (Figura 4.13). O pó de ardósia foi carregado em uma câmara fechada acoplada ao equipamento e um pulso instantâneo de gás comprimido (nitrogênio) dispersou a amostra diretamente sobre a lâmina do microscópio que analisou a mesma. O pó de ardósia foi analisado por um período de 24 horas ininterruptamente e foram contadas aproximadamente um milhão de partículas. Os parâmetros analisados como circularidade, alongação entre outros, foram normalizados entre 0 e 1 para facilitar a comparação e entendimento.



Figura 4.13: Automatizador de partículas Morphologi G3 (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).

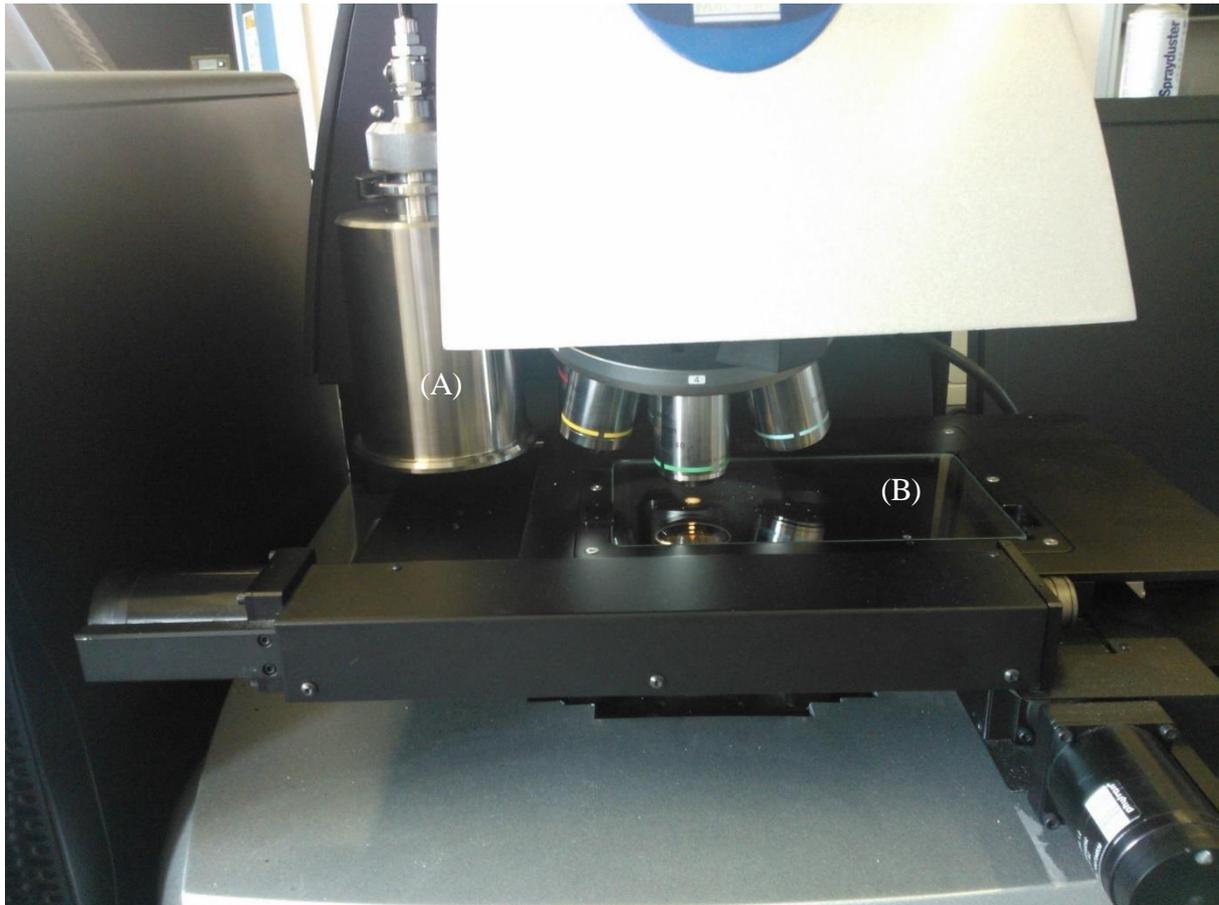


Figura 4.14: Destaque para o dispersor de amostras (A) e lâmina as partículas serão lançadas pelo jato de ar comprimido (B) (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).

4.2.2. Tamanho de partículas

As análises de distribuição de partículas tanto para o pó puro quanto para as suspensões foram medidas usando o Malvern Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd., UK (Figura 4.15). As amostras foram suspensas em água e algumas gotas da suspensão foram adicionadas, sob agitação, à célula para medidas de amostras em meio aquoso (Figura 4.16) controlando os valores corretos de obscurecimento necessários para obtenção de preciso de dados. Cada amostra foi analisada 10 vezes, por 10 segundos, e as médias dessas 10 medições são mostrados no presente trabalho. O índice de refração imaginário utilizado foi de 0,01 e o índice da água 1,33.



Figura 4.15: Analisador do tamanho de partículas, Malvern Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd., UK (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).



Figura 4.16: Destaque para a célula de análise de amostras em sistemas aquosos. (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).

4.2.3. Densidade das partículas

A densidade das partículas de ardósia foi medida usando um picnômetro de hélio Micrometrics Accu-Pyc 1330 helium pycnometer (Micromeritics Instrument Corporation, US). O valor obtido foi a média de três testes realizados com 5 leituras de mudança de pressão em cada.

4.2.4. Estrutura Cristalina

Para avaliação da cristalinidade do pó de ardósia foram realizados testes de difração de raios X em um difratômetro XRD Philips - X-Ray Generator, No. DY 1308, tipo PW 1730/10 com radiação Cu-K α , 40 kV, velocidade do goniômetro de 0.05°/min. Para as análises semi quantitativas foi utilizado o equipamento Shimadzu 7000 nas seguintes condições de operação: radiação Cu-K α 35 kV/ 40 mA, velocidade do goniômetro 0,02° em 2 θ por passo, com tempo de contagem de 5 segundos por passo e coletados de 5° a 80° em 2 θ . As interpretações dos espectros foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF 02 (ICDD, 2013). Para o refinamento foi utilizado o programa General Structure Analysis System (Larson e Von Dreele, 2001) com a interface EXPGUI utilizando a função de perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings, sendo a radiação de fundo ajustada pelo polinômio de Chebyshev. Foram refinados o fator de escala, célula unitária, radiação de fundo, assimetria do perfil, parâmetros da largura total à meia altura, a partir dos parâmetros de alargamento instrumental obtidos com um padrão, posição atômica, deslocamentos atômicos isotrópicos e fatores de ocupação dos cátions.

4.2.5. Análises Térmicas

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento Shimadzu Model TA-50 WSI, em temperaturas variando de 30 até 1000°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min com taxa de fluxo de ar de 100 mL/min.

4.2.6. Análise da área superficial do pó de ardósia

Foi utilizado um aparelho Autosorb-1 da Quantachrome, Nova-2200e, (Figura 4.17). Aproximadamente 100 mg do pó foram tratados a vácuo a uma temperatura de 200°C por 4 horas. A medida da área superficial foi obtida através da técnica de um ponto na curva. O

nitrogênio na forma gasosa foi utilizado como adsorbato e o resfriamento da amostra foi feito em banho de nitrogênio líquido para medidas de adsorção do adsorbato em diferentes pressões parciais na temperatura de ebulição do mesmo.



Figura 4.17: Autosorb-1 da Quantachrome, Nova-2200e. (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Morfologia e análise química elementar do pó de ardósia

As imagens obtidas por MEV (Figuras 4.18, 4.19, 4.20, 4.21, 4.22) mostram uma heterogeneidade na forma e tamanho das partículas. Podem ser visualizadas partículas individuais de tamanhos menores, da ordem de $1\mu\text{m}$, até aglomerados de partículas com

tamanhos próximos de 20 μm . Devido à grande variedade de minerais presentes na ardósia, os formatos identificados apresentam-se tanto prismáticos quanto laminares, com aparência de folhas ou pequenas placas. Os formatos prismáticos podem ser atribuídos a partículas de quartzo principalmente e as folheadas aos silicatos presentes na ardósia. Palhares et. al. (2004), Palhares et. al. (2006), Palhares et. al. (2011), Campos et. al. (2004) em seus trabalhos para produção de peças com resíduos de ardósia identificaram imagens semelhantes para o pó de ardósia.

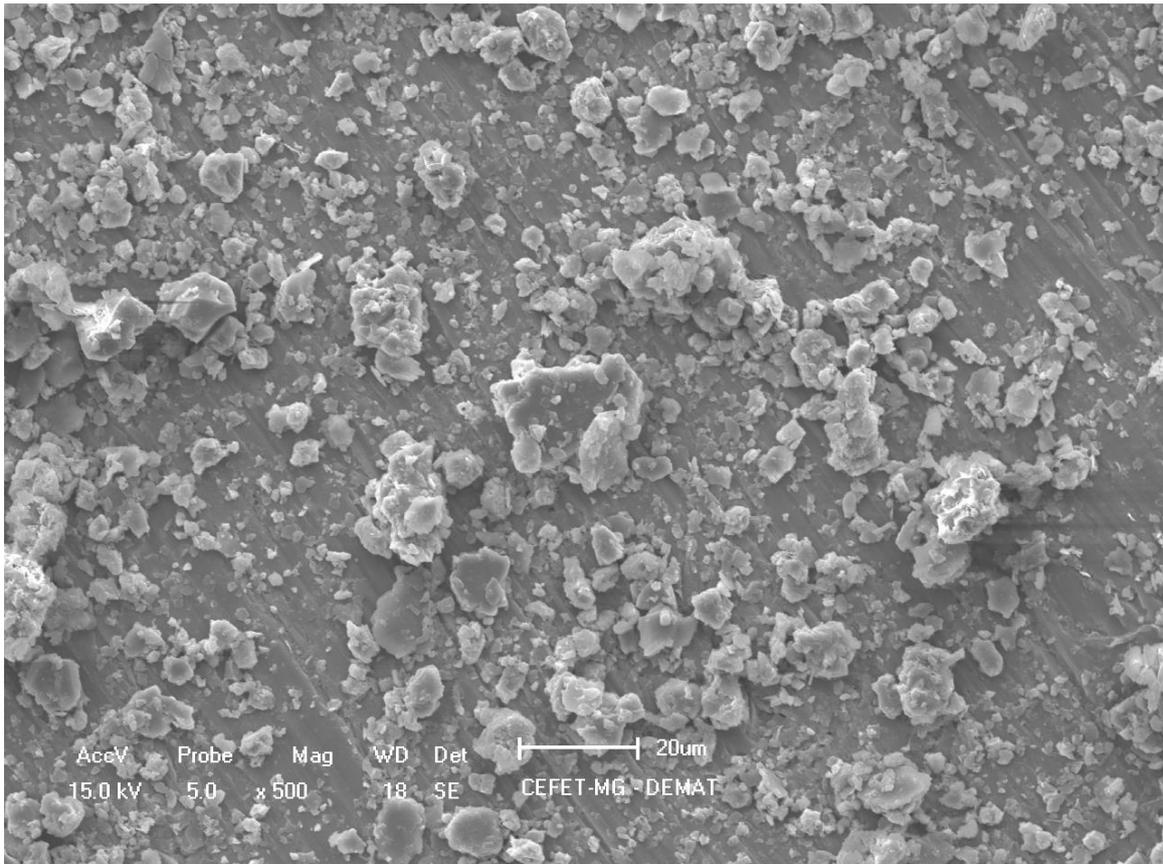


Figura 4.18: Imagem obtida por MEV das partículas do resíduo de ardósia.

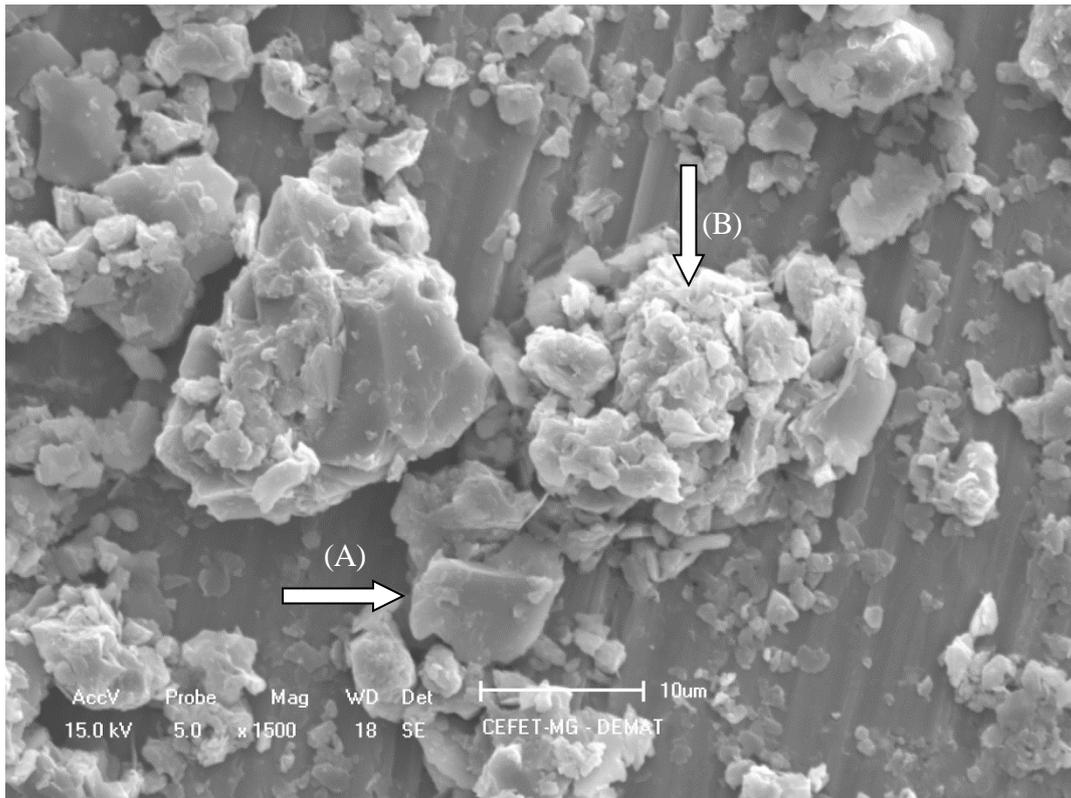


Figura 4.19: Imagem obtida por MEV das partículas do resíduo de ardósia ressaltando partículas prismáticas (A) e folheadas (B).

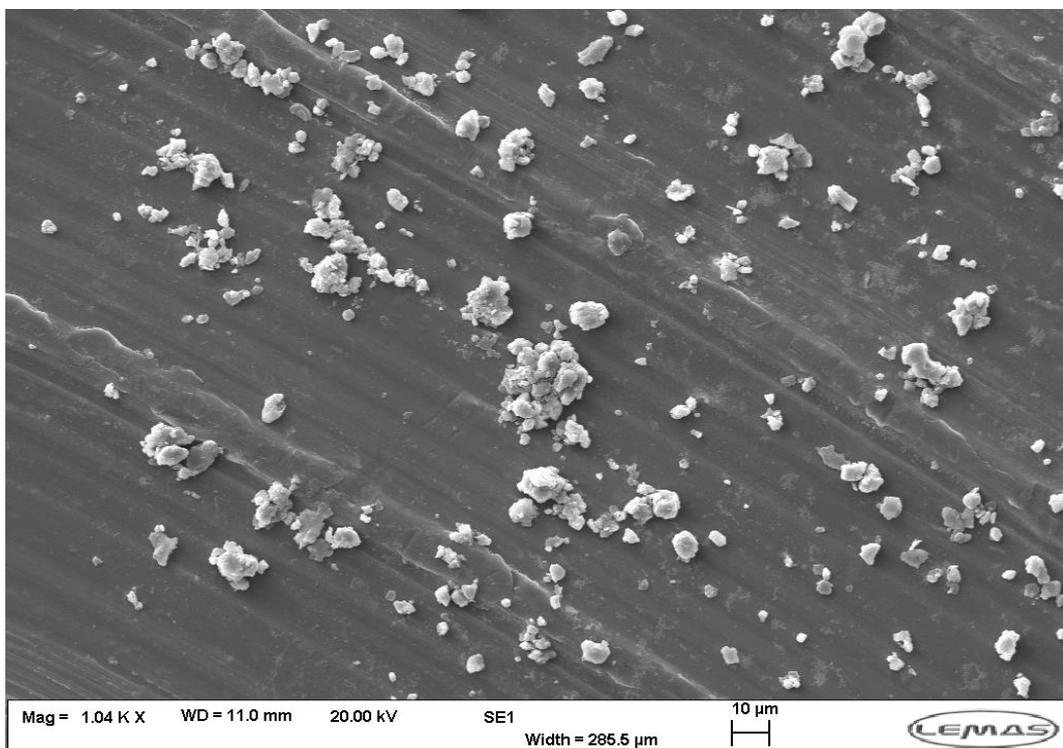


Figura 4.20: Imagem obtida por MEV das partículas do resíduo de ardósia.

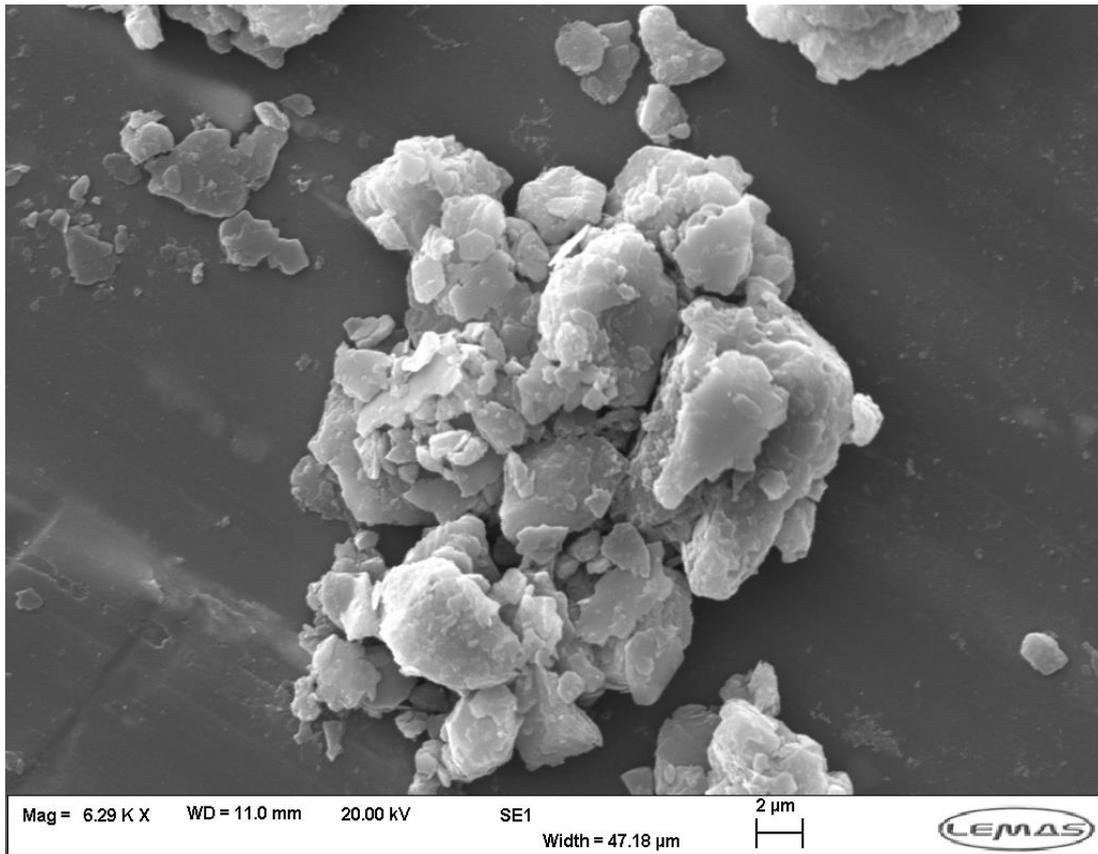


Figura 4.21: Imagem obtida por MEV de um aglomerado de partículas do resíduo de ardósia

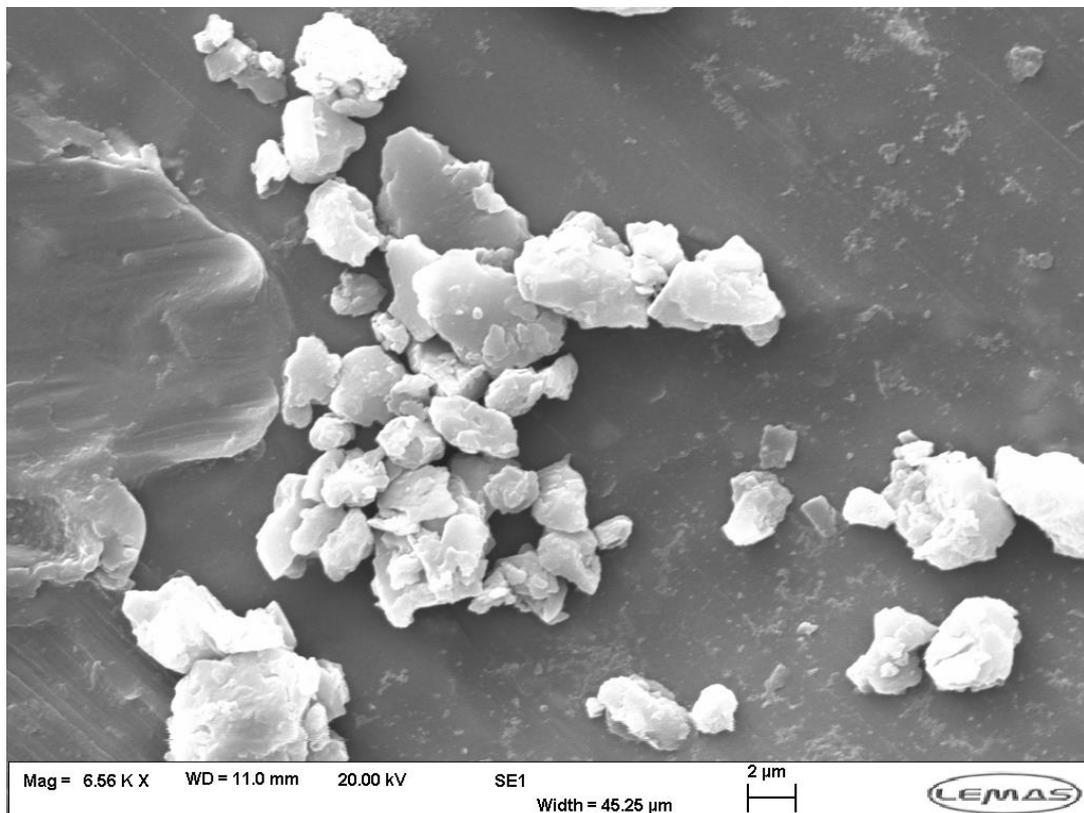


Figura 4.22: Imagem obtida por MEV de um aglomerado de partículas do resíduo de ardósia

O mapeamento de uma região por EDX mostra a distribuição dos elementos na área selecionada (Figura 4.23). Como era de se esperar, pode-se verificar a presença de grandes quantidade de silício e oxigênio, que sugere a presença de sílica (SiO_2), o principal óxido encontrado nas análises químicas.

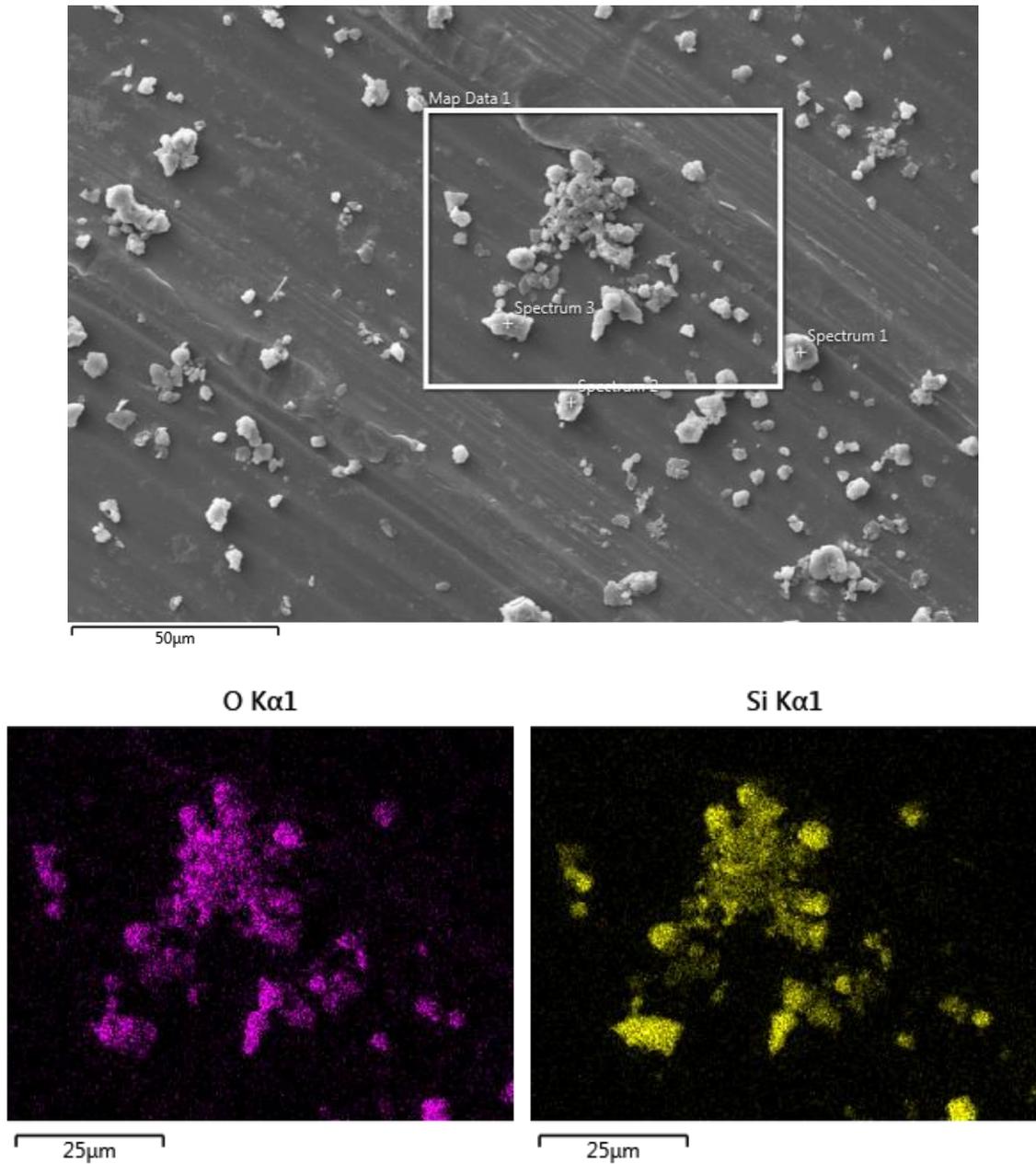


Figura 4.23: Imagem obtida por MEV e EDX mostrando o mapeamento elementar de uma região da amostra do pó de ardósia

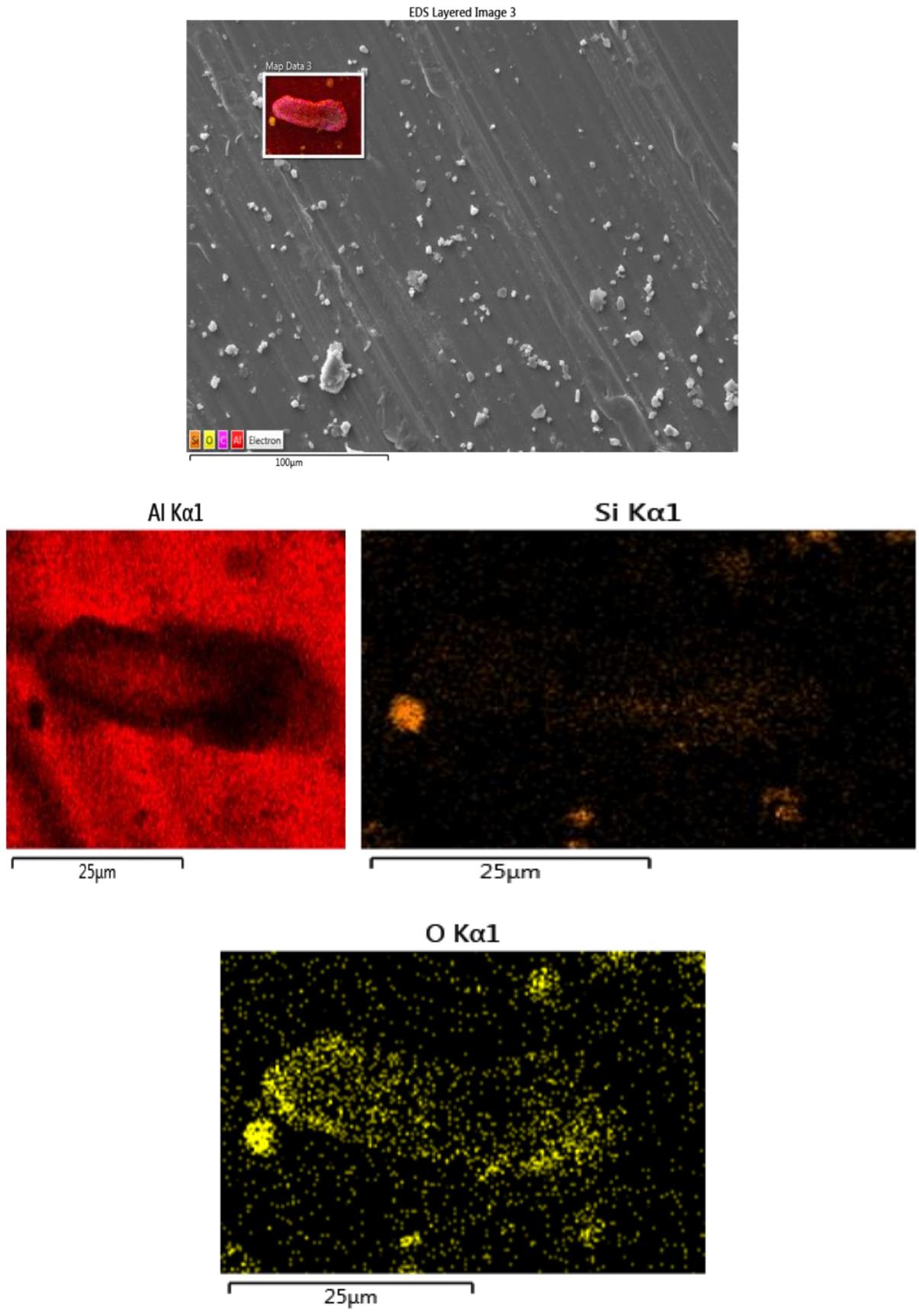


Figura 4.24: Imagem obtida por MEV e EDX mostrando o mapeamento elemental de uma região da amostra do pó de ardósia

A Figura 4.24 mostra uma região da amostra onde foram identificados os elementos alumínio, silício e oxigênio, indicando a presença dos alumino-silicatos na ardósia. É importante salientar que a imagem mostrando a presença de alumínio é rodeada por cor vermelha pois o porta amostras usado na análise era de alumínio.

Os resultados obtidos por EDX estão agrupados na Tabela IV.2, juntamente com a análise química obtida por absorção atômica. A análise química de uma ardósia depende da região onde foi extraída, mas em geral observa-se principalmente os óxidos de silício, alumínio, ferro e outros em menores quantidades. Nas análises obtidas observou-se a presença de grandes quantidades de óxidos de silício e alumínio devido à presença de minerais silico-aluminosos na ardósia. A análise do resíduo e da rocha natural extraída do mesmo local não apresentou diferenças. Apesar das diferentes regiões onde a ardósia tem sido estudada (Brasil, Portugal e Espanha), diversos autores, entre eles, Vieira *et. al.*, (1999), Cambronero *et. al.*, (2005), Ruiz-Pietro *et. al.*, (2007) e Campos, *et.al.*, (2010) têm mostrado resultados semelhantes com porcentagens de óxido de silício variando de 55-61%, óxido de alumínio de 18-24% e óxido de ferro de 7-10%. Os autores têm mostrado que a composição química da ardósia é adequada para a produção de peças via prensagem e de espumas para absorção de diferentes tipos de materiais, porém, segundo Campos, *et.al.*, (2010) as porcentagens de óxidos encontradas têm sido inadequadas para aplicações em concretos devido à alta reatividade a álcalis. Já Pimenta (2010) mostrou que uma soma dos constituintes SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , acima de 70%, confere aos concretos e argamassas a indicação da ardósia como material pozolânico quando adicionada em proporções adequadas.

4.3.2. Análise Cristalográfica (Difração de Raios – X) do pó de ardósia

A Figura 4.25 mostra um difratograma típico para o resíduo de ardósia estudado. Pela análise dos picos obtidos foram identificados os minerais: (Q) Quartzo - SiO_2 , (C) clinocloro, (M) moscovita, (A) albita, (O) ortoclásio e (Ca) calcita. A moscovita identificada é um hidróxi-silicato potássico de alumínio pertencente à classe das micas; o clinocloro é um hidróxi-silicato de magnésio, ferro e alumínio, pertencente ao grupo das cloritas, responsável pela cor verde de xistos e ardósias; e a albita e o ortoclásio são silicatos pertencentes a série dos feldspatos plagioclásios. A calcita encontrada foi identificada como uma calcita magnesiana.

Tabela IV.2: Análise química para o resíduo de ardósia (% porcentagem p/p)

EDX (± 5)		Absorção Atômica	
SiO ₂	60,5	SiO ₂	53,8
Al ₂ O ₃	12,7	Al ₂ O ₃	18,7
Fe ₂ O ₃	7,9	Fe ₂ O ₃	6,1
K ₂ O	5,8	K ₂ O	2,9
Na ₂ O	5,2	Na ₂ O	1,7
MgO	4,3	MgO	4,0
CaO	1,8	CaO	1,0
TiO ₂	0,8	TiO ₂	0,5
Total	100	Perda por calcinação	9,4

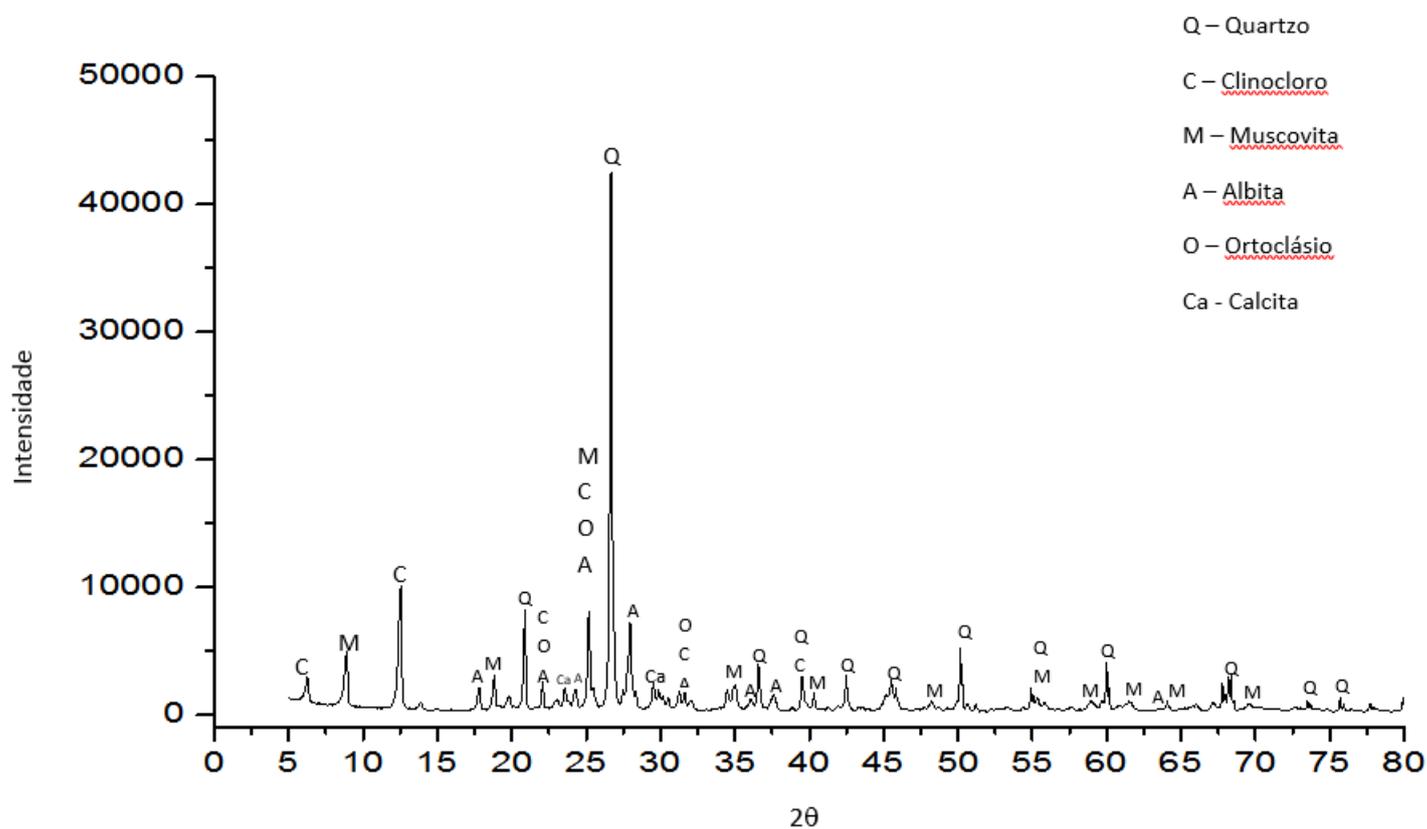


Figura 4.25: Difratoograma típico para o resíduo de ardósia

A análise mineralógica do resíduo de ardósia, mostrada na Tabela IV.3, foi obtida por duas diferentes técnicas: através das áreas abaixo dos respectivos picos das fases utilizando-se o programa Origin versão 9.3 e através do refinamento pelo método de Rietveld.

Tabela IV.3: Análise Mineralógica do Resíduo de Pó de Ardósia

Mineral	Origin (peak fitting module)	Método de Rietveld
	% massa (± 5)	% massa ($\pm 0,1$)
Quartzo	46,2	28,6
Muscovita	20,4	28,0
Clinocloro	14,8	18,7
Calcita	1,5	1,5
Ortoclasio	3,8	6,7
Albita	13,3	16,5
Total	100	100

A análise quantitativa através do programa Origin 9.3 foi obtida através das áreas individuais dos picos utilizando o “*peak fitting module*” que aplica a função de Gauss e calcula a área sobre os picos. O programa gera automaticamente a porcentagem relacionada a cada pico, bastando então, apenas somar cada fase separadamente para se obter o resultado final.

No caso do método de Rietveld, a qualidade do refinamento é verificada através dos parâmetros estatísticos numéricos (Post e Bihs, 1989). Os parâmetros estatísticos mais frequentemente utilizados para o programa GSAS são o R_p (fator de perfil), o R_{wp} (fator de perfil ponderado) e o χ^2 (Goodness of Fit = GOF = S). O valor do parâmetro χ^2 deve ser equivalente a 1,0%, mas na prática valores inferiores a 5,0% remetem a um refinamento otimizado (McCusker, *et.al.*, 1999). Os parâmetros de ajuste R_p e R_{wp} para as amostras analisadas foram, respectivamente, 5,3 e 7,3, considerados elevados, mas isso se deve ao fato das amostras estarem na gama encontrada dos sistemas que contêm mutiminerais naturais, como foi demonstrado por Hill *et al.* (1993) e Weidler, *et al.* (1998).

Os diferentes valores obtidos para as análises mineralógicas são devidos principalmente a sobreposição dos picos ao analisar o difratograma. Além disso, verifica-se a presença de

grandes quantidades de quartzo na amostra. A facilidade desse mineral de orientar-se, resultando em picos bem definidos e de grande intensidade, prejudica a identificação e caracterização das demais fases via análise “*peak fitting module*” que depende da área sob os picos.

As análises obtidas são consistentes com autores que vêm caracterizando a ardósia por difração de raios X. Chiodi (2003) analisou diferentes tipos de ardósia e encontrou valores semelhantes aos encontrados neste trabalho, sendo que para ardósias cinzas os valores foram, 26-30% de quartzo, 32-34% de mica, 18-20% de clorita, 12-15% de feldspato e 0,5-1% de carbonatos. Cambroneto, *et.al.* (2005), menciona em seu trabalho ter encontrado chamosita, quartzo, moscovita e feldspato. Campos, *et.al.* (2004), identificou as fases quartzo, clinocloro, turmalina, moscovita e ilita. Frías, *et.al.* (2014) identificou a presença de mica (22%), clorita (11%), quartzo (35%) e feldspatos (32%) não informando a forma como os valores foram obtidos.

Comparando as análises química e mineralógica, observa-se, em caráter geral, que a sílica (SiO_2) é o mineral dominante e está contida no quartzo, em filossilicatos (micas e cloritas) e em plagioclásios (feldspatos). A alumina (Al_2O_3) está contida principalmente nos filossilicatos e, em menor proporção, nos feldspatos, da mesma forma que os óxidos de sódio e potássio. Parte do potássio está presente na moscovita e os óxidos de magnésio compõem o clinocloro e a calcita.

Silva (2005) analisou várias amostras de ardósias cinzas provenientes da mesma região e mina. Os resultados encontrados corroboram com os aqui descritos tanto para a análise química quanto para a mineralógica.

A Figura 4.26 mostra a evolução dos difratogramas obtidos em diferentes temperaturas de tratamento térmico. Os resultados indicam a presença de albita, guelenita, moscovita, quartzo e também de espinélios (hercinita). A formação da guelenita é explicada pela presença de calcita no pó inicial que reage com o silício e alumínio proveniente da decomposição da ardósia (Jordan, *et.at.*, 2001). Em temperaturas até 500°C observa-se que o pó de ardósia não sofre alterações. A partir de 700°C os picos referentes a moscovita e clinocloro começam a desaparecer devido à eliminação de água estrutural presente nesses minerais e as modificações sofridas em suas estruturas cristalinas, observação esta comprovada pela análise térmica diferencial com picos entre 700 e 750°C. Em temperaturas acima de 1000°C a presença de fase

amorfa é evidenciada pela área sob os picos devido a formação de fase líquida de baixo ponto de fusão. Cambroner *et.al.*, (2007) evidenciou transformações semelhantes nos seus difratogramas obtidos em temperaturas de até 1200°C.

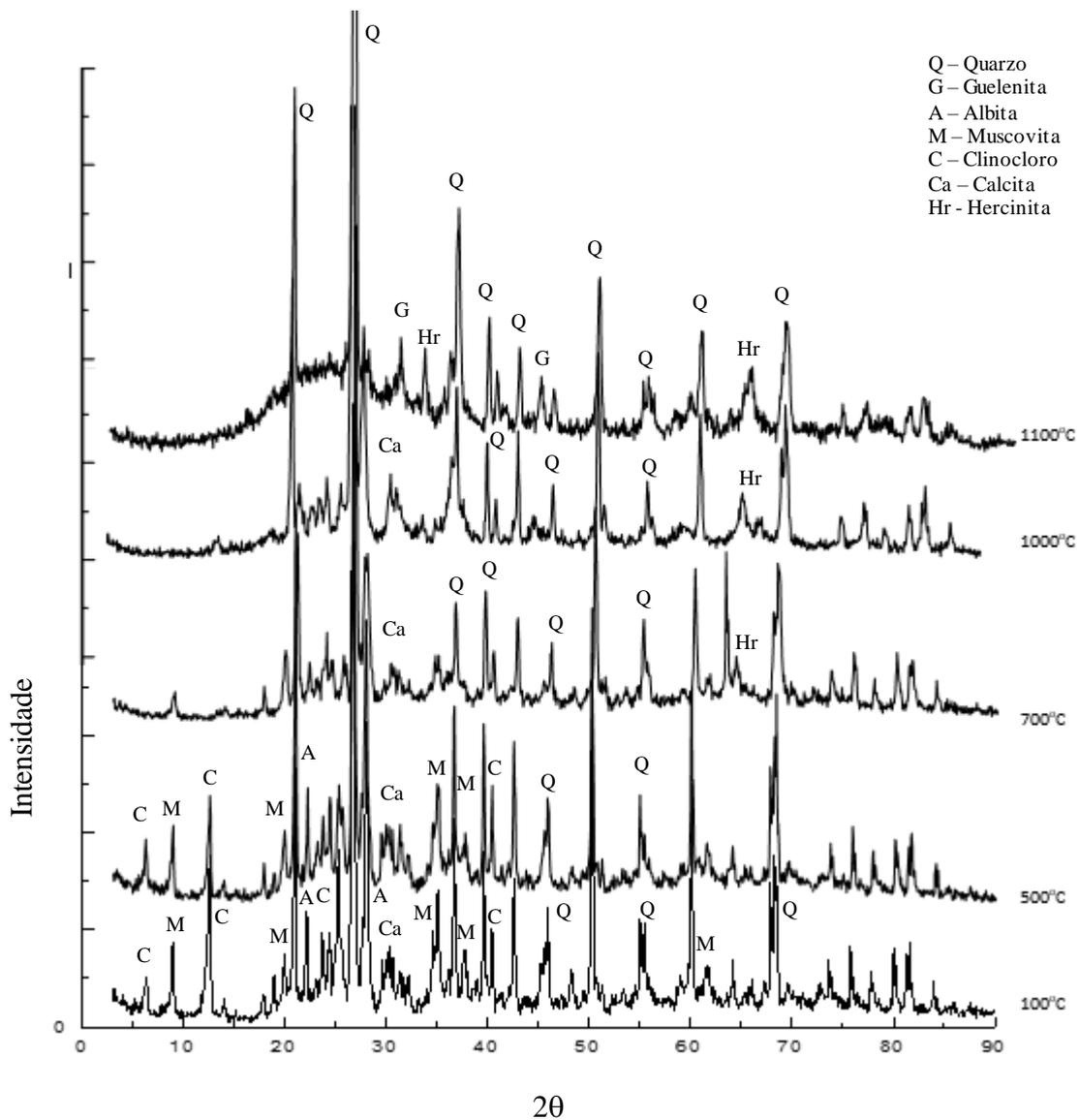


Figura 4.26: Evolução dos difratogramas obtidos em diferentes temperaturas para o pó de ardósia

4.3.3. Densidade e área superficial do pó de ardósia

O valor médio de densidade encontrado via picnometria de hélio e de área superficial via adsorção de nitrogênio foram, respectivamente, $2,76 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ e $15,8 \pm 0,02 \text{ m}^2/\text{g}$.

4.3.4. Tamanho e Forma das Partículas

A Figura 4.27 (A) mostra a distribuição de tamanho de partículas para o resíduo de ardósia obtida via difratometria a laser (DF). A curva é monomodal com tamanhos de partículas variando de 0,5 até 19,1 μm , com pico principal em 5 μm e um alargamento da curva para esquerda pouco acentuado em 1 μm . Na Figura 4.17 (B) o gráfico obtido via análise de imagens automatizada (AIA) mostra uma curva monomodal com um pico central em aproximadamente 4,5 μm , com faixa de tamanhos variando entre 0,6 e 25 μm . A Tabela IV.4 mostra os diâmetros específicos das partículas do resíduo de ardósia. Os valores mais elevados de tamanho de partículas indicam a presença de aglomerados como visto nas imagens obtidas por MEV. Ambas as técnicas se mostraram eficientes apesar da limitação de tamanho (abaixo de 1 μm) para a técnica via imagens como pode ser visto no gráfico da Figura 4.27 (B). As pequenas diferenças nos valores encontrados para os diâmetros equivalentes estão relacionados aos métodos utilizados. Na difração a laser a análise foi feita por via úmida levando a formação de alguns aglomerados de partículas de ardósia. Além disso, as partículas são assumidas como esféricas para cálculos. Na análise de imagens estima-se o círculo equivalente baseado na área da partícula e a análise foi realizada com pó seco e a dispersão do pó realizada através da aplicação de pressão e vácuo.

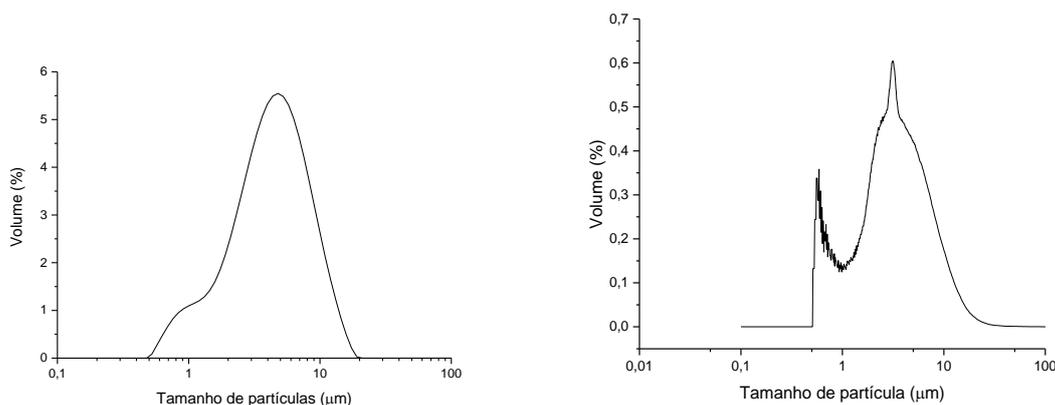


Figura 4.27: Curvas de distribuição de tamanho de partículas (A) Difratometria a laser (DL), (B) Análise de Imagens (AIA)

Tabela IV.4: Diâmetros equivalentes para o resíduo de ardósia (μm)

Análise	d (0.1)	d (0.5)	d (0.9)
DL	1,45	4,36	9,12
AIA	0,79	3,13	8,33

A forma das partículas tem uma influência tanto nas propriedades reológicas quanto nos processos de sedimentação das partículas em processamento cerâmico, recuperação dos resíduos ou armazenamento em tanques. Para avaliar os fatores de forma das partículas foram construídos os gráficos das Figuras 4.28 até 4.31. Os valores experimentais aparecem como uma nuvem de pontos que sugerem algumas tendências da relação entre os parâmetros geralmente utilizados para avaliar o formato das partículas.

A Figura 4.28 mostra a variação do diâmetro com a circularidade das partículas. A região mais escura evidencia a presença de maior concentração de partículas com circularidade mais próximas de 1, sugerindo partículas mais arredondadas. As regiões marcadas mostram algumas imagens das partículas obtidas.

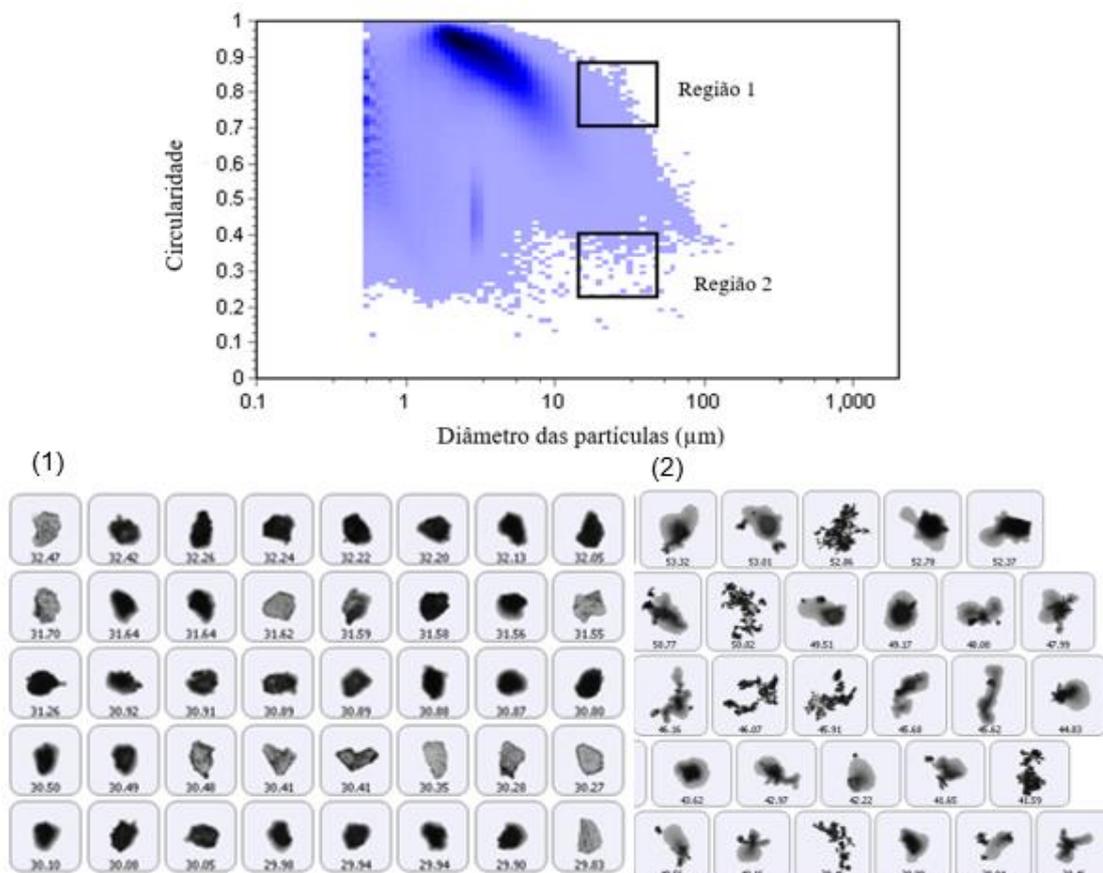


Figura 4.28: Variação da circularidade em função do diâmetro das partículas com detalhe das imagens para a região marcada no gráfico. Região 1 e região 2.

Observa-se que para as medidas em que o tamanho de partículas aumenta a circularidade tem uma diminuição um pouco pronunciada sugerindo que partículas maiores apresentam maior alongação afastando-se do formato circular, característica dos flossilicatos presentes na ardósia. Na região 2 o aumento do tamanho é devido a presença de aglomerados que são visualizados e identificados como partículas individuais aumentando o tamanho médio das partículas erroneamente.

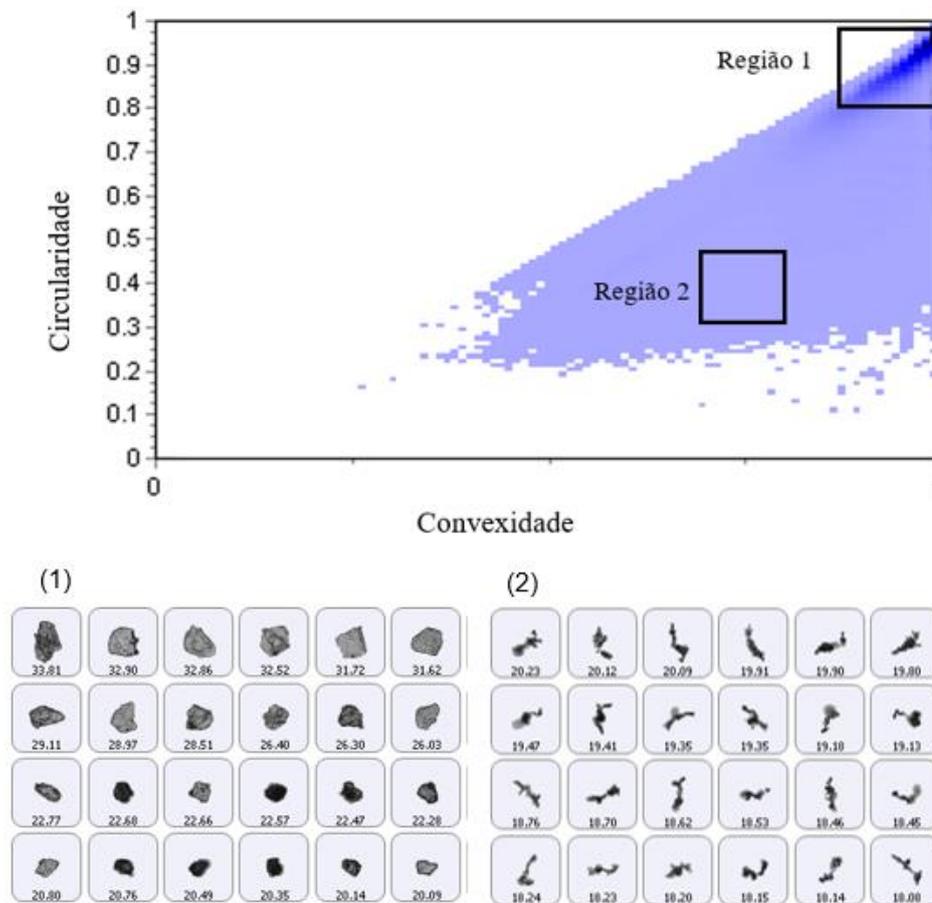


Figura 4.29: Variação da circularidade em função da convexidade das partículas com detalhe das imagens para a região marcada no gráfico

O gráfico da Figura 4.29 mostra que a convexidade e circularidade têm um relação direta entre si, o que já era esperado uma vez que a textura e rugosidade da partícula afetam pouco os valores de circularidade principalmente se tratando de partículas menores. Os valores indicam a presença de partículas com formatos mais arredondados e prismáticos com leve rugosidade ou

textura superficial aqui podendo ser representadas pela clivagem ardósiana. A região 2 na Figura 4,29 mostra mais uma vez a influência da presença dos aglomerados nas análises.

Na região 1 da Figura 4.30, que evidencia a variação da circularidade com o comprimento das partículas, nota-se uma região bem escura com grande concentração de partículas com valores elevados de circularidade e menores comprimentos que corrobora com os resultados dos gráficos anteriores sugerindo, qualitativamente, na amostra utilizada no presente trabalho uma ocorrência de maior concentração de partículas de formato mais arredondado e prismáticos com menores quantidades de partículas alongadas.

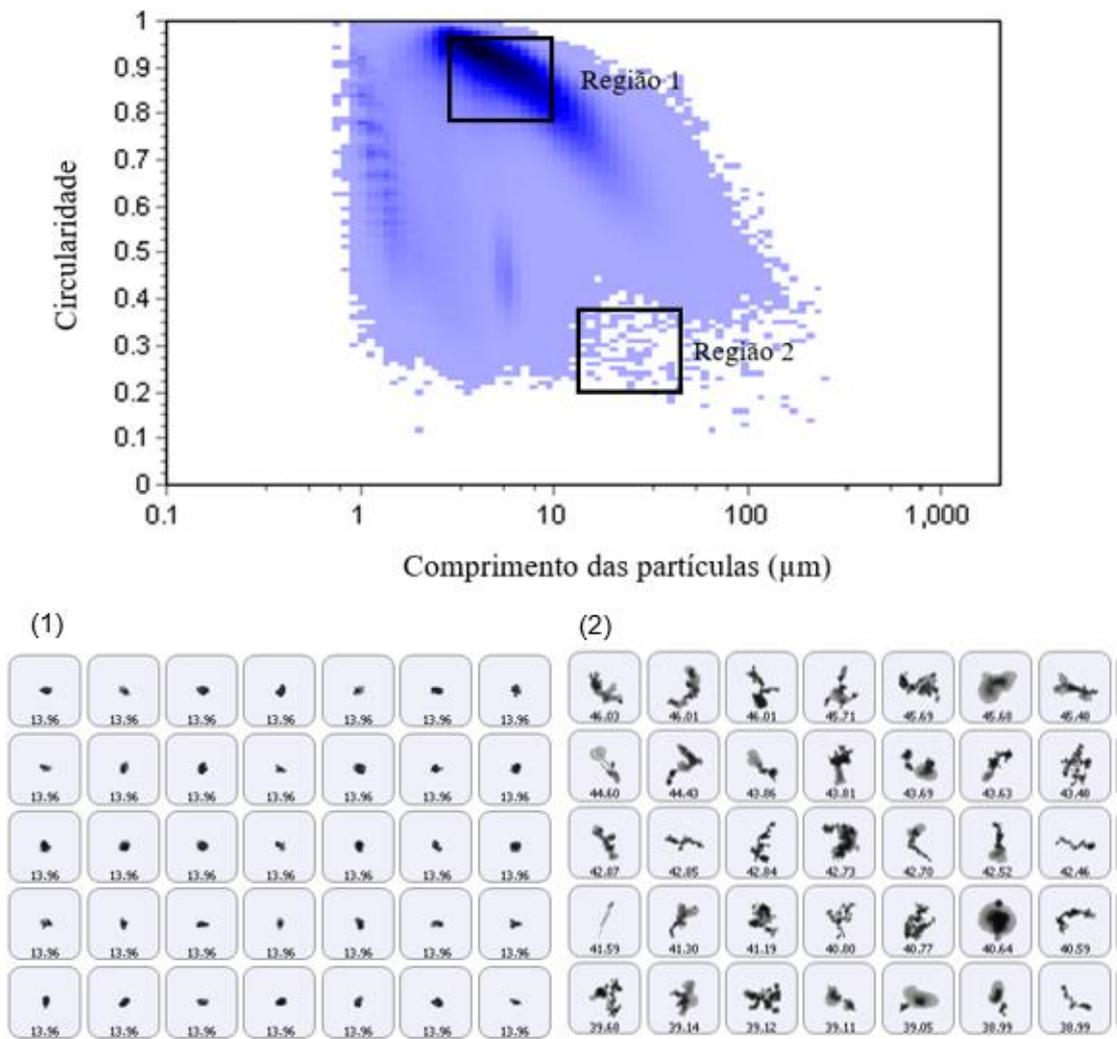


Figura 4.30: Variação da circularidade em função do comprimento das partículas com detalhe das imagens para a região marcada no gráfico

A Figura 4.31 compara as curvas com as propriedades morfológicas evidenciando partículas com valores de circularidade variando entre 0,5 e 1; valores de razão de aspecto variando entre

0,4 e 1; valores de alongação entre 0 e 0,6 e de convexidade com grande volume de partículas com valores próximos a 1. Os valores médios obtidos para as propriedades analisadas encontram-se na Tabela IV.5.

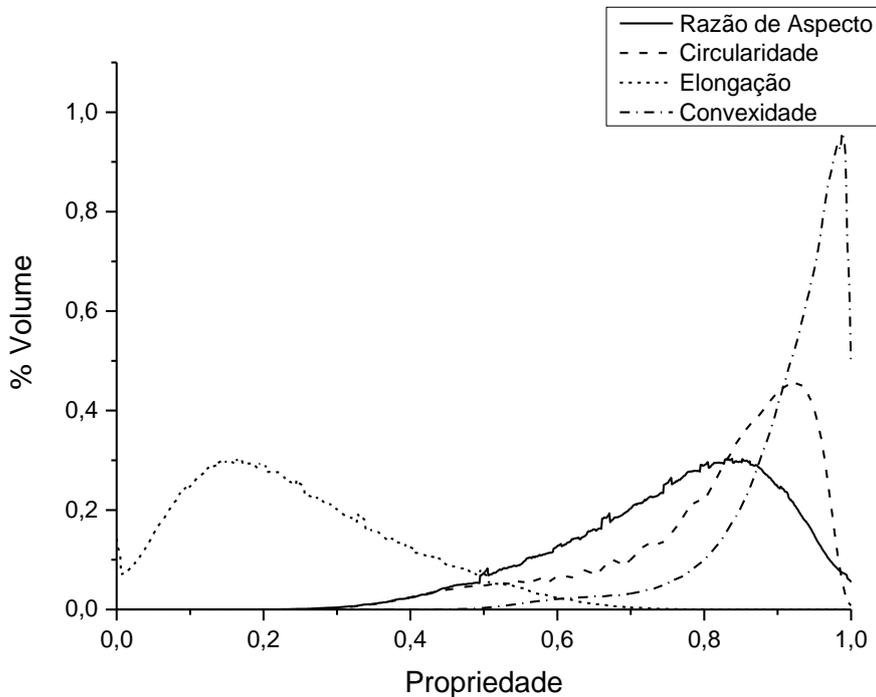


Figura 4.31: Propriedades morfológicas (circularidade, razão de aspecto, alongação e convexidade) em função da %volume de partículas

Tabela IV.5: Medidas associadas aos valores do fator de forma das partículas

Fator de forma	Média	Desvio Padrão
Diâmetro	4,16	3,77
Circularidade	0,68	0,21
Razão de aspecto	0,76	0,13
Convexidade	0,92	0,05
Alongação	0,24	0,05

4.3.5. Análise Térmica do pó de ardósia

As curvas TG e DTA estão mostradas na Figura 4.28. Na curva DTA são observados três picos próximos a 100, 570 e 740°C. O primeiro pico em torno de 100°C, indica a remoção da água adsorvida decorrente da umidade do resíduo. A transformação alotrópica do quartzo- α para

quartzo- β é evidenciada em temperaturas de aproximadamente 570°C com a presença de um pequeno pico endotérmico na curva. No intervalo de 350 a 700°C, ocorrem as reações de desidroxilação ou perda de água estrutural comum nos flossilicatos (micas e cloritas) (Grim, 1951). As temperaturas nas quais ocorrem as mudanças nas estruturas dos flossilicatos podem variar de acordo com a sua formação original e o tamanho de partículas (Deer *et.al.*, 1971). O terceiro pico endotérmico, em torno de 740°C, explica a mudança da estrutura cristalina da moscovita, causada pela decomposição da camada octaédrica (Grim, 1953).

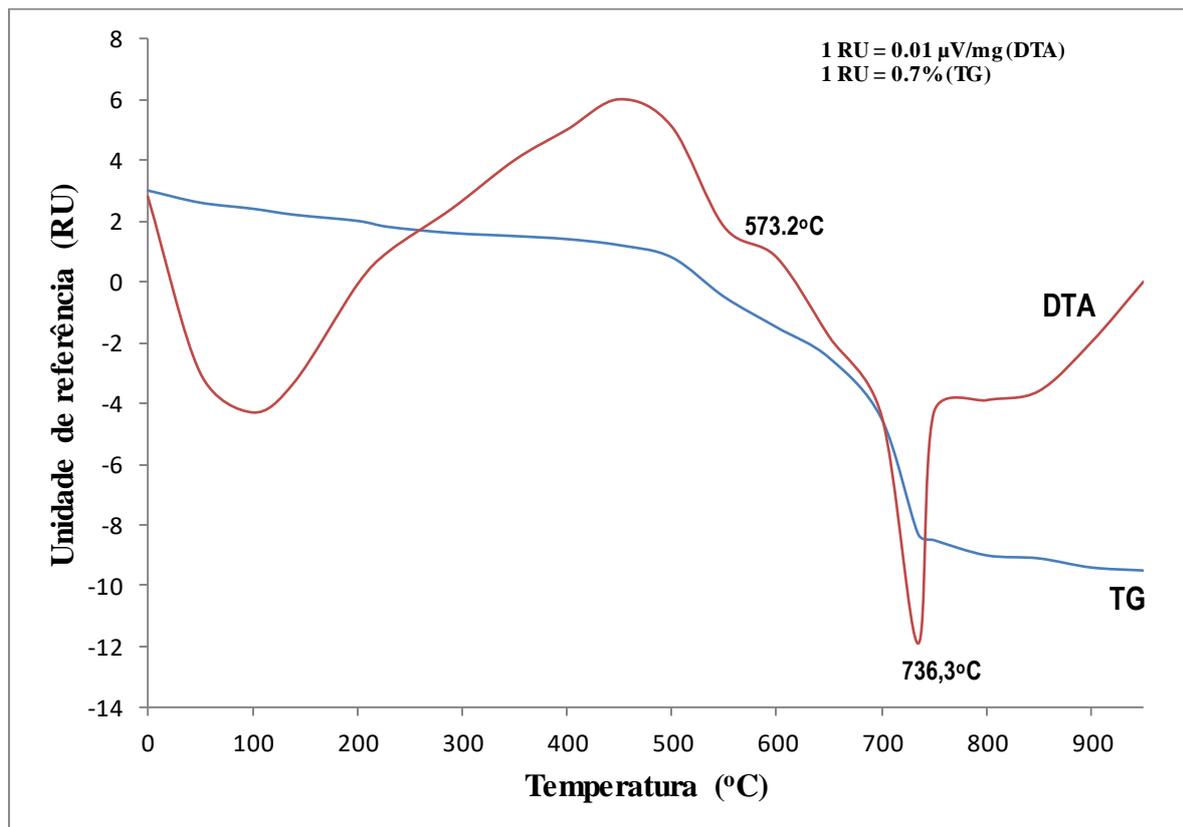


Figura 4.28: Curvas DTA e TG do resíduo de pó de ardósia

As perdas de massa associadas aos picos descritos foram, respectivamente, 0,9%, 2,2% e 5,2%. Em temperaturas superiores a 1000°C observa-se um pico exotérmico referente a formação de fase líquida. Cambroneró (2007) em seus trabalhos, identificou picos similares, ressaltando que em temperaturas mais altas podem ser encontradas as fases: quartzo, mulita e espinélios de ferro, além de fase vítrea, devido a evolução do diagrama FeO-SiO₂-Al₂O₃. Os difratogramas da Figura 4.26 mostram a evolução dessa transformação confirmando os resultados da análise térmica.

As análises térmicas avaliadas por Silva (2005) de ardósias cinzas mostram reações semelhantes. Em seu trabalho a perda de água adsorvida aconteceu até cerca de 200°C e água estrutural até temperaturas de 700°C. Os minerais clorita e moscovita presentes na ardósia mostraram perda de hidroxila em temperaturas na faixa de 650°C podendo chegar a até 950°C dependendo da composição, tamanho de partículas e textura da ardósia.

CAPÍTULO 5

CARACTERIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES DE ARDÓSIA

5.1. FUNDAMENTOS DAS TEORIAS DE CARACTERIZAÇÃO DE SUSPENSÕES

5.1.1. Dispersões Coloidais

As características intrínsecas dos materiais cerâmicos impedem que processos de conformação tradicionais adotados sejam utilizados nos seus processos de fabricação. Sendo assim, diversas técnicas alternativas podem ser empregadas em sua produção, entre elas, prensagem, colagem, extrusão, injeção.

Uma forma de superar as limitações de processamento envolve o emprego de matéria-prima sob a forma de material particulado, inserido ou não em um meio líquido de dispersão, para consolidação do corpo cerâmico a verde. O que se apresenta como solução para as dificuldades e/ou limitações previamente citadas pode, na verdade, ser interpretado como a introdução de dificuldades adicionais já que esses sistemas particulados são influenciados por forças superficiais entre partículas favorecendo a aglomeração e ocasionando uma heterogeneidade microestrutural em função do comprometimento da estabilidade da dispersão coloidal.

Em uma suspensão coloidal a dispersão das partículas representa um desafio já que a tendência a aglomeração sempre estará presente devido à presença das forças de van der Waals, que sugem devido ao movimento browniano, levando à separação do meio líquido. Logo, a dispersão será efetiva se essa força for contrabalanceada por uma força de mesma intensidade e sentido contrário, ou seja, a força repulsiva, impedindo assim que ocorra formação de aglomerados (Adamson, 1976; Shaw, 1992; Reed, 1995; Hiemez e Rajagopalan, 1997; Pandolfelli *et al.*, 2000; Pashley and Karaman, 2004).

A interação repulsiva, ou a forma de dispersar as partículas suspensas em um meio líquido (Figura 5.1) pode ser proveniente de três mecanismos: dispersão eletrostática, estérica e eletroestérica ou de uma combinação de mais de um desses mecanismos.

As forças de ordem eletrostática são devidas à sobreposição dos campos elétricos existentes em torno das partículas. A presença da dupla camada iônica criada impede que essas entrem em contato, devido ao efeito repulsivo que se gera quando da sobreposição da parte difusa de suas duplas camadas, que possuem carga elétrica de mesmo sinal.

As forças de origem estérica ocorrem quando sobre a superfície de partículas coloidais estão adsorvidas moléculas orgânicas poliméricas. Isso faz surgir um novo tipo de força de repulsão entre as partículas, ocasionada por impedimento dito estérico, devido a dois tipos de contribuição: (1) ocasionada por um efeito osmótico, já que tem-se uma maior concentração de polímeros na região de sobreposição e quando as partículas se aproximam devem expulsar o líquido existente entre elas. (2) uma restrição de volume, ocasionada pela diminuição das possibilidades de conformação das cadeias poliméricas no espaço restrito entre as partículas à medida que elas se aproximam. Os dois efeitos prevalecem a distâncias de interação diferentes. O efeito osmótico é ativado quando há sobreposição de camadas dos polímeros adsorvidos, ou seja, a uma distância de duas vezes a espessura da camada. O efeito restritivo de volume prevalece para distâncias entre as partículas inferiores àquela da camada de polímero adsorvida (Neto, 1999). A intensidade das forças de repulsão estérica é influenciada pelo tipo de polímero que recobre as partículas, pelo tipo de interação polímero-líquido e pelo grau de recobrimento da superfície (Naper, 1983; Neto, 1999).

A dispersão e agregação das partículas têm um fator impactante em diversos processos industriais e muitos estudos têm sido feitos em diferentes áreas. Au, *et al.* (2014) mostraram em seus estudos a importância de interação entre as partículas nas medidas de limite de escoamento e potencial zeta de suspensões de alumina. Ndlovu *et al.* (2014) e (2013) através de seus trabalhos mostraram a importância do entendimento das características do comportamento coloidal de partículas de filossilicatos, principalmente relacionados a carga superficial e comportamento reológico, e seus efeitos no processamento mineral. Husin *et al.* (2013) utilizaram o limite de escoamento como parâmetro para caracterizar as forças entre as partículas em suspensões cerâmicas. Jiang, *et al.* (2012) através de estudos reológicos mostraram que a dispersabilidade de suspensões cerâmicas com poliacrilatos depende da densidade de carga dos polímeros evidenciando que quanto maior a densidade de carga, maior o efeito dispersivo.

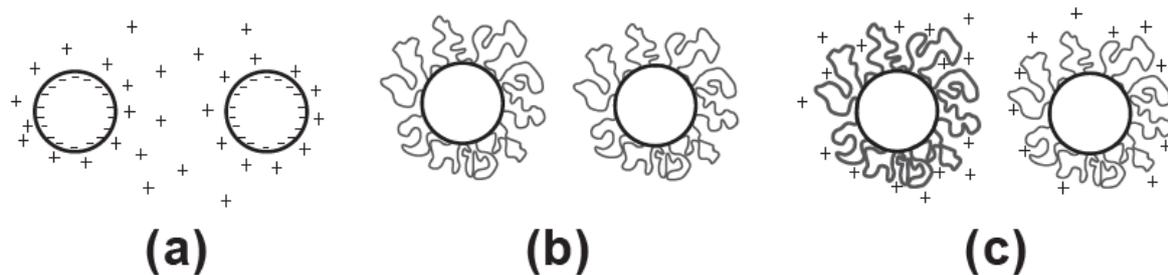


Figura 5.1: Ilustração dos mecanismos de estabilização de suspensões: (a) eletrostática, (b) estérica e (c) eletroestérica (Pandolfelli, *et al.*, 2000).

A eficácia do processo de deflocação pode ser mensurada pelas variações no comportamento reológico das suspensões e a forma como ocorre a sedimentação das partículas no sistema. No entanto, a ação dos defloculantes depende das propriedades dos minerais que constituem a matéria-prima utilizada. No caso da ardósia, utilizada nesse estudo, devido à complexidade de minerais existentes, as melhores condições de processamento estarão ligadas às propriedades físicas e químicas dos minerais, das características da solução aquosa e dos tipos de defloculantes utilizados.

As ardósias são constituídas por argilominerais, como as micas e cloritas, quartzo livre, plagioclásios, entre outros. O que diferencia os argilominerais presentes é basicamente o tipo de estrutura e as substituições isomórficas que podem ocorrer, do alumínio por magnésio e ferro e do silício por alumínio e ferro, podendo gerar neutralização de cargas residuais presentes nesses minerais.

5.1.2. Cargas Superficiais

A superfície externa dos cristais reflete o defeito cristalino que causa maior distúrbio na estrutura interna e, portanto, apresenta elevada energia por unidade de área. Essa energia está associada à exposição dos planos cristalográficos e à presença de um grande número de ligações com estabilidade relativamente baixa, o que leva, por exemplo, alguns óxidos a sofrerem hidroxilação ou hidratação superficial espontaneamente quando colocados em água. (Callister, 2000).

Partículas sólidas imersas em meio líquido podem desenvolver cargas superficiais. Uma das formas pelas quais isso acontece é a adsorção preferencial de um íon a partir da solução em uma superfície inicialmente sem carga. Outra possibilidade é a dissociação de um grupo da superfície sólida levando ao desenvolvimento de cargas superficiais (Santhiya, *et al.*, 2000; Hanemann, 2008). Pode também ocorrer reação entre a superfície e o meio líquido levando à mudança na composição da superfície (Adamson, 1976; Reed, 1995).

No caso de argilominerais um exemplo típico de dessorção de íons é mostrado na Figura 5.2. Pode-se perceber que quando um argilomineral é disperso em água, os íons de sua estrutura migram para o meio líquido, deixando a superfície de suas partículas carregadas negativamente.

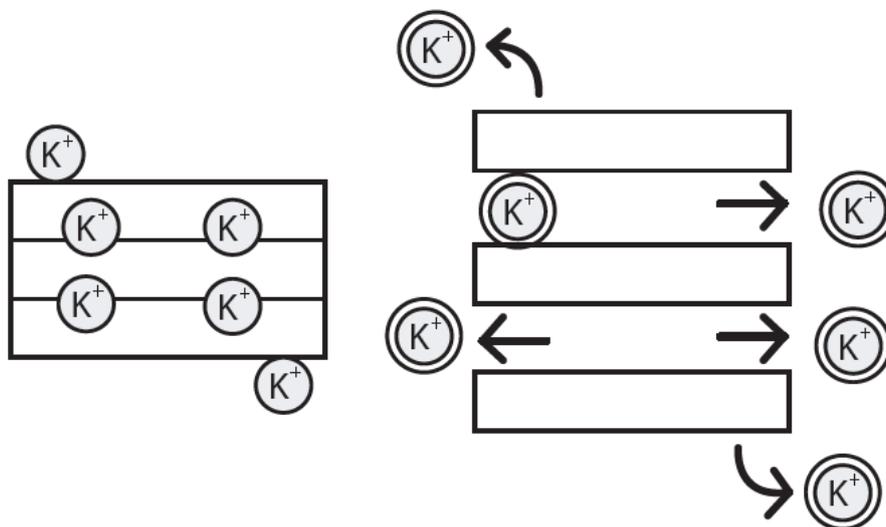


Figura 5.2: Carregamento da partícula de argila por dessorção de íons (Reed, 1995).

Para o caso de óxidos em meio aquoso, o desenvolvimento de cargas na superfície das partículas é o resultado da interação dos grupos ($-OH$) superficiais com espécies iônicas presentes em solução. Os grupos $-OH$ presentes na superfície das partículas de alguns óxidos podem apresentar um caráter de dissociação classificado como anfótero, assumindo características tanto básicas quanto ácidas dependendo de sua tendência em receber ou doar prótons.

Segundo Hiemenz (1997), se a densidade eletrônica do átomo de oxigênio presente no grupo MOH for baixa, (onde M representa o cátion metálico na região da interface), então a intensidade da ligação formada com o átomo de hidrogênio será atenuada e o íon formado na superfície poderá ser representado como MO^- . Por outro lado, se a densidade eletrônica do átomo de oxigênio for elevada, então a intensidade da ligação formada com o hidrogênio será

intensificada e os prótons podem se tornar ligados aos grupos MOH provocando a protonação da superfície levando a formação de MOH_2^+ .

Conforme tem sido mostrado por Palhares *et al.* (2004), Viana *et al.* (2005), Sales *et al.* (2007), Li e Thomas (2012) e Hanaor *et al.* (2012), a distribuição de cargas na superfície das partículas é afetada tanto pelo pH quanto pela força iônica do meio.

O valor de pH no qual a superfície apresenta a mesma afinidade pelos íons hidroxônio (H_3O^+) e hidroxila (OH^-) é conhecido como ponto de carga nulo (PCN) e corresponde à condição de neutralidade elétrica da partícula (Figura 5.3). Para valores de pH inferiores ao PCN, verifica-se a presença de maior quantidade de íons MOH_2^+ em decorrência da reação com os íons hidroxônio e, portanto, estabelece-se uma densidade líquida de carga positiva. Para valores de pH superiores ao PCN, a situação se inverte e verifica-se a presença em maior número de íons superficiais do tipo MO^- e, portanto, uma densidade líquida de carga negativa (Pandolfelli, 2000). As reações estão mostradas abaixo:

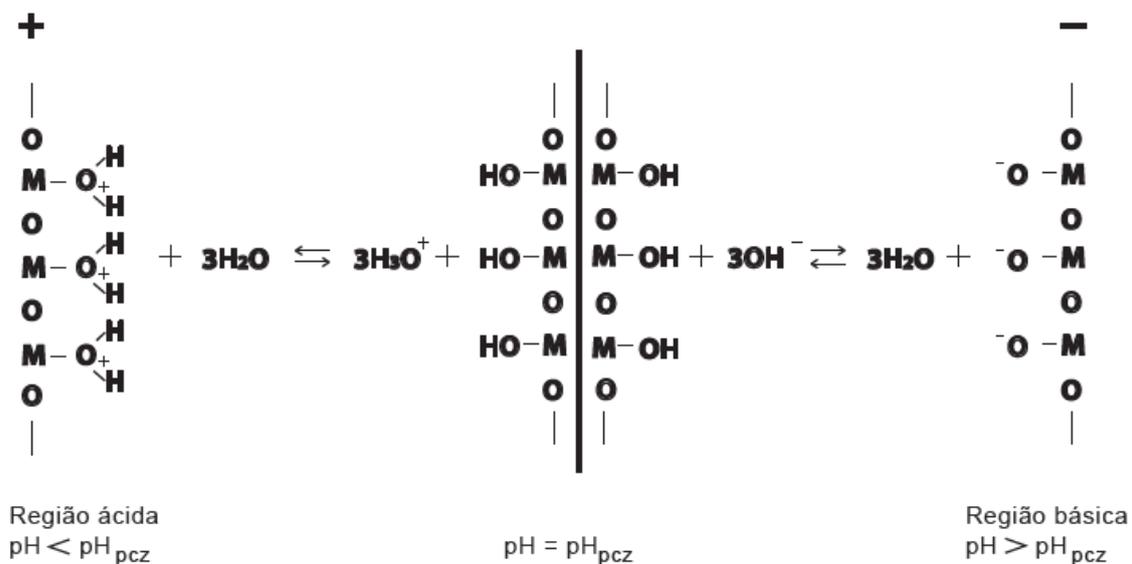


Figura 5.3: Reação entre a superfície de um óxido metálico e moléculas de água (Pandolfelli, 2000).

Para valores de pH alcalino a reação da Figura 5.3 é favorecida para direita e a partícula apresentará carga superficial negativa que será maior com o aumento de pH. Já um pH ácido favorecerá a reação para esquerda e faz com que a partícula seja carregada positivamente.

Por exemplo, no caso do quartzo, o silício sendo tetravalente vai levar à formação de um hidróxido na interface que comporta como um ácido e qualquer aumento de pH promoverá a reação de neutralização, gerando água como produto. Nesse caso, o equilíbrio termodinâmico, que caracteriza o ponto de carga nulo (PCN), só acontecerá em valores muito baixos de pH.

No caso de argilominerais e da ardósia, devido à morfologia das partículas ser lamelar, têm-se duas regiões com comportamento diferenciado em termos de carga superficial. A face plana das partículas possui carga superficial sempre negativa, proveniente das substituições isomórficas da estrutura do argilomineral. Nessa região, há ligações químicas faltando, impossibilitando reações que levam ao PCN. Já nas arestas, tem-se uma superfície de aluminossilicato fraturada, onde a carga superficial é fortemente dependente do pH da suspensão (Zhao, *et.al.*, 2008; Ndlovu, *et.al.*, 2011, Yan *et. al.* 2011; Alagha, *et.al.*, 2013;) como mostrado na Figura 5.4.

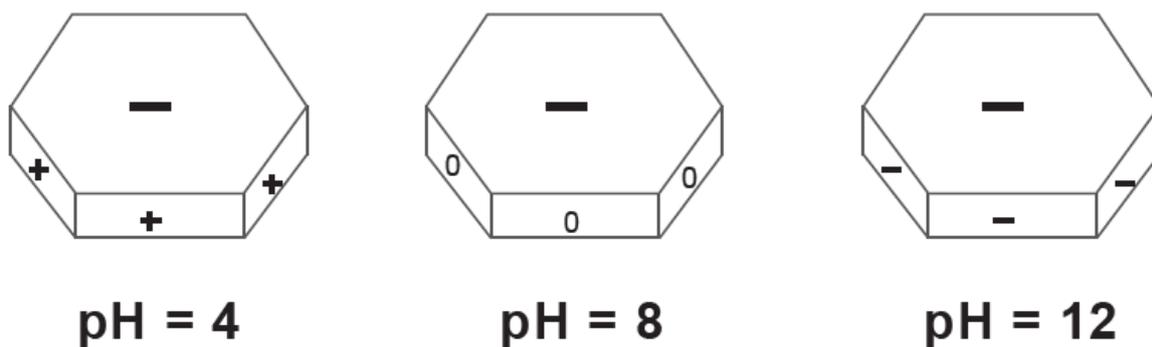


Figura 5.4: Carga superficial de uma partícula de argila para diversos valores de pH (Pozzi e Galassi, 1994)

O surgimento de cargas elétricas na superfície das partículas gera um potencial elétrico superficial (Ψ^o) que poderá ser positivo, negativo ou nulo. Esse potencial é responsável pela atração de íons de carga contrária presentes na solução ao seu redor e ainda desempenha um papel importante nos mecanismos de estabilização.

A estabilidade de uma suspensão é mantida quando se atinge a barreira energética que impede a aglomeração das partículas através de forças de repulsão. Substâncias ácidas exercem um poder floculante sobre suspensões contendo argila, pois o pH ácido favorece a formação de uma carga positiva sobre a aresta da partícula, que por atração puramente eletrostática, tende a se aproximar da região plana da partícula vizinha, mesmo que esteja pouco carregada, formando uma interação face-aresta (Pozzi e Galassi, 1994). Como resultado forma-se uma estrutura como as “cartas de baralho” (Figura 5.5) e a suspensão torna-se um gel rígido, com baixo valor de índice de empacotamento e elevado limite de escoamento, onde o líquido fica retido nos interstícios entre as partículas.

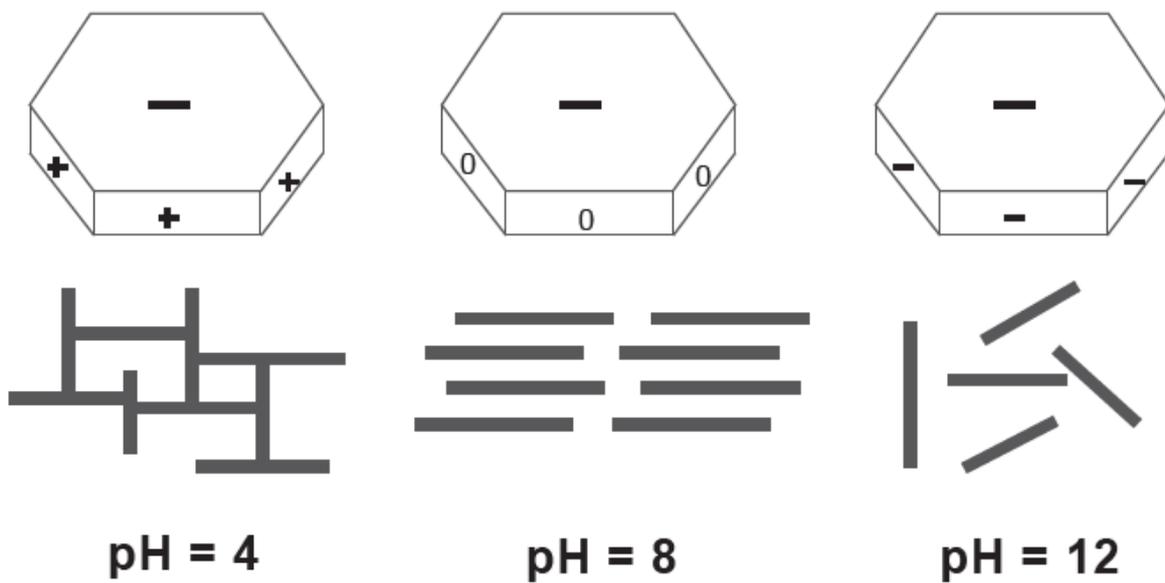


Figura 5.5: Tipos de interação entre partículas de argila para diferentes pH da suspensão (Pozzi e Galassi, 1994).

As cargas formadas nas superfícies dos argilominerais e a forma de interação entre as partículas (lado-lado, lado-face, face-face) levam à formação de agregados e a essa força podem ser relacionados o limite de escoamento e propriedades reológicas da suspensão cerâmica. Segundo Ndlovu (2011), a interação lado-lado (LL) leva a formação de uma estrutura lamelar com baixos valores de limites de escoamento e as interações lado-face (LF) formam aglomerados em três dimensões com comportamento reológico complexo e elevados limites de escoamento. A Figura 5.6 mostra a relação do efeito do pH sobre o limite de escoamento de suspensões de argilominerais.

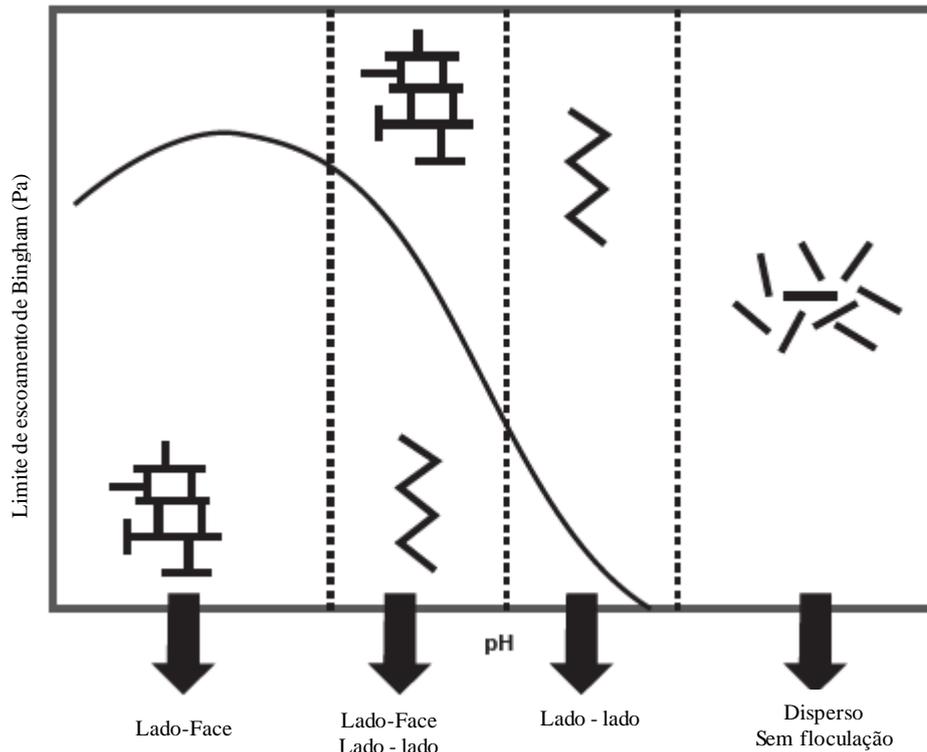


Figura 5.6: Relação do efeito do pH sobre o limite de escoamento de suspensões de argilominerais considerando os tipos de interação entre as partículas (Nodlovu, 2011).

A adição de uma base, ou de um sal com caráter básico a uma suspensão, pode levá-la tanto a floculação quanto à defloculação, dependendo da quantidade e do tipo da base ou sal adicionado.

Uma base monovalente e seus sais derivados, com íons de metal alcalino do tipo Na^+ e Li^+ , provocam o aumento no potencial zeta e consequente defloculação. Os íons Na^+ , por serem grandes com pequenas cargas e muito hidratáveis, se mantêm fracamente adsorvidos à superfície da argila, formando uma dupla camada muito espessa. Desse modo as forças repulsivas têm um campo de atuação bastante amplo e se manifestam a uma distância onde as forças de atração são desprezíveis. Além disso, a introdução dessas bases aumenta o pH da suspensão, favorecendo a formação de cargas negativas nas arestas das partículas, auxiliando ainda mais a defloculação do sistema. A adição em excesso, ocasiona um forte aumento na concentração de íons Na^+ em torno da partícula, e a carga negativa existente em sua superfície se manifesta de modo menos pronunciado, com isso a suspensão pode passar a um estado de leve floculação, devido ao excesso desses íons. Esse fenômeno é conhecido como

“hiperdefloculação” ou “sobredefloculação”, ou seja, a defloculação possui um ponto máximo que, quando ultrapassado, torna a suspensão novamente instável (Pozzi e Galassi, 1994).

As bases polivalentes e seus sais derivados normalmente conduzem a uma forte flocculação, pois seus cátions apresentam uma alta relação carga/diâmetro (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) (Pozzi e Galassi, 1994). Esses cátions se mantêm fortemente adsorvidos na superfície e estrutura do argilomineral, diminuindo bastante o potencial zeta, pois produzem uma dupla camada de pequena espessura. A remoção desses cátions da superfície do argilomineral, por troca catiônica, é dificultada. Deste modo as argilas que apresentam tais cátions em sua constituição natural tendem a deflocular com maior dificuldade (Neto, 1999).

5.1.3. Dupla Camada Elétrica

Diversos modelos têm sido propostos para representar e explicar o arranjo espacial dos íons que constituem a dupla camada elétrica de uma partícula carregada imersa em um líquido.

O desenvolvimento de cargas elétricas na superfície das partículas gera um potencial elétrico superficial (Ψ_0) responsável pela atração de íons de carga contrária (contra-íons) presentes em solução ao seu redor. Apesar da disponibilidade desses íons em solução, existe uma restrição, fundamentada em aspectos dimensionais e de interação de caráter eletrostático entre os mesmos, responsável pela limitação da máxima quantidade adsorvida e pela consequente incapacidade de neutralização da carga superficial da partícula. A adsorção específica dos contra-íons provoca, portanto, um decaimento linear do potencial elétrico de superfície (Ψ_0) para o denominado potencial de Stern (Ψ_δ). O fenômeno conforme descrito representa apenas uma queda da magnitude associada ao potencial elétrico em decorrência do afastamento da região da superfície visto que ambos os potenciais dispõem do mesmo sinal (Guimarães, 2008).

Do mesmo modo, embora com um efeito atenuado, o potencial de Stern (Ψ_δ), da mesma forma, porém com um efeito atenuado, também promove a atração de contra-íons para regiões próximas à partícula. Nesse caso, no entanto, o efeito repulsivo decorrente da existência de uma camada de íons de mesma carga já adsorvida provoca a atenuação da interação com a superfície das partículas. Desse modo, verifica-se, em função da distância, uma queda (aumento) gradual da concentração de contra-íons (co-íons) que circundam a camada de Stern. Levados em

consideração o balanço entre as forças coulombianas (repulsão ou atração entre cargas de mesmo e sinais opostos) e os requisitos entrópicos do sistema (distribuição ao longo do espaço), origina-se a chamada camada difusa (Guimarães, 2008).

A dupla camada elétrica é a junção das duas regiões: a de equilíbrio de cargas partícula/líquido que engloba a camada superficial de cargas e os contra-íons presentes nas camadas de Stern e difusa. Após a formação da dupla camada elétrica, os contra-íons da camada de Stern e parte dos íons da camada difusa passam a formar uma nuvem iônica que desloca juntamente com a partícula em seu movimento rápido e aleatório conhecido como movimento browniano. A ocorrência desse movimento dá origem a um plano de cisalhamento sendo o potencial elétrico exatamente nesse plano denominado de potencial zeta (Ψ_ζ).

5.1.4. Potencial Zeta

O potencial zeta é uma grandeza importante no estudo da estabilidade de suspensões, podendo dar indícios do mecanismo eletrostático de estabilização. É um parâmetro de medida da magnitude da repulsão e/ou atração eletrostática entre as partículas.

Através da aplicação de um campo elétrico no sistema com partículas dispersas pode-se medir e calcular a mobilidade eletroforética (U_E) e o potencial zeta pode ser calculado pela Equação 4.1. As partículas migram em direção ao eletrodo de carga oposta sendo esse movimento influenciado por diferentes fatores, como por exemplo, a viscosidade e a constante dielétrica do meio, a resistência da força aplicada e o potencial zeta da partícula.

$$U_E = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \zeta \cdot f(Ka)}{3\mu} \quad (5.1)$$

onde:

ε = constante dielétrica do meio

ζ = potencial zeta

μ = viscosidade do meio

$f(Ka)$ = função de Henry

A constante de Henry apresenta valores de 1,5 ou 1,0. Para suspensões aquosas com concentrações baixas de eletrólitos pode-se utilizar a chamada aproximação de Smoluchowski onde o valor adotado é 1,5.

As medidas de potencial zeta e as aproximações adotadas para seu cálculo são válidas para partículas isotrópicas. No caso de partículas anisotrópicas, como de alguns minerais presentes na ardósia, as cargas no plano basal e nos lados das partículas exibem cargas diferentes levando a uma maior complexidade, conseqüentemente modelos para descrever os movimentos dessas partículas não foram desenvolvidos. Assim, diversos autores têm tentado avaliar as propriedades dos argilominerais utilizando diferentes técnicas, tais como titulação potenciométrica (Finch, *et.al.*, 2010) que se baseia na troca de íons em solução; o método de Roberts-Mular (Burdukova *et. al.*, 2007) que vem sendo aplicado a diferentes minerais; a microscopia de força atômica (Yan, *et.al.*, 2011) e microbalança de cristal de quartzo (Alagha, *et.al.*, 2013).

5.1.5. Teoria Da Estabilidade Aplicada A Sistemas Estabilizados

A estabilidade de uma suspensão depende do sinal e da magnitude da energia total de interação entre as partículas. Uma Equação geral para descrever essa energia de interação (V_T) incorpora a soma das contribuições de atração e de repulsão (Lins e Adamian, 2000).

$$V_T = V_A + V_R \quad (5.2)$$

onde:

V_A é a energia representada pelas forças de Van der Waals;

V_R é a energia representada pelas forças repulsivas de diferentes naturezas.

Essa teoria é conhecida como a teoria DLVO (Derjaguin e Landau e Verwey e Overbeek, 1941). A energia potencial de atração (V_A) está associada à atuação das forças de Van der Waals e origina-se da interação entre dipolos elétricos presentes no interior das partículas. Segundo Biggs e Daintree (2010), para o caso de partículas esféricas, ela pode ser descrita como:

$$V_A = \frac{a \cdot A_H}{12 \cdot H^2} \quad (5.3)$$

onde:

a = raio da partícula

A_H = constante efetiva de Hamaker

H = separação entre superfície de duas partículas.

A partir da Equação 5.3 pode-se verificar que o aumento da energia potencial de atração acontece quando a distância (H) de separação entre as partículas diminui favorecendo a aglomeração. A constante de Hamaker é responsável pela magnitude das interações pois inclui informações a respeito das partículas e do meio onde as mesmas estão inseridas. Sendo assim, faz-se necessário a existência de uma energia potencial de repulsão suficiente para compensar a atuação das forças atrativas.

Ainda segundo Biggs e Daintree (2010) a energia potencial de repulsão (V_R) pode ser representada por:

$$V_R = \frac{2 \cdot \pi \cdot a \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot \zeta^2 \cdot e^{-\kappa H}}{1 + e^{-\kappa H}} \quad (4.4)$$

onde:

a = raio da partícula

ϵ = constante dielétrica do meio

ϵ_0 = permissividade no vácuo

ζ = potencial zeta

κ = inverso do comprimento de Debye

As forças repulsivas serão representadas pelo resultado da atração entre os contra-íons e a superfície carregada e pode ser definida pela extensão da carga superficial (que determina a concentração de contra íons na dupla camada) e a extensão da dupla camada (dada pelo comprimento de Debye ($1/\kappa$) ao longo da superfície):

$$\kappa \propto (z^2 c_o)^{1/2} \quad (4.5)$$

A Equação 4.5 mostra que o comprimento de Debye ($1/\kappa$) depende da concentração de eletrólitos (c_o) e da carga dos contra-íons (z). Tanto a concentrações como o tipo de eletrólito

têm uma função significativa na determinação da energia total de interação entre duas partículas. A teoria DLVO pode ser representada pelo gráfico na Figura 5.7 que mostra a separação entre partículas em função da energia total de interação.

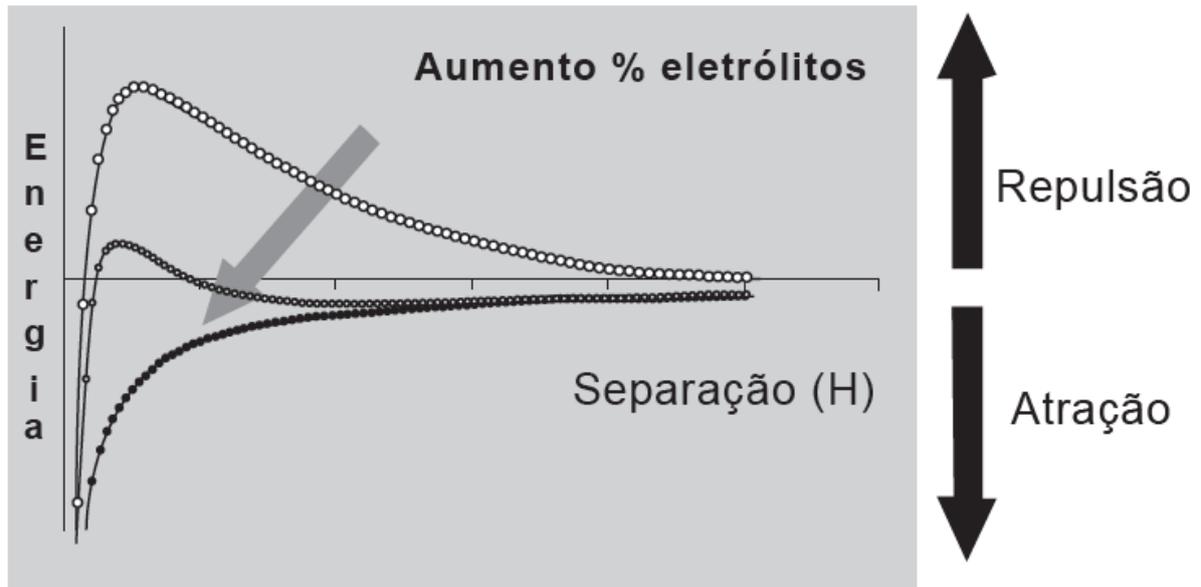


Figura 5.7: Influência da concentração de eletrólitos na energia potencial total (Biggs e Daintree, 2010)

As equações 4.4 e 4.5 foram propostas para sistemas estabilizados eletrostaticamente, e, portanto, não levam em consideração o aumento do raio hidrodinâmico das partículas em função da presença de uma película polimérica revestindo as mesmas. Segundo Guimarães (2008), levando-se em consideração o efeito em questão, verifica-se a necessidade de aplicação de uma substituição de variáveis conforme proposto abaixo:

$$H = D - (2\delta) - (2a) \tag{5.6}$$

onde:

D = distância de separação entre os centros das partículas;

δ = espessura da camada polimérica adsorvida em uma partícula.

O aumento do raio hidrodinâmico da partícula proporciona uma diminuição da mobilidade da mesma e, portanto, cria uma dificuldade adicional de aproximação das partículas. Essa dificuldade aumenta o potencial de repulsão e pode ser aproximada como:

$$V_{R(\text{estérico})} = \frac{2\pi a k T \bar{\Phi}_2}{\bar{V}_1} \left(\frac{1}{2 - \chi} \right) (2\delta + 2a - D)^2 \quad (5.7)$$

onde, k é a constante de Boltzmann, \bar{V}_1 é o volume molar do solvente, $\bar{\phi}_2$ é a fração volumétrica de cadeias poliméricas presente na camada adsorvida, χ é o parâmetro de Flory (interação adsorvente-solvente) e T é a temperatura absoluta.

Diversas equações foram propostas para explicar essa situação e segundo Pugh e Bergstrom (1994) a Equação 5.7 pode ser utilizada em situações onde $[\delta < (D - 2a) < 2\delta]$, levando-se em conta que as cadeias poliméricas estejam distribuídas radialmente e de forma homogênea (o que é razoável, em se tratando de partículas densas e com espessuras reduzidas).

A energia potencial total de interação do sistema poderá ser dada pela soma das equações 5.3, 5.4 e 5.7. Guimarães (2008) mostra em seu trabalho uma representação gráfica dos conceitos visualizados acima que possibilita uma avaliação do grau de dispersão de determinado sistema e permite uma previsão e conseqüente correlação direta com o comportamento reológico apresentado pelo mesmo.

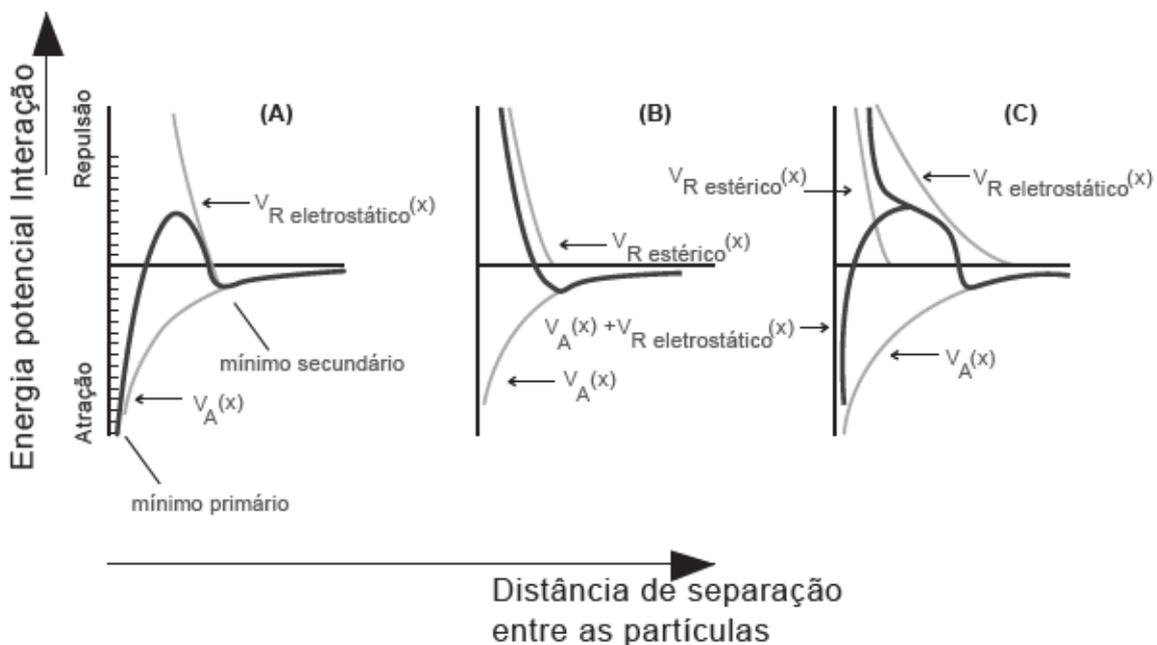


Figura 5.8: Esquema representativo da Energia Potencial Total de Interação em função da distância de separação entre partículas para os três casos de mecanismos de estabilização (A) eletrostático (B), estérico e (C) eletroestérico (Guimaraes, 2008).

Segundo Guimarães (2008), no caso da estabilização eletrostática verifica-se a presença de dois mínimos de energia potencial de interação, respectivamente denominados mínimo primário (reduzidas distâncias de separação entre partículas) e secundário (longas distâncias de separação entre as partículas). A região do mínimo corresponde a uma situação de equilíbrio na qual as partículas permanecem conectadas entre si na forma de aglomerados, sendo que a intensidade da interação de atração entre as partículas integrantes destes arranjos tridimensionais é dependente da energia potencial de interação total. Na região compreendida entre os dois mínimos verifica-se a existência de uma barreira energética responsável por dificultar ou até mesmo impedir a transição de configuração referente à passagem do segundo para o primeiro mínimo. Em termos práticos essa transição pode ser interpretada como a formação de aglomerados com intensidade de ligação forte o suficiente para inviabilizar sua ruptura por meio da adoção de técnicas convencionais de homogeneização e moagem.

A adição de polímeros com a formação de uma camada polimérica na superfície das partículas possibilita a eliminação do mínimo primário além de promover uma tendência acentuada de repulsão em função do decréscimo de separação entre as mesmas. Este comportamento pode ser justificado levando-se em consideração a dificuldade de interpenetração das cadeias poliméricas. A presença de cargas elétricas e a conformação espacial adotada são alguns dos fatores que podem contribuir para a intensificação da interação de repulsão atuante entre as cadeias poliméricas. Não ficando descartada a hipótese de ocorrência de um pequeno poço de energia que favoreça uma fraca aglomeração entre as partículas.

5.1.6. Adsorção

Fenômenos de adsorção são de grande importância em físico-química e as forças que atraem o adsorvato podem ser químicas ou físicas, caracterizando dois tipos principais de adsorção: a quimissorção e a fisissorção. Na quimissorção, as moléculas unem-se à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas primárias (covalente) e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o maior número de coordenação possível com o substrato. Na fisissorção, as moléculas através de ligações secundárias, de curto alcance, do tipo van der Waals.

O fenômeno da adsorção tem sido estudado para avaliar, principalmente, a medida da cobertura da superfície/interface pelo agente tensoativo, que por sua vez determina o desempenho do

surfactante em muitos processos industriais e para verificar a orientação das moléculas desse surfactante na superfície/interface, o que determina como a mesma será afetada pela adsorção (isto é, se a superfície estará mais hidrofílica ou hidrofóbica). Essas propriedades fornecem informações sobre o tipo e o mecanismo de qualquer interação envolvendo as moléculas do agente tensoativo na superfície/interface e da sua eficácia (Paria e Khilar, 2004).

O comportamento dos surfactantes na superfície será determinado pela soma das forças atuantes, incluindo a atração eletrostática, ligação covalente, de hidrogênio e solvatação de várias espécies.

Segundo Paria e Khilar (2004), vários mecanismos de adsorção podem ocorrer de forma isolada e/ou conjugada e, portanto, devem ser considerados para o estudo de sistemas particulados:

- 1. Substituição de íons:** troca iônica desencadeada pela expulsão de contra-íons presentes na dupla camada elétrica por moléculas de adsorvato com caráter iônico de mesmo sinal.
- 2. Formação de pares de íons:** adsorção de moléculas do adsorvato (carga oposta à da superfície) em sítios superficiais de interação ainda não ocupados pelos contra-íons.
- 3. Formação de pontes:** adsorção de moléculas de adsorvato de mesma carga que a superfície devido à presença de contra-íons multivalentes e de sinal oposto (ponte de ligação) na dupla camada elétrica.
- 4. Interação via ligações de hidrogênio:** formação de uma ligação entre o grupo funcional presente na molécula do adsorvato e sítios de adsorção ativos distribuídos na superfície do adsorvente.
- 5. Interação por forças de dispersão:** interação entre adsorvente e adsorvato por forças de van der Waals-London- do tipo dispersão de London, sendo que a força dessa interação aumenta com o aumento do peso molecular do adsorvato.

As medidas de quantidade adsorvida por grama de sólido são a forma mais comum de se obter as isotermas de adsorção, cujos gráficos representam a quantidade de matéria da substância adsorvida por grama de sólido versus a concentração de soluto em equilíbrio.

Adsorção de Ácido Cítrico e Poli (acrilato de amônio)

O ácido cítrico é muito utilizado em dispersões cerâmicas contendo principalmente alumina. É um ácido tricarbóxico cujos valores de pK_a variam entre 3 e 6 conforme Tabela V.1. As estruturas do ácido cítrico e do poli (acrilato de amônio) estão mostradas na Figura 5.9.

Tabela V.1: Valores de pK_a para o ácido cítrico – Soluções com diferentes forças iônicas (I) (Hidber, Graule e Gauckler, 1996)

Equilíbrio	pK_a		
	$I = 0$	$I = 0,1$	$I = 1,0$
$HCit^{2-} \rightleftharpoons Cit^{3-} + H^+$	6,40	5,83	5,34
$H_2Cit \rightleftharpoons HCit^{2-} + H^+$	4,76	4,34	4,11
$H_3Cit \rightleftharpoons H_2Cit + H^+$	3,13	2,90	2,80

A dissociação do ácido cítrico dependerá do pH da suspensão. Os efeitos produzidos por dispersantes com baixo peso molecular, geralmente estão relacionados à troca de íons na superfície da partícula, aumentando a repulsão entre as mesmas.



Figura 5.9: Estruturas do ácido cítrico e poli (acrilato de amônio)

De acordo com Hidber, Graule e Gauckler (1996), a adsorção de ácido cítrico na superfície da alumina em água pode ser descrita como uma troca de íons onde o grupo hidroxila é trocado por um grupo carboxila. A adsorção do grupo carboxila não necessariamente levará a uma mudança na carga superficial do óxido. Uma alteração da carga superficial poderia ser conseguida somente se um grupo carboxilato adicional que não está coordenado com a superfície estiver livre na molécula, dois grupos carboxilato estão coordenados com o mesmo centro da base de Lewis ou um grupo $-\text{OH}_2^+$ (que seria a melhor opção) é trocado em vez de um grupo hidroxila.

Em seus trabalhos, Hidber, Graule e Gauckler (1996), sugeriram que a adsorção de grupos carboxílicos à interface óxido/líquido é ocasionada preferencialmente pela substituição de íons hidroxila (OH^-) presentes na superfície das partículas do óxido pelos íons carboxilato ($-\text{COO}^-$) da molécula do dispersante, no caso, ácido cítrico. Os íons metálicos (Al^{+3}) ligados à hidroxila da interface devido a sua afinidade pelos grupos carboxilato passam a ancorar a molécula sobre a superfície do óxido, garantindo sua adsorção, gerando uma carga superficial negativa na interface para cada cadeia adsorvida. Essa adsorção gera a dupla camada elétrica na superfície devido ao deslocamento do plano de carga em direção ao meio líquido.

Guimarães (2008) cita que, de acordo com as características de interação eletrostática envolvidas, a quantidade de carboxila adsorvida e necessária para promoção da estabilização de sistemas contendo alumina, decresce em função da elevação do pH. Segundo o autor, a conformação espacial adotada por cadeias poliméricas, associadas ao perfil de decaimento do potencial elétrico em função da distância, determina a contribuição dos efeitos eletrostático e estérico de repulsão entre as partículas.

Considerando que o poli (acrilato de amônio) é um polieletrólito aniônico, o grau de dissociação dos grupos carboxílicos presentes na sua macromolécula varia em função das condições do solvente, como pH e força iônica do meio. Isso ocorre devido ao deslocamento do equilíbrio químico representado genericamente pela Equação 4.8.



É importante ressaltar a possibilidade da adsorção de íons que apresentam afinidade pelo grupo carboxilato que conseqüentemente vão alterar a distribuição de cargas ao longo da cadeia polimérica promovendo o efeito de blindagem.

Guimarães (2003) em seus estudos comprovou que o grau de dissociação aumenta em decorrência do aumento do pH e da redução da força iônica do meio, conforme Figura 5.10. Para valores de pH acima de 7,7 o grau de dissociação dos grupos funcionais é elevado, de modo que a fração dissociada atinge valores próximos a 100%. A redução do pH para valores menores que 3,7 implica em redução do grau de dissociação dos grupos funcionais, de modo que a fração dissociada tende a zero.

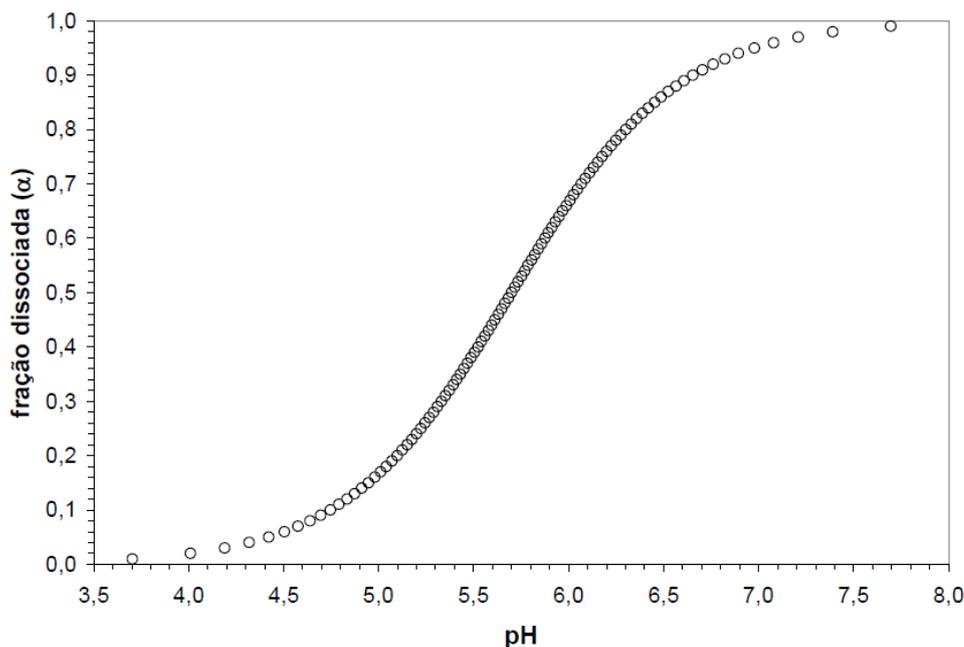


Figura 5.10: Efeito do pH sobre a fração de grupos funcionais dissociados para um poli (acrilato de amônio) (com peso molecular de $\sim 3500\text{g/mol}$). (Guimarães, 2003).

Como é possível verificar, o pH desempenha um papel fundamental na determinação dos mecanismos de estabilização tanto para o ácido cítrico, quanto para o poli (acrilato de amônio). Além de contribuir diretamente para a alteração de cargas geradas, pode também desempenhar papel de extrema relevância na determinação dos grupos ionizados do ácido carboxílico e na determinação da configuração espacial do revestimento polimérico em torno das partículas.

Conforme já discutido anteriormente, a distribuição de cargas na superfície das partículas também corresponde a um dos fatores que controla e limita a eficiência de adsorção do ácido e do poliácrlato. A Figura 5.9, mostra que existe uma maior afinidade dos dispersantes aniônicos por partículas com superfícies carregadas positivamente. A presença de grupos superficiais carregados negativamente promoverá a repulsão, dificultando a aproximação e ancoramento dos grupos carboxílicos sobre a superfície da partícula.

Mecanismos de estabilização atuantes

Com relação aos mecanismos de dispersão atuantes, segundo Guimarães (2003), em soluções contendo concentração baixa dos eletrólitos e em condições de pH básicos em relação ao ponto de dissociação dos grupos ácidos (COOH), as macromoléculas do dispersante ancoradas à

superfície das partículas apresentam maior tendência de disposição segundo uma conformação estendida em decorrência da repulsão eletrostática atuante ao longo do seu comprimento. O efeito inverso é previsto para as situações práticas nas quais a força iônica do meio é elevada e o grau de dissociação do dispersante é reduzido, conferindo caráter de neutralidade à macromolécula, e favorecendo uma conformação do tipo enovelada.

A Figura 5.11 mostra as possíveis configurações espaciais adotadas pelas cadeias de um polieletrólito ancoradas à superfície de partículas.

A configuração do tipo estendida (A) caracteriza-se pela projeção da cadeia em direção ao meio do solvente de forma a promover um acréscimo significativo do raio hidrodinâmico das partículas e contribuir para o impedimento estérico do sistema. Já a configuração do tipo “*train*” (C, E ou F), em contrapartida, caracteriza-se pelo enovelamento da cadeia e concentração preferencial de suas porções na região de interface próxima à superfície das partículas. A configuração do tipo alça (B) corresponde a uma condição intermediária na qual verificam-se múltiplos pontos de adsorção de uma mesma cadeia de polieletrólito em relação à superfície da partícula e projeção parcial de pequenas porções da macromolécula em relação ao meio solvente.

O efeito de dispersão em decorrência de contribuições de origem estérica só se torna possível para as configurações do tipo alça e “*train*” quando a espessura da camada adsorvida se estende além da zona de atuação das forças de van der Waals. Essa condição geralmente é satisfeita com maior facilidade com uso de dispersantes de alto peso molecular (Moreno, 1992).

As dificuldades e controvérsias de diversos pesquisadores sobre o assunto estão relacionadas ao fato de que o máximo grau de estabilidade não coincide necessariamente com a condição para qual se verifica máxima eficiência do dispersante. A Tabela V.2 ilustra uma compilação das condições gerais que controlam os mecanismos de estabilização eletrostático e eletroestérico tomando-se como referência as condições de pH do meio em relação ao ponto de carga nula do sistema.

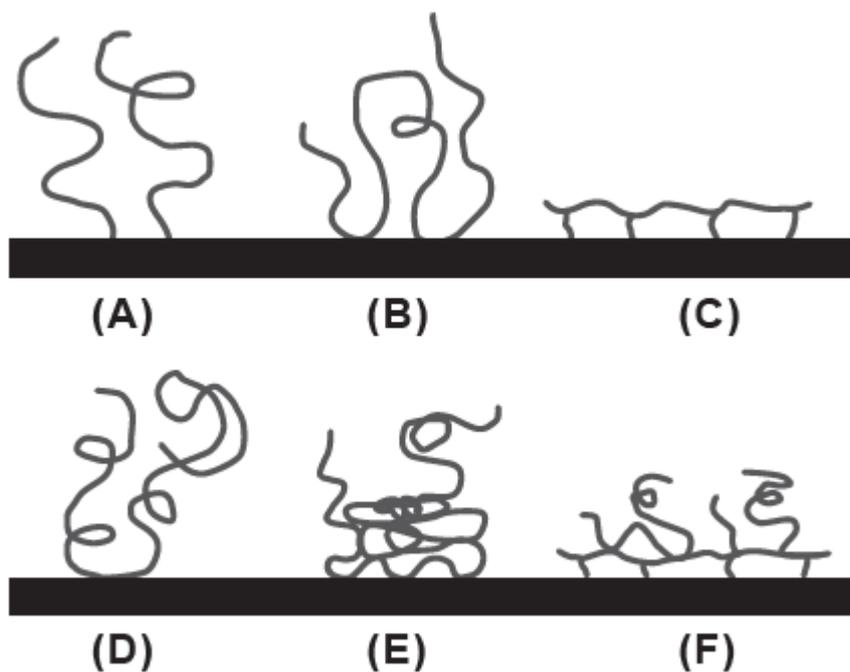


Figura 5.11: Possíveis configurações de moléculas poliméricas adsorvidas na interface sólido/líquido: (A) estendida: único ponto de interação (interações fracas); (B) adsorção na forma de alça (loop); (C) múltiplos pontos de interação (flat) (interações fortes); (D) espiral aleatório (moléculas com alto peso molecular); (E) distribuição não uniforme; (F) adsorção de multicamadas (Alagha, *et al.*, 2013).

Tabela V.2: Efeito do pH do meio sobre as principais variáveis a serem consideradas para previsão da eficácia de atuação dos mecanismos de dispersão (Guimarães, 2008).

Variável de análise	Condição do pH do meio	
	pH < pHP _{CM}	pH > pHP _{CM}
Densidade líquida de carga superficial	Positiva	Negativa
Eficiência de adsorção do dispersante	Elevada	Reduzida
Grau de dissociação dos grupos funcionais COOH do dispersante	Reduzido	Elevado
Tipo de conformação esperada para a cadeia polimérica	Enovelada	Estendida

5.2. MATERIAIS E MÉTODOS

As suspensões de ardósia foram preparadas com a adição do pó em solução aquosa contendo nitrato de potássio (KNO_3 – Sigma Aldrich – Pureza 99%) em concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e os dos dispersantes, ácido cítrico (Sigma Aldrich – Pureza >99,5%), poli (acrilato de amônio), poli (metacrilato de sódio) (PMANa), (Sigma Aldrich – solução aquosa 30%, $M_w \cong 9.500$), e poli (cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC, (Sigma Aldrich – solução aquosa 20%, $M_w = 100.000 - 200.000$), sob agitação, mantendo inicialmente o pH. Para cada dispersante utilizado foi preparada uma amostra de 100mL que permaneceu sob agitação durante 24 horas. Após agitação, mediu-se o pH das amostras e o mesmo foi ajustado na faixa de 1 a 13 para medidas de tamanho de partículas e potencial zeta.

As análises de distribuição de partículas tanto para o pó puro como para as suspensões foram realizadas usando o Malvern Mastersizer 2000, Malvern Instruments Ltd., UK. Algumas gotas de cada suspensão foram adicionadas, sob agitação, à célula para medidas de amostras em meio aquoso controlando os valores corretos de obscurecimento necessários para obtenção de dados precisos. Cada amostra foi analisada 10 vezes, por 10 segundos, e a média dessas 10 medições foram computadas. O índice de refração imaginário utilizado foi de 0,01 e o índice da água 1,33.

Medidas de potencial zeta foram realizadas usando o equipamento Malvern Zetasizer Nano séries. As suspensões preparadas foram diluídas (0,5% p/v) e submetidas a eletroforese onde as medidas de velocidade foram obtidas através do Laser Doppler e o sistema Malvern M3-PALS[®]. Foram utilizadas a Equação de Henry e a aproximação de Smoluchowski (1,5). A solução diluída preparada foi dividida em alíquotas que tiveram seu pH variado de aproximadamente 2 até 13 com adições de ácido nítrico (HNO_3 – Sigma Aldrich – solução 70% - $d = 1,413 \text{ g/mL}$ a 20°C) e/ou hidróxido de potássio (KOH – Sigma Aldrich – Pureza $\geq 85\%$).

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 5.12 mostra a distribuição de tamanho de partículas para suspensões de ardósia. Os testes foram realizados com as suspensões inicialmente concentradas, de 5%p/v a 70%p/v. Foram observadas curvas monomodais com tamanhos de partículas variando de 0,5 até 91 μ m, com pico principal em aproximadamente 5 μ m e um alargamento das curvas para esquerda à medida que a concentração de sólidos foi aumentada.

As curvas mostram a tendência natural da aglomeração das partículas de ardósia e a permanência desses aglomerados em suspensão mesmo após a diluição para medidas do tamanho de partículas. Isso já era esperado já que a ardósia utilizada apresentou elevada área superficial (15,8m²/g). Somando-se a isso, os diferentes constituintes presentes na ardósia quando adicionados à água adquirem tanto cargas positivas e negativas levando à atração e formação de agregados com diferentes configurações. A identificação dos aglomerados de partículas após a diluição sugere forte atração com possível formação de configurações lado-faça (LF) e lado-lado (LL) entre as partículas e também forças de atração eletrostáticas entre partículas de diferentes constituintes.

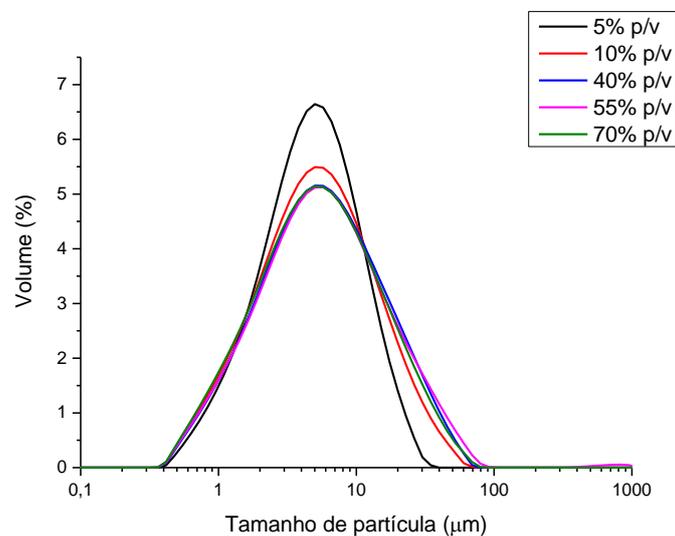


Figura 5.12: Distribuição de tamanhos de partículas para suspensões de ardósia com diferentes porcentagens de sólidos.

A Tabela V.3 mostra os diâmetros equivalentes para as suspensões de ardósia pura com diferentes porcentagens de sólidos. Nota-se a tendência natural a aglomeração da ardósia com

o aumento da porcentagem de sólidos devido a presença de diferentes minerais na rocha levando à formação de cargas contrárias nas superfícies quando as partículas são colocadas em água.

Tabela V.3: Diâmetros equivalentes para suspensões de ardósia pura com diferentes porcentagens de sólidos.

Ardósia Pura %p/v	d (10) - μm	d (50) - μm	d (90) - μm
1	1,45	4,36	9,12
5	2,1	5,1	13,1
10	2,1	6,0	19,54
40	2,1	6,0	20,7
55	2,1	6,4	24,6
70	2,0	6,6	25,4

As Figuras 5.13 e 5.14 mostram a distribuição do tamanho de partículas para as suspensões com poli(acrilato de amônio) e ácido cítrico respectivamente. Para as suspensões onde foram variadas inicialmente as porcentagens de sólidos e de dispersante os gráficos mostram curvas com distribuição bimodal similares.

As distribuições de tamanho de partículas para as suspensões com ácido cítrico e poli(acrilato de amônio) mostram curvas com um pico principal, extensões para a região submicrométrica e pequeno pico na região de maior tamanho de partículas, geralmente acima de 100 μm indicando a presença de aglomerados.

Na Figura 5.13 observa-se que o aumento da porcentagem de dispersante para mesma concentração de sólidos aumenta o volume de partículas menores em suspensão, na região submicrométrica, evidenciando a formação de aglomerados na faixa de 1 a 100 μm . Não foi observada a formação de aglomerados maiores que esse tamanho nos casos estudados.

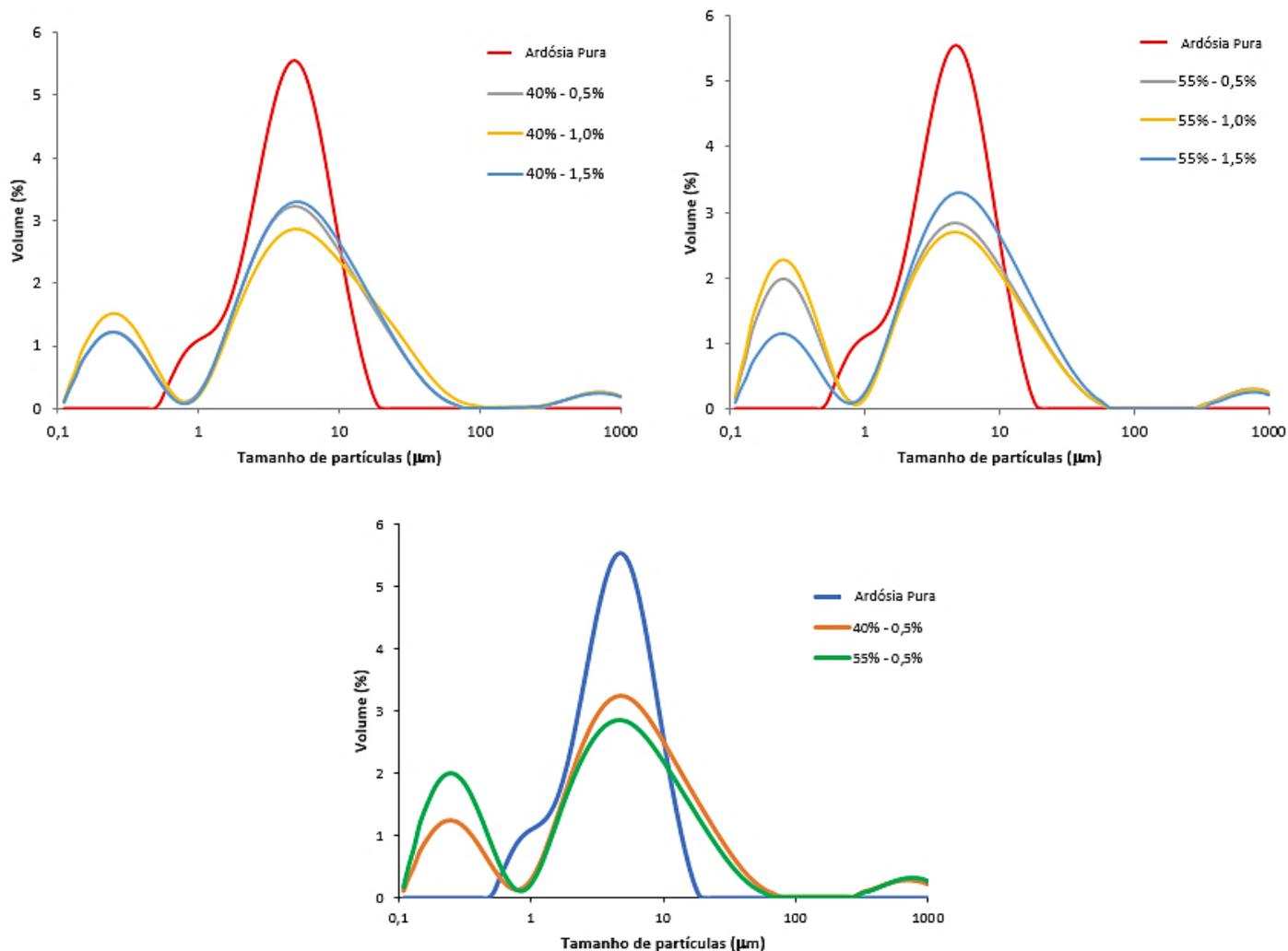


Figura 5.13: Distribuição de tamanhos de partículas para suspensões de ardósia com poli(acrilato de amônio).

Nas condições estudadas as suspensões com poli(acrilato de amônio) apresentaram valores de pH próximos de 9 indicando alta dissociação com aumento dos sítios de cargas negativas no polieletrólito. Considerando que nesse pH as partículas de ardósia, na sua maioria composta por óxidos, apresentam-se com carga negativa, diminui-se a interação devido a quantidade de polieletrólito adsorvida melhorando a dispersão da suspensão, na região submicrométrica, em relação às suspensões contendo ardósia pura. A maior presença dos grupos carboxila dissociados ($-\text{COO}^-$) nas cadeias pode permitir maior substituição pelos grupos hidroxilas ($-\text{OH}$) na superfície dos óxidos e/ou levar à formação de ligações de hidrogênio. A Tabela V.4 mostra a diminuição dos valores dos diâmetros equivalentes quando se aumenta a quantidade de polieletrólito.

Em relação a ardósia pura observa-se que os valores de d_{50} e d_{90} aumentam indicando que a adição do dispersante resulta na formação de aglomerados e os valores de d_{10} diminuem indicando maior dispersão nessa faixa de tamanho de partícula. Sugere-se que o fato observado é devido à presença dos diferentes constituintes da rocha e seus variados formatos. Partículas isotrópicas, como por exemplo o quartzo, apresentariam melhor dispersão devido ao seu menor tamanho e formato. Já partículas como moscovita apresentariam maior tendência a aglomeração por apresentarem-se alongadas e lamelares.

Mesmo com o aumento dos valores de d_{90} quando se aumentou as porcentagens de dispersante, observa-se a diminuição do mesmo indicando maior repulsão entre as partículas formadoras dos aglomerados de maiores tamanhos.

Tabela V.4: Diâmetros equivalentes para suspensões de ardósia com poli(acrilato de amônio).

Análise	d (10) - μm	d (50) - μm	d (90) - μm
Ardósia Pura	1,45	4,36	9,12
40% - 0,5%	0,29	4,50	20,4
40% - 1,0%	0,25	4,55	24,17
40% - 1,5%	0,29	4,64	19,75
55% - 0,5%	0,22	3,62	18,1
55% - 1,0%	0,21	3,34	17,7
55% - 1,5%	0,30	4,67	19,62
70% - 0,5%	0,18	3,92	10,24
70% - 1,0%	0,18	3,71	9,74

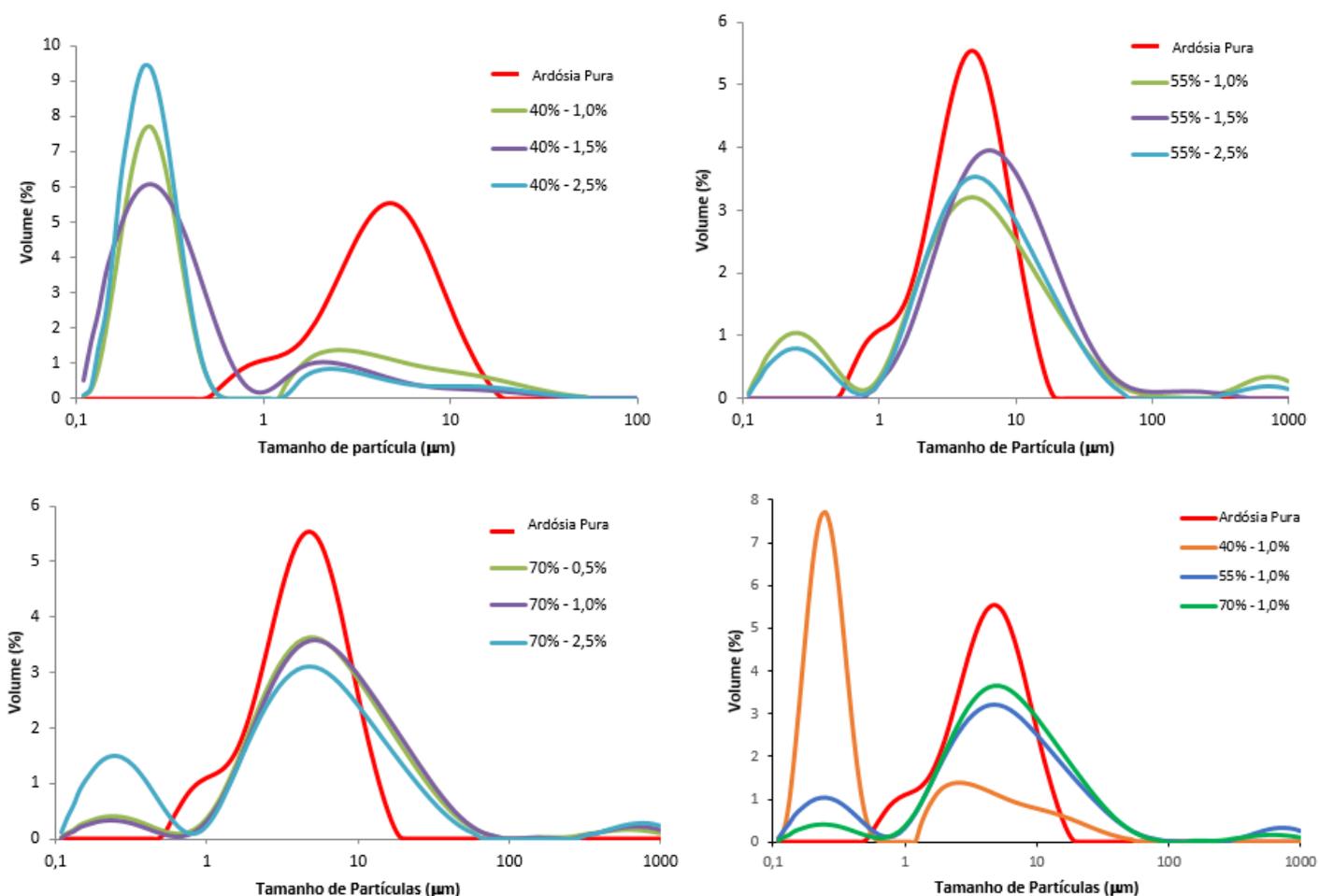


Figura 5.14: Distribuição do tamanho de partículas para as suspensões com ácido cítrico e ardósia pura.

A Figura 5.14 mostra as distribuições de tamanho de partículas das suspensões com ácido cítrico. Aumentando-se a porcentagem de sólidos ocorre um deslocamento das curvas para esquerda indicando a diminuição da eficiência da dispersão e formação de aglomerados, exceto para a suspensão com 40% de sólidos. A adição de pó de ardósia aumenta o pH das suspensões e a quantidade de ácido cítrico adsorvida nas partículas é menor. Hidber *et. al.* (1996) e Guimarães (2008) evidenciaram esse efeito com suspensões de alumina mostrando a dependência da adsorção com o pH. As suspensões com menor porcentagem de sólidos (40%) mostram o aumento do volume de partículas na região submicrométrica com o aumento da quantidade de ácido adicionado.

Cada molécula de ácido cítrico contém três grupos carboxílicos funcionais que sofrem dissociação sequencial com o aumento do pH, aumentando o grau de ionização das moléculas, de modo que, a valores de pH elevados, todos os três grupos carboxílicos apresentam-se

dissociados. Nos valores de pH trabalhados (entre 5 e 6), dois ou três grupos carboxílicos por molécula estão dissociados para todas as suspensões aumentando as possibilidades de interação com as partículas levando à repulsão. Esse fato não foi observado para as suspensões com elevadas porcentagens de sólidos devido às menores distâncias entre as partículas do sistema. Para as suspensões com 55%p/v de ardósia, a adição de ácido e, a consequente diminuição do pH, levaram a suspensões mais floculadas quando comparadas com as de maior porcentagem de sólidos.

Tabela V.5: Diâmetros equivalentes para suspensões de ardósia com ácido cítrico.

Análise	d (10) - μm	d (50) - μm	d (90) - μm
Ardósia Pura	1,45	4,36	9,12
40% - 1,0%	0,17	0,28	7,13
40% - 1,5%	0,15	0,29	2,64
40% - 2,5%	0,16	0,25	3,10
55% - 1,0%	0,34	4,73	23,21
70% - 1,0%	1,49	5,37	21,77

A Tabela V.5 mostra a diminuição dos valores dos diâmetros equivalentes quando se aumenta a quantidade de ácido cítrico para as suspensões contendo 40%p/v de sólidos em relação a ardósia pura. Para suspensões com maiores porcentagens de sólidos observa-se o elevado aumento dos valores d_{90} indicando a formação de redes de partículas.

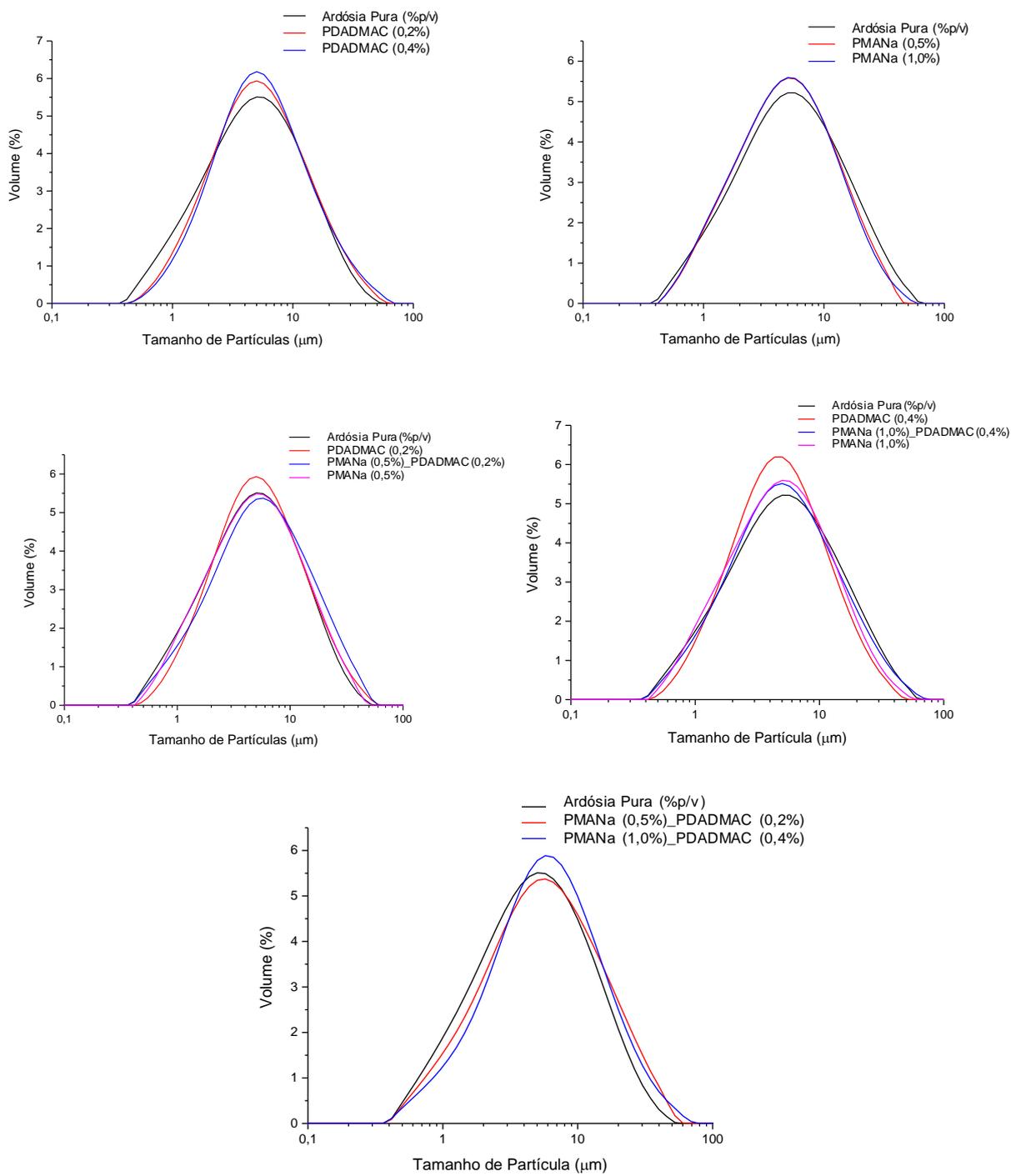


Figura 5.15: Distribuição do tamanho de partículas para as suspensões com sal ácido poli(metacrilato de sódio) (PMANa) e poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC.

A adição dos dispersantes ácido poli(metacrilato de sódio) (PMANa) e poli(cloreto de dialildimetilamônio) – (PDADMAC), tanto individualmente ou combinados, afetaram ligeiramente as curvas de distribuição de tamanho de partículas das suspensões que apresentam-se monomodais com picos variando entre 6 e 8,5 μ m (Figura 5.15). Os valores dos diâmetros equivalentes obtidos estão apresentados na Tabela V.6. Os valores aumentam em relação a ardósia pura e evidenciam a formação de aglomerados em todas as suspensões. Para o PMANa e as misturas contendo esse dispersante observou-se uma diminuição dos diâmetros na faixa de partículas submicrométricas.

Tabela V.6: Diâmetros equivalentes para suspensões de ardósia com poli(metacrilato de sódio) (PMANa) e poli (cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC.

Análise	d (10) - μ m	d (50) - μ m	d (90) - μ m
Ardósia Pura	1,45	4,36	9,12
PMANa_0,5%	1,27	4,55	14,98
PMANa_1,0%	1,25	4,50	14,82
PDADMAC_0,2%	2,06	5,35	17,75
PDADMAC_0,4%	2,08	5,08	14,58
PMANa_0,5%_PDADMAC 0,2%	1,17	4,37	16,06
PMANa_1,0%_PDADMAC 0,4%	1,29	4,70	16,98

A Figura 5.16 mostra as variações de pH para as suspensões com os dispersantes poli(metacrilato de sódio) (PMANa), poli(cloreto de dialildimetilamônio) – (PDADMAC) e ardósia pura. Com o aumento da porcentagem de sólidos, tanto para ardósia pura como para as suspensões com dispersantes, o pH diminuiu. Isso, principalmente, devido às reações com os íons hidroxila, estabelecendo uma densidade líquida de carga negativa na superfície das partículas.

As propriedades da carga superficial dos minerais determinam as forças de atração e repulsão que governam o grau de atração ou repulsão das suspensões de acordo com a teoria DLVO (Johnson *et al.*, 2000).

A estabilização eletrostática de suspensões com mais de uma fase sólida é dificultada, se não impossibilitada, devido à dificuldade de se encontrar uma faixa de pH onde todas as partículas têm uma carga superficial de mesmo sinal impedindo a aglomeração (Cesarano e Aksay, 1998). Para os filossilicatos presentes na ardósia, como moscovita, isso é ainda mais complicado devido à presença de planos basais distintos (lados e faces) cada um com diferentes propriedades de carga.

Estudos anteriores têm mostrado que nos minerais anisotrópicos similares (talco, caulinita, moscovita e vermiculita) as arestas (lados) dos minerais filossilicatos carregam uma carga que é dependente do pH da solução e passam por uma mudança de positivo para negativo quando o pH aumenta. Por outro lado, as faces carregam uma carga negativa que resulta da isomórfica substituição de Si^{4+} por íons com valência Al^{3+} ou Ti^{3+} nas camadas tetravalentes. Isso resulta em uma carga desbalanceada no plano tetraédrico levando as faces a adquirirem carga negativa permanente. O grau de substituição determina o grau de negatividade na superfície das faces e varia de acordo com o mineral. No caso de minerais com baixo grau de substituição as faces são neutras ou somente levemente carregadas negativamente e os minerais provavelmente comportam-se como se fossem isotrópicos. Entretanto quando existe um alto grau de substituição as faces apresentam forte carga negativa. Isso resulta em partículas com superfícies com distribuição de carga superficial anisotrópica e os minerais comportam-se diferentemente de minerais isotrópicos (Zhou and Gunter, 1992; Burdukova, *et al.*, 2007; Zhao, *et al.*, 2008; Yan, *et al.*, 2011; Alagha, *et al.*, 2013).

Comparando-se os valores de pH das suspensões com os diferentes potenciais de carga zero (PCN) dos constituintes da ardósia sugere-se que, tanto cargas negativas como positivas, podem estar presentes nas superfícies das partículas sendo essa diferença diminuída à medida que o pH é aumentado. Partindo-se desse princípio, algumas suposições sobre as possibilidades de interação entre os dispersantes e as partículas podem ser feitas: (1) PDADMAC adsorver nas superfícies das partículas negativas, tornando-as positivamente carregadas, (2) PMANa adsorver nas superfícies das partículas levando as mesmas a ficarem negativamente carregadas, (3) PDADMAC adsorver nas partículas negativas e suas cadeias poliméricas interagirem com as partículas negativamente carregadas e/ou com as cadeias poliméricas do PMANa, (4) o inverso da anterior, porém sob ação do PMANa, (5) interação entre os dois dispersantes individualmente e (6) interação entre partículas de ardósia.

Em valores de pH acima de 8,5 o PMANa encontra-se negativo e totalmente dissociado (Santhiya, *et al.*, 2000; Cesarano e Aksay, 1988) e a sua adição em maiores concentrações aumenta o pH das suspensões. Nessas condições as cadeias poliméricas estariam na forma estendida e possibilitaram a interação com as partículas de ardósia positivamente carregadas (situação 3), formando aglomerados de partículas. Já no PDADMAC, nos valores de pH trabalhados, os grupos amina apresentam-se parcialmente protonados. De acordo com Leja (1982), em pH 10,5 apenas 50% dos grupos se encontram na forma não protonada. A dissociação dos grupos amina é favorecida em valores de pH mais ácidos e à medida que se aumenta o pH predomina a forma molecular dos grupos. Essa situação levaria a condição de adsorção nas partículas negativas em diferentes sítios com configuração possivelmente enovelada e posterior interação com as cadeias de PMANa, formando aglomerados.

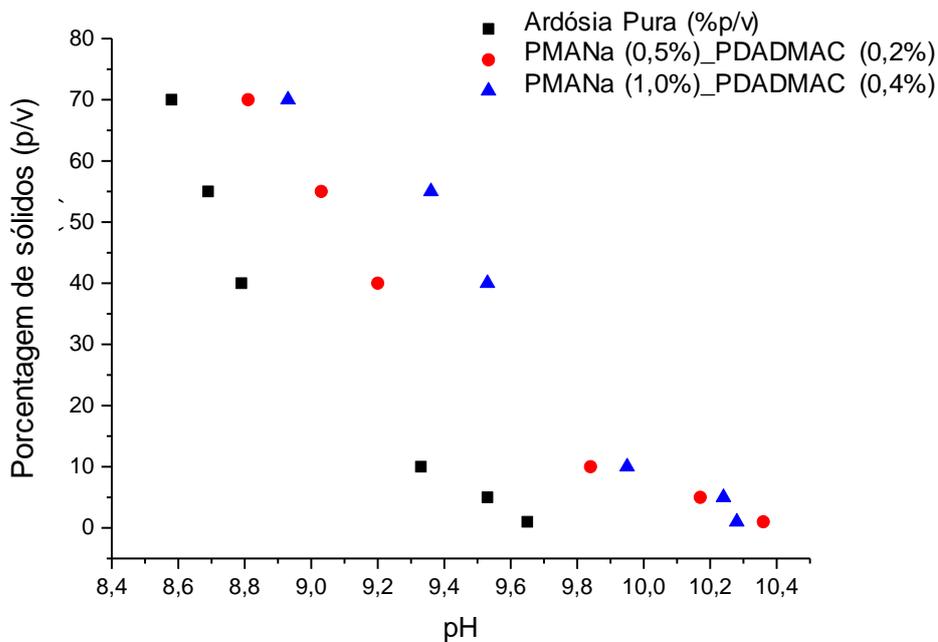


Figura 5.16: Variação de pH para as suspensões com os dispersantes ácido poli(metacrilato de sódio) (PMANa), poli(cloreto de dialildimetilamônio) – (PDADMAC) e ardósia pura.

Para avaliar a influência da interação entre os dois dispersantes foi feito um estudo do tamanho de partículas em função da razão estequiométrica em massa ($r = \text{PMANa}/\text{PDADMAC}$) em diferentes soluções preparadas com os dois polieletrólitos.

A Figura 5.17 mostra o tamanho de partículas em função da razão estequiométrica (r). Para as soluções com os polieletrólitos puros foram detectados pequenos tamanhos de partículas podendo esses valores serem atribuídos as cadeias poliméricas. À medida que se aumenta a quantidade de PMANa nas soluções observa-se um deslocamento das curvas para a direita indicando a interação entre as moléculas dos polieletrólitos como era esperado já que o PMANa é um polieletrólito aniônico e o PDADMAC é um polieletrólito catiônico. O aumento acima da proporção estequiométrica em massa ($r = 0,67$) mostra a predominância de forças repulsivas devido ao excesso de carga negativa do PMANa.

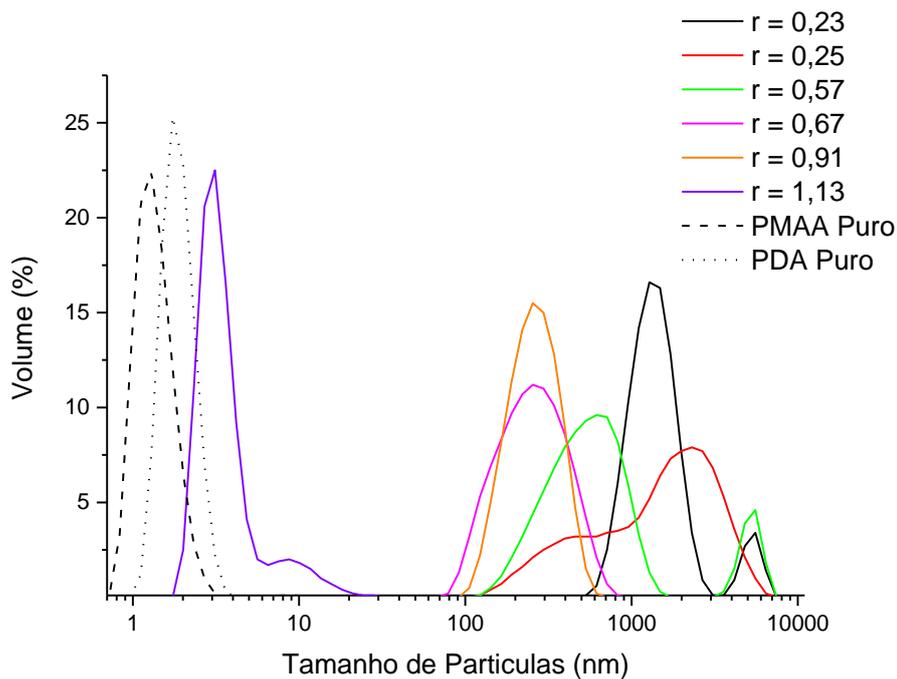
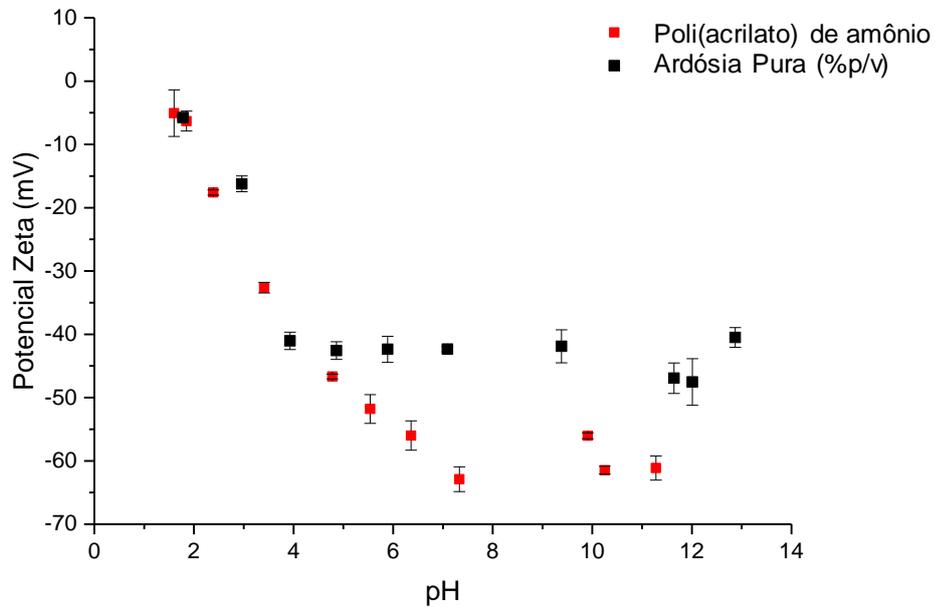


Figura 5.17: Distribuição do tamanho de partículas em função da razão estequiométrica (r) para as soluções com os polieletrólitos puros

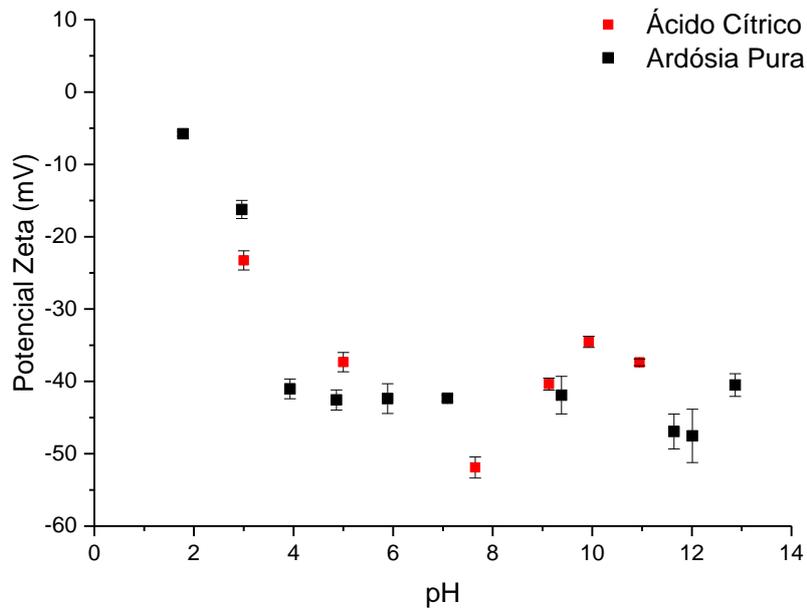
Após o estudo da interação entre as cadeias dos polieletrólitos puros em solução sugere-se que essa interação é possível e pode afetar a dispersão das partículas devido às elevadas porcentagens de sólidos utilizadas.

No presente capítulo, é importante ressaltar a limitação da técnica aplicada a medidas de tamanho de partículas quando se trabalha com sistemas de partículas alongadas ou planas já que a técnica utiliza o volume de uma esfera de diâmetro equivalente. Além disso, a formação de aglomerados pode levar ao negligenciamento da identificação de partículas menores que ficariam sob a sombra das partículas maiores.

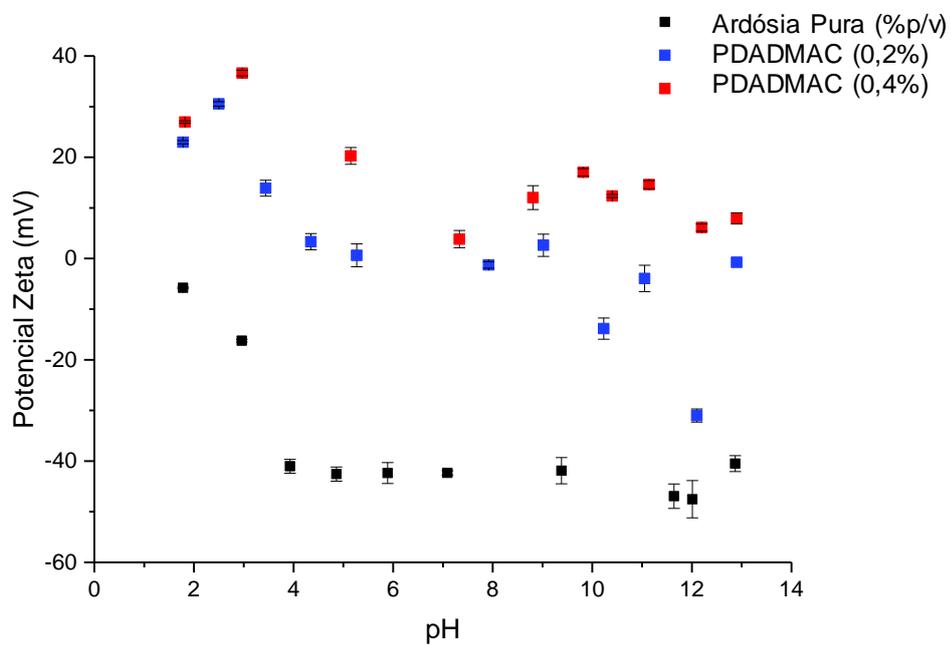
As Figuras 5.18-5.22 mostram as análises de potencial zeta para o poli(acrilato de amônio), ácido cítrico e PMANa, PDADMAC e para as suspensões com PMANa/PDADMAC, respectivamente em função do pH.



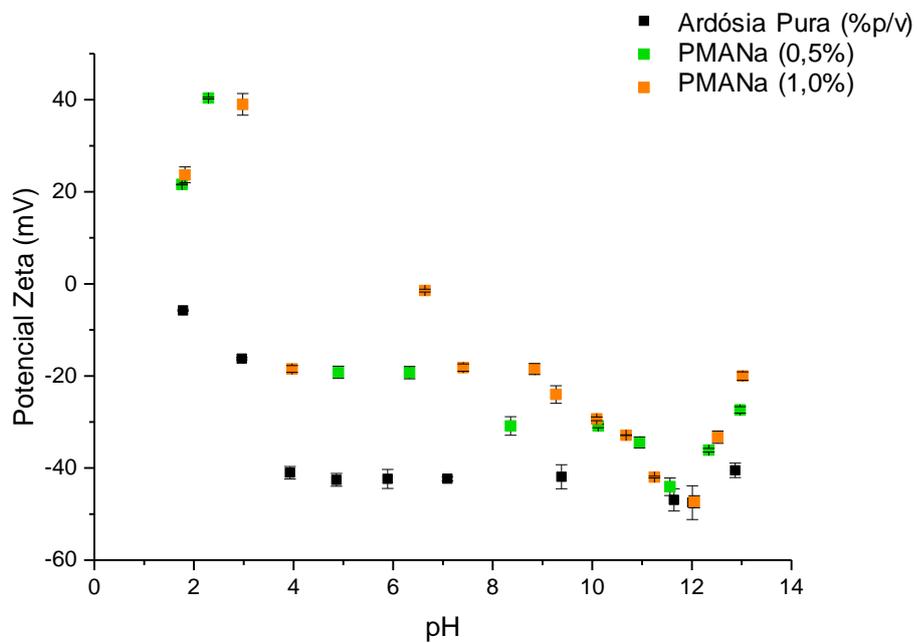
Figuras 5.18: Potencial zeta em função do pH para as suspensões com poli(acrilato de amônio)



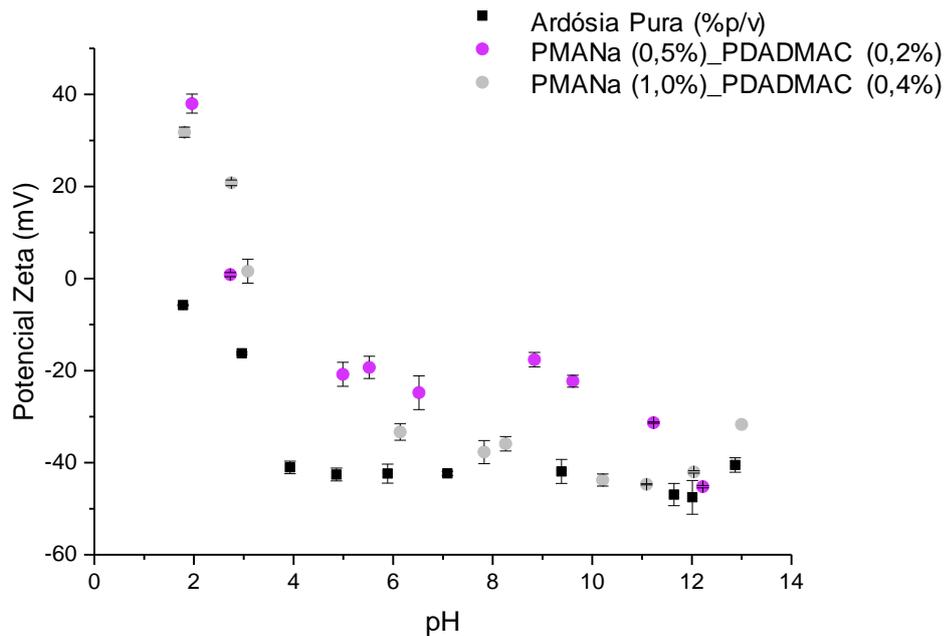
Figuras 5.19: Potencial zeta em função do pH para as suspensões com ácido cítrico



Figuras 5.20: Potencial zeta em função do pH para as suspensões com PDADMAC



Figuras 5.21: Potencial zeta em função do pH para as suspensões com PMANa



Figuras 5.22: Potencial zeta em função do pH para as suspensões com poli(acrilato de amônio)

No caso de suspensões de misturas de diferentes minerais, a formação de uma suspensão estável depende das características físico-químicas da superfície de cada componente. A contribuição de cada um depende da quantidade relativa, bem como da sua reatividade das superfícies em relação aos demais elementos do sistema. Os minerais presentes na ardósia apresentam características superficiais bastante diferentes no que diz respeito à sua acidez/basicidade com relação à água. Os pontos isoelétricos (IEP) desses minerais são objeto de estudo de diversos autores (Burdukova *et al.*, 2007; Zhao *et al.*, 2008; Ndlovu *et al.*, 2011; Yan *et al.*, 2011; Alagha *et al.*, 2013, Au *et al.*, 2014) e diferentes valores são obtidos de acordo com as técnicas utilizadas.

A carga superficial dos minerais são tipicamente medidas usando as propriedades eletroforéticas através do potencial zeta, cujos cálculos de conversão consideram partículas uniformes, lisas e esféricas. No caso de minerais com propriedades planares, alongados e finos, a mobilidade eletroforética não é apenas função da carga superficial das partículas, mas também da orientação das partículas com relação ao movimento. Além disso, os valores são, geralmente utilizados para materiais contendo um único tipo de sólido. Por essa razão, as medidas de potencial zeta realizadas nesse trabalho não foram utilizadas para estimar a carga superficial

das superfícies das partículas e sim, para avaliar as propriedades globais das suspensões em conjunto com técnicas reológicas e de sedimentação.

Os valores de potencial zeta obtidos para todas as suspensões foram, em geral, negativos para as faixas de pH avaliadas. Em relação a ardósia pura, apenas as suspensões com o dispersante poli(acrilato de amônio) apresentaram valores mais negativos. Os valores obtidos para as suspensões com ácido cítrico e mistura de PMANa e PDADMAC foram maiores ou próximos dos valores de potencial zeta para ardósia pura. No caso do PDADMAC e PMANa conjuntamente, os valores obtidos foram negativos apenas para valores de pH acima de 11 e positivos para valores de pH 4, respectivamente.

Os valores obtidos para as suspensões com os dispersantes PMANa e PDADMAC conjuntamente sugerem uma dominância das cargas superficiais das partículas da ardósia em valores específicos de pH, carga positiva abaixo de pH 4 e carga negativa acima de pH 11.

Os gráficos das Figuras 5.18 a 5.22 mostram uma tendência geral para uma possível neutralização de carga superficial para valores de pH entre 1 e 4 e valores mais negativos de potencial zeta entre pH 10 e 11.

Os valores de potencial zeta para ardósia pura, apesar de maiores do que para algumas suspensões, não levaram à obtenção de sedimentos menores, ou seja, a adição dos dispersantes mostrou um grau de defloculação maior exibindo sedimentos menores e mais compactos sugerindo uma contribuição do efeito estérico proporcionado pela adsorção polimérica sobre a superfície das partículas. Pandolfelli *et al.* (1997) verificaram um efeito semelhante para suspensões de alumina contendo PMANa.

A análise da ardósia natural em suspensão mostra um comportamento que é comum a muitos minerais formados por aluminossilicatos. Em toda faixa de pH analisado, a ardósia apresenta valores negativos de potencial zeta não apresentando potencial de carga zero (PCN). A carga total superficial negativa aumenta com o aumento do pH possivelmente pela adsorção dos íons hidroxila na superfície dos minerais.

A adição dos aditivos aniônicos à ardósia mostra uma tendência geral onde o potencial zeta diminui com o aumento do pH do meio. Conforme se aumenta o pH das suspensões, há uma

concentração grande de íons OH^- e a diferença de cargas entre a camada de Stern e a superfície, resulta em um saldo negativo de cargas. Em valores de pH ácido, valores positivos de potencial zeta foram observados nas suspensões com adição de PMMA. Nas faixas de pH investigadas as cadeias do PMANa tendem a ficar neutras e enoveladas, porém, podem cobrir grande parte da superfície da partícula.

As suspensões contendo o aditivo catiônico (PDADMAC) apresentaram valores positivos de potencial zeta que diminuíram à medida que se aumentou o pH das suspensões. O dispersante catiônico se adsorve na superfície da ardósia por atração eletrostática neutralizando a superfície. Em valores elevados de pH o potencial zeta torna-se negativo devido à baixa protonação dos grupos amina nas cadeias.

A adsorção de aditivos aniônicos é extensiva e as propostas para os mecanismos envolvidos são várias, entre elas: (1) ligação entre troca de hidroxilas da superfície dos minerais com grupo carboxila negativo dos polímeros, (2) formação de ligação de hidrogênio entre os grupos hidroxila da superfície com o grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) dos polímeros, (3) ponte entre os cátions divalentes nos sítios carregados negativamente nas superfícies dos minerais e os grupos carboxilato do polímero, (4) geração de prótons nos lados das superfícies dos minerais cristalinos pela polarização das moléculas de água em contato com cátions intercambiáveis das argilas seguida da transferência do hidrogênio do grupo das aminas e adsorção do polímero nos sítios protonados e (5) ligação hidrofóbica entre as cadeias de carbono dos polímeros aniônicos e os planos basais não carregados das argilas (Theng, 1982; Nabzar, *et al.*, 1986; Hadar e Rami, 2003; Burdukova, 2007; Alagha, *et al.*, 2013).

Devido à presença dos grupos carboxila nos dispersantes aniônicos utilizados sugere-se a formação de ligações de hidrogênio como a principal força para adsorção de polímeros aniônicos na superfície das partículas de ardósia e/ou substituição dos grupos hidroxila por carboxila. Superfícies como moscovita e sílica (constituintes presentes em maior porcentagem na rocha) contêm grupos silanol ($-\text{SiOH}$) com capacidade para participar das ligações de hidrogênio. Os planos basais da moscovita contêm oxigênios que são bons doadores de elétrons mas por isso silanol dos planos basais, assim como os grupos Si-OH e Al-OH livres nas faces são adequados para adsorção. Kar *et al.*, (1973); Kusmolsk (2001); Liu, (2007); Burdukova (2007); Yin e Drelich (2008); Yan *et al.*, (2011); Alagha *et al.*, (2013) em seus estudos com aluminossilicatos destacam as ligações de hidrogênio como possível forma de interação.

CAPÍTULO 6

INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DAS PARTÍCULAS NA SEDIMENTAÇÃO

6.1. INTRODUÇÃO

A estabilidade coloidal é vital para processamento cerâmico quando estão envolvidas partículas suspensas. O controle da estabilidade é governado pela interação entre partículas e determinada pelo balanço entre as forças de atração e repulsão atuantes no sistema. Sem estabilidade as partículas se agregam rapidamente podendo levar a segregação e macroscópica sedimentação resultando em instabilidade. Este capítulo foca na influência das propriedades das partículas de ardósia e dos aditivos utilizados no comportamento de sedimentação das suspensões. Duas técnicas, gravitacional e de centrifugação foram realizadas e comparadas.

6.2. FUNDAMENTOS DA SEDIMENTAÇÃO

Sedimentação é um fenômeno, no qual em uma suspensão multifásica, as partículas sólidas se acomodam, criando uma camada de sedimentos. O estudo de tal fato é importante para o desenvolvimento tecnológico tanto em escala industrial quanto laboratorial. Industrialmente as técnicas de análise de sedimentação têm sido utilizadas em diferentes aplicações, como por exemplo: tratamentos de água para separar impurezas sólidas da água por coagulação e floculação, processamento mineral e monitoramento ambiental (Lakehal, 2002; Nasser e James, 2006), floculação e sedimentação de minerais em tanques de armazenamento (Hunter, 2013), estudo da estabilidade de suspensões para utilização em processamento cerâmico (Palhares, *et.al.*, 2016), avaliação da influência da morfologia na sedimentação (Glotzer e Solomon, 2007).

A homogeneidade das partículas em suspensão, a concentração de sólidos e as forças aplicadas (centrífuga e gravitacional) são parâmetros chave para análise do fenômeno de sedimentação.

Os ensaios de sedimentação são formas práticas de avaliar o comportamento de uma suspensão, pois, assim como os testes de viscosidade, podem ser realizados com os parâmetros mais próximos das necessidades reais, sem necessidade de diluição.

Esses testes podem ser realizados em provetas simples. Após a preparação, as suspensões são transferidas para as provetas e a altura dos sedimentos é monitorada por um determinado período de tempo, ou através de técnicas gravitacionais e de centrifugação. Reed (1995) apresenta um esquema mostrando as zonas que podem ser formadas durante o ensaio de sedimentação (Figura 6.1).

Em suspensões floculadas, o processo de sedimentação visível corresponde ao decréscimo da zona 2 e aumento da zona 1. É muito difícil identificar as zonas 3 e 4, sendo que ao final são observadas duas regiões: uma de líquido clarificado e uma de sedimentos. Em suspensões dispersas, o que se torna visível é o aparecimento da zona 4, sendo que com o tempo é possível distinguir a zona três e dois. Em muitos casos a zona 1 é dificilmente identificada, já que o líquido acima da região de compressão se mantém turvo, indicando a presença de material particulado em suspensão. A Figura 6.2 mostra esquematicamente o processo de sedimentação em suspensões floculadas e não floculadas.

Técnicas de sedimentação e reologia são capazes de determinar o comportamento das partículas em uma suspensão. A combinação do tamanho, forma e densidade das partículas irá influenciar a sedimentação. Além disso, a fração de sólidos e a concentração de íons na suspensão também podem alterar suas características e mudar seu comportamento. Os fatores são dependentes das forças atrativas de interação entre as partículas. Se essas forças são elevadas, agregados serão formados na suspensão e seu comportamento será alterado pelo aumento na taxa de sedimentação (Biggs, *et al.*, 2013).

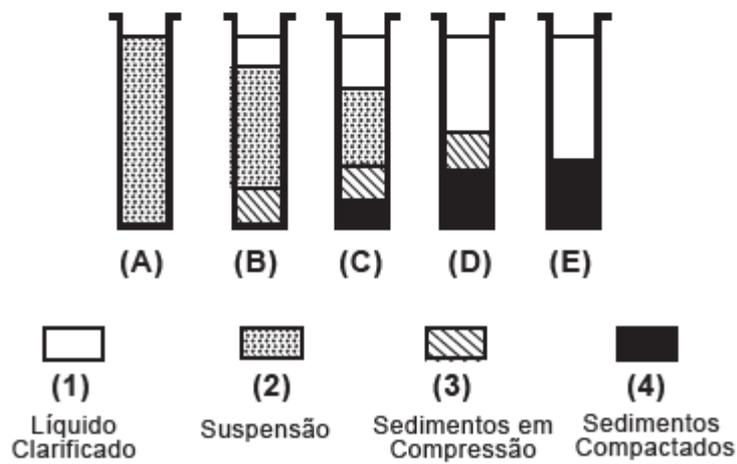
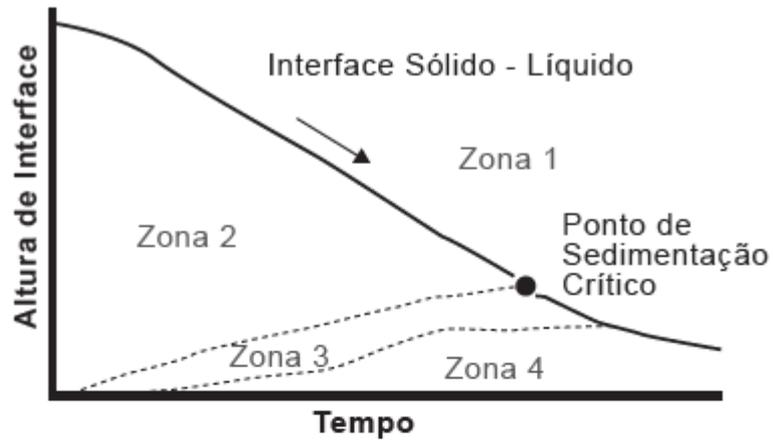


Figura 6.1: Zonas formadas no teste de sedimentação (Reed, 1995)

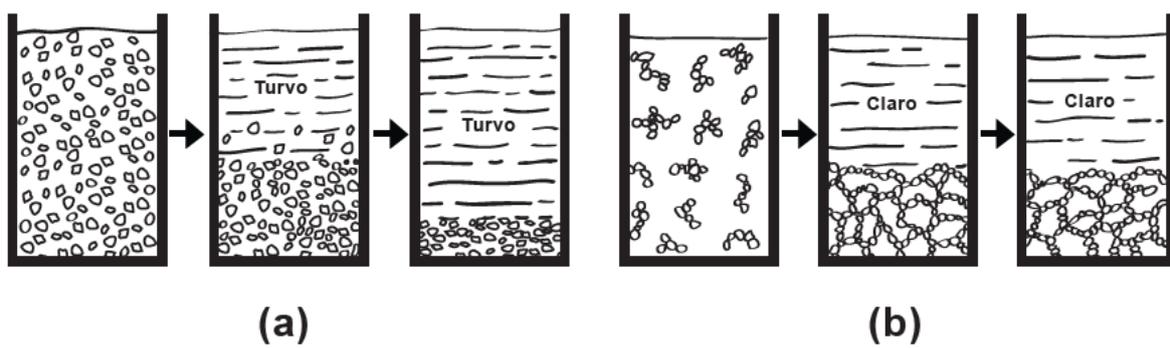


Figura 6.2: Sedimentação em Suspensões (a) dispersas e (b) floculadas (Reed, 1995)

6.2. AÇÃO GRAVITACIONAL SOB AS PARTÍCULAS EM UM FLUIDO

A sedimentação requer o entendimento da contribuição das forças que resistem ao movimento das partículas através do meio sob a ação das forças gravitacionais. A Lei de Stokes define as leis de movimento de partículas de formato esférico em um fluido. As três forças atuando sobre o corpo são a força de arraste (F_d) do fluido, atuando no sentido vertical para cima, a força de empuxo (F_b), correspondente a massa de fluido deslocada e a força gravitacional (mg) atuando para baixo. Ao combinar as forças envolvidas e o volume da esfera, é possível obter uma Equação (Equação 5.1) que define a velocidade de sedimentação da partícula.

$$F_b + F_d = mg \quad (6.1)$$

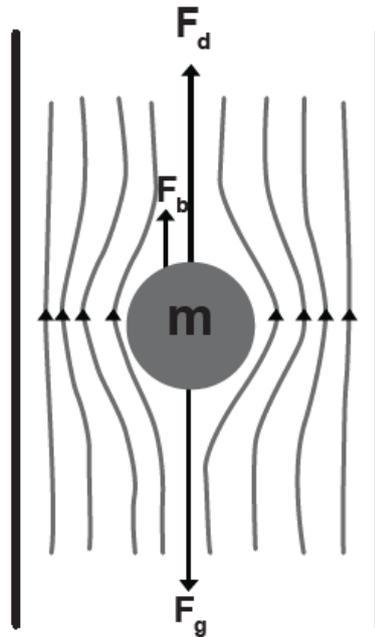


Figura 6.3: Forças que contribuem para o movimento de partículas esféricas em um fluido em regime laminar sob a ação da gravidade (Hiemenz e Rajagopalan, 1997).

A Figura 6.3 ilustra a força de arraste aplicada pelo fluido incompressível atuando sobre a partícula. A força de arraste evidencia a dependência do número de Reynolds (Re), o qual considera o comportamento inercial e viscoso de um fluido. Maiores Re resultam em escoamentos turbulentos, ao passo que menor Re , o fluxo é ininterrupto e uniforme, gerando um fluxo laminar. Considerando uma partícula em queda com baixa velocidade em um fluido,

a força de arraste na região laminar pode ser dada pela Equação 6.2 (Macmillan, 2010; Stokes, 1951):

$$F_d = 6 \cdot \pi \cdot \mu \cdot V \cdot d \quad (6.2)$$

onde μ é a viscosidade do fluido, V da velocidade e d é o diâmetro da esfera.

A força de empuxo é dependente da densidade do fluido, a aceleração gravitacional e o volume da partícula esférica, sendo que a força de empuxo pode ser representada pela Equação 6.3:

$$F_b = m_{df} \cdot g = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{fluido} \cdot g \quad (6.3)$$

onde m_{df} é a massa do fluido e ρ_{fluido} é a densidade do fluido. Combinando as equações é possível chegar à seguinte relação:

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{fluido} \cdot g + 6 \cdot \pi \cdot \mu \cdot V \cdot d = mg \quad (6.4)$$

Uma partícula esférica partindo do repouso, em condições iniciais, exibe alta velocidade uma vez que a resistência ao cisalhamento é baixa. À medida que a força de empuxo aumenta, a aceleração resultante da partícula é reduzida e, por fim, um equilíbrio de forças é obtido quando a aceleração é zero, obtendo uma velocidade terminal, expressa pela Equação 6.5:

$$U_T = \frac{2 r^2 (\rho_e - \rho_{fluido})}{9 \mu} g \quad (6.5)$$

A partir da Lei de Stokes, assume-se que a sedimentação da partícula é dependente de propriedades do sólido como a densidade; propriedades do fluido, como a viscosidade e as interações entre as partículas, assim como as interações soluto-solvente.

O completo entendimento do comportamento de sedimentação requer conhecimento de diversos fatores envolvidos no processo, como: efeito da velocidade de sedimentação e a contribuição das interações entre as partículas quando a fração volumétrica é variada, as propriedades da partícula, as propriedades do fluido e a temperatura.

A centrifugação promove uma melhora na atuação das forças que favorecem a sedimentação. A força é representada por $F = m.a$, onde F é a força em Newton (N), m é a massa da partícula em quilogramas (kg) e a é a aceleração (m/s^2), representada pela força gravitacional. A força centrífuga é expressa como $F = \omega^2.r$, onde ω é a velocidade angular (radiano) e r é o raio de rotação.

A Lei de Stokes considera partículas esféricas rígidas, regulares e lisas; baixa concentração de sólidos onde o efeito de parede não é contabilizado; as partículas estão em fluxo laminar ($Re < 0,2$) e não há influência da temperatura. Considerando a complexidade da ardósia, no que diz respeito aos constituintes presentes e formato das partículas, é esperado que o comportamento de sedimentação desvie do regime de Stokes, apresentando o comportamento onde a sedimentação é dificultada pela formação de uma rede de partículas (*hindered settling regime*).

6.2.1. Regimes de Sedimentação

Um ensaio típico de sedimentação requer a análise da evolução da interface sólido-líquido em função do tempo. Há quatro principais regimes de sedimentação que descrevem o comportamento das partículas em suspensão que podem ser observados em um ensaio de sedimentação onde a altura da interface sólido-líquido é monitorada em função do tempo. A sedimentação depende de fatores como: as características das partículas, se elas estão dispersas ou em flocos; a concentração das partículas em suspensão, estando diluída ou concentrada. As características irão determinar qual é o regime de sedimentação do sistema. A Figura 6.4 mostra os regimes de sedimentação.

Segundo Neepa (2014), o regime tipo 1 é característico de uma região de sedimentação discreta. Nesta região a sedimentação ocorre em uma suspensão diluída na qual as partículas não apresentam tendência de alterar forma ou tamanho sob gravidade com o passar do tempo. As partículas se acomodam como corpos distintos, não havendo interação com partículas vizinhas.

O regime tipo 2 mostra um comportamento de sedimentação onde ocorreu floculação. Essa região depende das propriedades da partícula (tamanho, forma e densidade) e do grau de agregação e da dispersão das partículas envolvidas. Agregação de partículas pode ocorrer nesta região, sendo que a frequência de colisão entre as mesmas é diretamente proporcional à

concentração de sólidos e o nível de turbulência do sistema. Muita turbulência promove tanto o rompimento quanto a formação de agregados. De uma série de fatores depende a formação e/ou quebra de agregados, como a força das interações inter-partículas, orientação, tamanho e velocidades relativas das partículas na iminência de colidirem. Em sistemas com boa dispersão de tamanhos, partículas grandes com maiores velocidades de sedimentação apresentam maiores velocidades que partículas pequenas, criando uma dispersão onde sedimentação e segregações ocorrem. Sistemas contendo aglomerados de partículas possuem maiores velocidades de sedimentação nessa região, comparado a sistemas sem agregados.

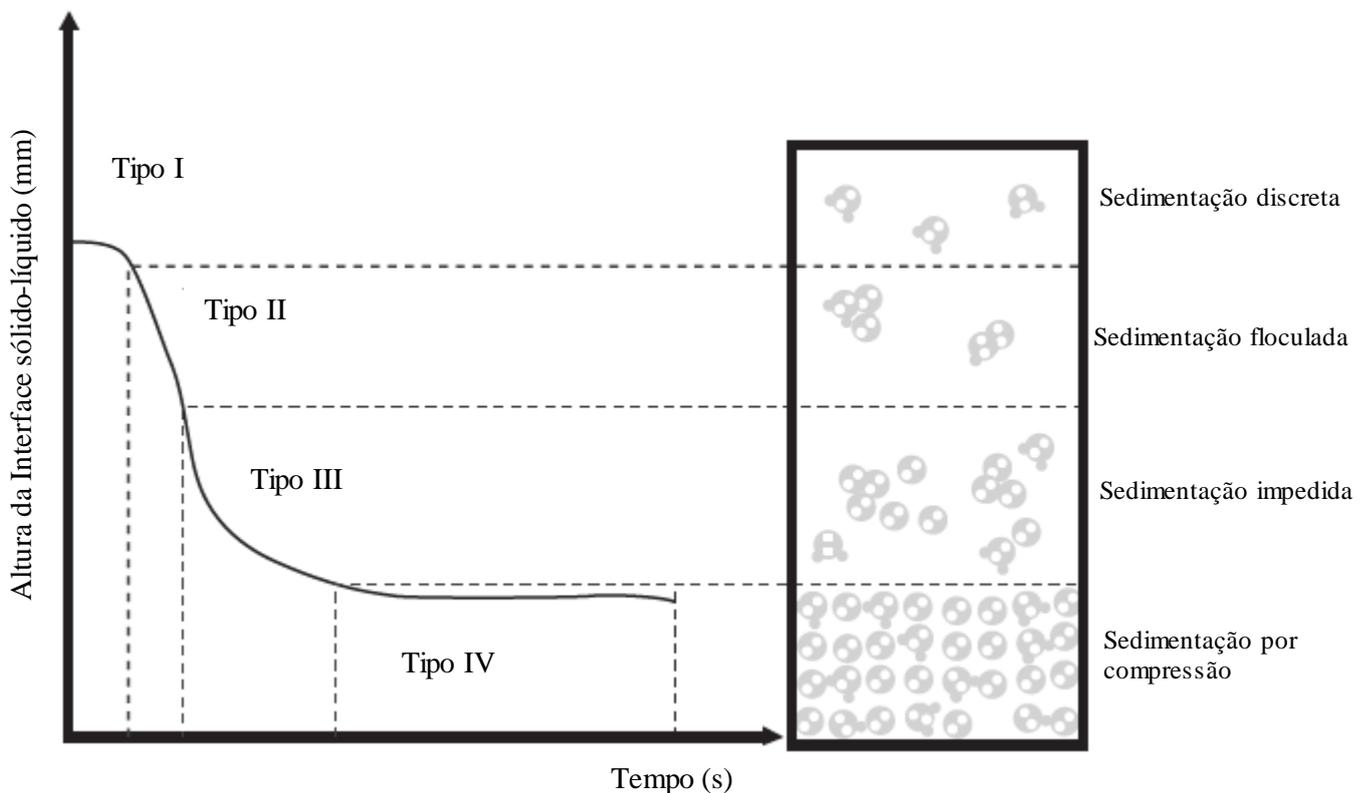


Figura 6.4: Regimes de sedimentação em uma suspensão (Neepa, 2014).

No regime tipo 3, região onde ocorre o efeito “*hindered settling*”, que pode ser definido como a dificuldade de sedimentação provocado pela rede de partículas formada em suspensão. A concentração de sólidos é alta o suficiente para tornar muito significantes as interações partícula-partícula que passam a dominar o comportamento da interface de sedimentação. Sob altas concentrações de sólidos, as forças fortes de coesão e/ou efeitos de partícula (como forma) são capazes de restringir o movimento das mesmas. Esses efeitos podem causar deslocamentos do fluido, interferindo na sua velocidade de fluxo em torno das partículas vizinhas. As partículas

nesta região se sedimentam juntas, criando uma interface distinta entre o líquido clarificado e as partículas em sedimentação.

O regime tipo 4 mostra a região de sedimento em compressão. A densidade de sólidos é extremamente alta nesta região e a massa de partículas cria uma camada comprimida acima do ponto de gel que é submetido a compressões mecânicas com a continuação do processo de sedimentação. O grau de compressão é dependente das propriedades das partículas.

A taxa de sedimentação no regime tipo III é extremamente baixa. A função expressa pela Equação 6.6 pode ser usada para descrever a sedimentação nesta região.

$$H_t - H_\infty = (H_0 - H_\infty)e^{m(t-t_0)} \quad (6.6)$$

onde, H_t é a altura dos sólidos em um tempo t , H_∞ é a altura dos sólidos em um t infinito e H_0 é a altura em um t inicial e a massa m é constante.

6.2.2. Efeito de Impedimento (“*Hindered Settling*”)

O comportamento de sedimentação de uma suspensão cerâmica se diferencia muito do previsto pela Lei de Stokes. Tal lei é baseada na queda livre de partículas individuais.

Muitos estudos, teóricos e práticos, vêm tentando definir uma função matemática para o efeito de impedimento provocado pelas próprias partículas durante a sedimentação (Richardson e Zake, 1954; Richardson e Mirza, 1979; Felice, 1994; Zhu, *et al.*, 2007). Richardson e Zaki, (1954) estudaram o comportamento de partículas esféricas uniformes sedimentando em um fluido e propuseram um fator de correção na lei de Stokes. Os valores observados experimentalmente apresentaram boa concordância com os valores teóricos para suspensões com concentrações volumétricas superiores a 0,05. A Equação de Richard e Zaki (Equação 6.7), é uma expressão matemática para a velocidade de sedimentação de partículas agregadas considerando o efeito de “*hindered settling*”.

$$U_o = (U_t - \phi)^n \quad (6.7)$$

A Equação considera a correção da velocidade de queda livre das partículas U_T . Esta é uma relação empírica entre a velocidade de sedimentação e a fração volumétrica de sólidos, ϕ . A constante n , é dependente do número de Reynolds e do diâmetro do capilar. A função descrita na Equação 6.7 descreve a redução na velocidade das partículas com o aumento da concentração de sólidos na suspensão.

O efeito de “*hindered settling*”, ou impedimento de sedimentação, ou atraso, ou retardo, apresentado pelas partículas em sistemas com elevadas frações de sólidos é devido a interações com partículas vizinhas e o fluxo de fluido em torno da partícula. O fluido é empurrado em direção vertical para cima criando um movimento contrário das partículas em sedimentação.

Os valores de n variam de acordo com o tamanho das partículas e número de Reynolds. A Tabela VI.1 indica a variação de n com o comportamento do fluxo.

Tabela VI.1: Valores de n de acordo com a variação do número de Reynolds (Holdich, 2002)

Número de Reynolds (Re)	n
$< 0,2$	4,65
$0,2 < Re < 1$	$4,35 Re^{-0,03}$
$1 < Re < 200$	$4,45 Re^{-0,1}$
$200 < Re < 500$	$4,45 Re^{-0,1}$
$Re > 500$	2,39

Um valor empírico de $n = 4,65$ é sugerido para soluções monodispersas na região laminar do fluxo.

As dispersões utilizadas na indústria possuem uma vasta distribuição de tamanho, densidade e forma de partículas, formando sistemas polidispersos o que dificulta a escolha do melhor número de n a ser aplicado.

Davies *et al.*, (1975) expressaram as implicações das teorias propostas para prever o fenômeno de sedimentação com impedimento. Os autores observaram que o efeito foi elevado em sistemas com frações de volume de partículas baixas. Isto foi um indicativo que a ação de impedimento na sedimentação é também função das forças de interação entre as partículas

ocorrendo quando a coesão partícula-líquido reduz o efeito da densidade do sólido, o que resulta na repulsão entre as partículas solvatadas. A redução da velocidade de sedimentação é estabelecida como resultado de repulsões eletrostáticas que previnem a coesão partícula-partícula.

De acordo com os autores, os principais fatores que influenciam redução, ou impedimento da sedimentação são:

- Alta polaridade da dispersão. Um acréscimo na polaridade e na fração volumétrica das partículas aumenta o efeito de redução da velocidade de sedimentação;
- Formação de agregados. Sólidos iônicos formam agregados com a adição de eletrólitos que reduzem a densidade de cargas na superficiais, favorecendo as forças atrativas de Van der Waals. A agregação de partículas promove maior velocidade de sedimentação;
- Formação de agregados aumenta o volume de partículas na região de sedimentação por compressão. Dificuldades de separação sólido-líquido sob gravidade podem surgir.

Um método comum adotado, visando a redução do efeito de impedimento durante a sedimentação, é o de preparação da amostra. Davies e Birdsell (1988) sugerem agitação suficiente para homogeneização da suspensão e para monitoramento da interface de sedimentação em um equipamento cilíndrico de medição (por exemplo, uma proveta). Assim que uma interface sólido-líquida é identificada, é possível assumir que a amostra está no regime de sedimentação impedida. A taxa de sedimentação da interface em função do tempo também pode ser medida.

6.2.3. Efeito das propriedades das partículas na sedimentação

A velocidade de sedimentação é resultado de uma série de forças agindo na partícula em um fluido. A força de arraste depende da velocidade relativa da partícula no fluido. Portanto, o tamanho, formato e densidade da partícula afetam sua velocidade de sedimentação. Se considerarmos uma dispersão contendo partículas grandes de alta densidade (maior que a do fluido), quanto maior a partícula, maior será a força gravitacional atuando sob ela. Como a força de empuxo é dada em função do volume da partícula, pelo volume de líquido deslocado, com o incremento do tamanho e densidade das partículas, a força gravitacional se intensifica, excedendo a força de empuxo. Com o declínio da partícula, a força gravitacional e aceleração

da partícula aumentam e a força de arraste também. Para partículas de mesma densidade, porém de tamanhos distintos, a velocidade de sedimentação da maior será sempre mais rápida. Similarmente, partículas de mesmo tamanho e densidades distintas, a velocidade de sedimentação da de maior densidade será maior.

Diversos estudos tem sido realizados para avaliar os fatores que afetam a sedimentação. Lerche e Sobisch (2014) estudaram as interações entre partículas de sílica, titânia, entre outras, Biggs e Yow (2013) mostraram em seu trabalho que a camada comprimida em testes de sedimentação foi maior quando a concentração de eletrólitos e a temperatura foi aumentada. Liu *et al.*, (2013) analisou a influência da forma das partículas na agregação e sedimentação. As partículas esféricas de dióxido de titânio (TiO_2) formaram agregados mais facilmente do que os nanotubos de TiO_2 . O aumento da força iônica também promove agregação, devido à compressão da dupla camada elétrica. As nanopartículas de TiO_2 com a menor área superficial e valor mais alto de pH para potencial de carga zero (pH_{pzc}) levaram a agregações menores, resultando em velocidades de sedimentação reduzidas. Em contraste com os maiores nanotubos de TiO_2 , onde os tamanhos de agregados excederam 1000nm e com um pH_{pzc} muito menor, as velocidades de sedimentação foram maiores. Nasser e James, (2006) estudaram o efeito do peso molecular do dispersante e carga superficial das partículas em sistemas com caulinita. Os polímeros cationicos adsorveram na superfície negativa da caulinita levando a formação de agregados fortes e menos compressíveis. Já para os polímeros aniônicos observou-se a uma maior repulsão entre as cadeias poliméricas negativas e as partículas de caulinita negativas formando agregados fracos que permitiram maior compressão sob sedimentação.

Enquanto sistemas monodispersos de partículas esféricas possuem regimes de sedimentação característicos, sistemas heterogêneos de partículas assimétricas tem um comportamento pouco compreendido. A velocidade de sedimentação de partículas não esféricas é afetada pela oscilação de partículas para obter uma orientação de equilíbrio. Como resultado, a velocidade de sedimentação de partículas não esféricas, comparado a partículas esféricas de volume e área superficial equivalente, é reduzida. Isto é causado por um aumento na resistência durante a sedimentação (Neepa, 2014).

A sedimentação de partículas fibrosas em um fluido tem sido comumente estudada, enfatizando os complexos comportamentos de sedimentação em comparação com partículas esféricas (Stover, *et al.*, 1992; Jianzhong, *et al.*, 2003; Zhang, *et al.*, 2013). Pesquisas anteriores sugerem

que a velocidade de sedimentação depende da relação de aspecto. Qi *et al.*, (2014) avaliaram a influência da razão de aspecto na velocidade de sedimentação e orientação de fibras usando técnica de difração a laser. Os autores mostraram que a relação de aspecto tem influência sobre a velocidade de sedimentação e orientação durante o fluxo, afirmando que aproximadamente 60% das partículas de relação de aspecto longo têm orientação instável. Isso resulta na rotação de partículas causando uma ampla gama de velocidades horizontais. A redução das velocidades de sedimentação é criada pela maior instabilidade das partículas com maior razão de aspecto (mais alongadas) em comparação com partículas menos alongadas com o mesmo diâmetro, contradizendo os resultados de Liu, *et al.*, 2013.

6.3. MATERIAIS E MÉTODOS

As suspensões de ardósia foram preparadas com a adição do pó em solução aquosa contendo nitrato de potássio (KNO_3 – Sigma Aldrich – Pureza 99%) em concentração de 0,01 molar e dos dispersantes, ácido cítrico (Sigma Aldrich – Pureza >99,5%), poli (acrilato) de amônio, sal ácido poli(metacrilato de sódio) (PMANa), (Sigma Aldrich – solução aquosa 30%, $M_M \cong 9.500$), e poli (cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC, (Sigma Aldrich – solução aquosa 20%, $M_M = 100.000 - 200.000$), sob agitação, mantendo inicialmente o pH. Para cada dispersante utilizado foi preparada uma amostra de 100mL que permaneceu sob agitação durante 24 horas. Após agitação, mediu-se o pH das suspensões que foram em seguida submetidas aos testes de sedimentação.

6.3.1. Turbiscan

A técnica de retroespalhamento de luz mede a quantidade de luz retroespalha devido a interação do feixe com as partículas suspensas e relaciona esse espalhamento com o diâmetro das partículas ou a concentração de sólidos na suspensão. Pode-se também determinar o diâmetro médio da partícula uma vez conhecidos os valores da fração volumétrica efetiva e dos índices de refração tanto da fase dispersa quanto da contínua. A Figura 6.5 mostra o efeito da concentração de sólidos sobre o fluxo de radiação retroespalhada em (A) a transmitância e em (B) o retroespalhamento.

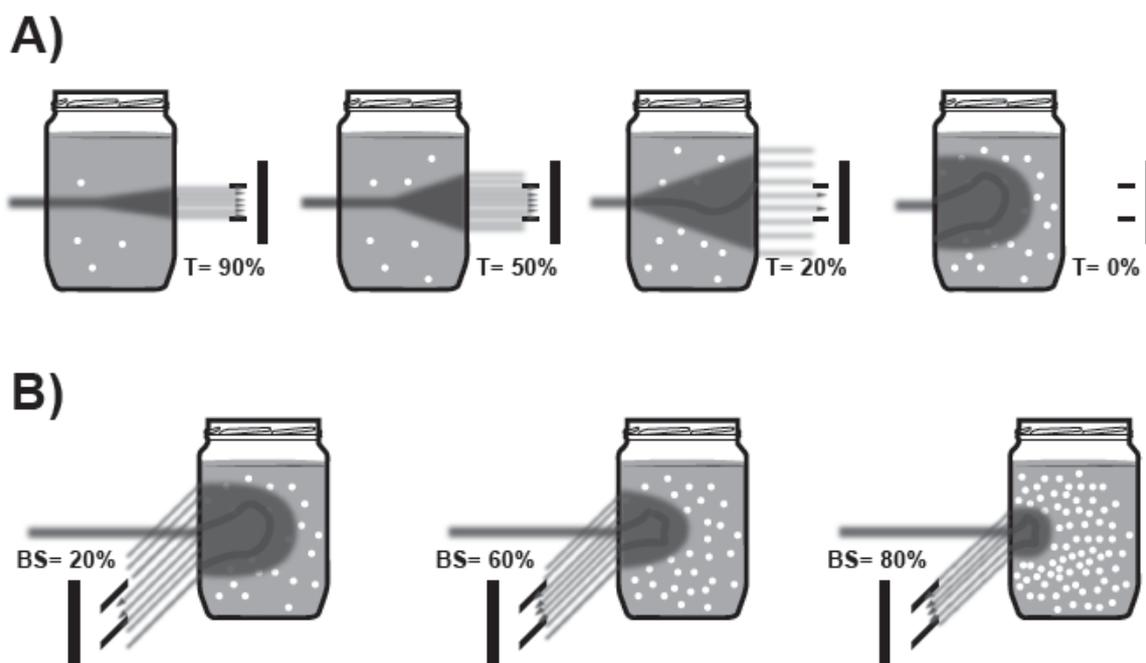


Figura 6.5: Efeito da concentração de sólidos sobre o fluxo de radiação retroespalhada em (A) transmitância e em (B) retroespalhamento.

Nas medidas realizadas no Turbiscan (Figura 6.6), a dispersão é colocada em uma célula cilíndrica de vidro (Figuras 6.7 e 6.8) e a turbidez é medida durante todo o seu comprimento, a fim de estabelecer uma velocidade de sedimentação sob a influência da gravidade. Um diodo eletroluminescente é a fonte de luz próxima à região do infravermelho ($\lambda=880\text{nm}$). O equipamento opera com dois sensores óticos: o sensor de transmissão, no qual a luz é transmitida pela amostra a 180° da fonte de luz; e um detector de retroespalhamento, o qual a luz é retroespalhada pela amostra a um grau de 45° em relação à fonte de luz. A amostra contida na célula é escaneada ao longo de todo o comprimento por ambos os sensores sendo a informação coletada como um percentual de intensidade de luz em função da altura da amostra em milímetros (mm). Os dados podem ser coletados em tempos previamente definidos após um primeiro sinal ser captado. A Figura 6.9 mostra a representação esquemática com a interpretação dos dados da fonte de luz penetrando na amostra.



Figura 6.6: Turbiscan, Formulation, Ramonville, France. (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).

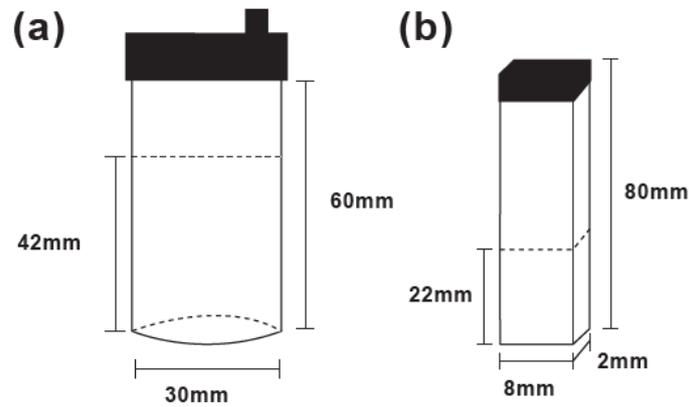


Figura 6.7: Dimensões das células de análise para cada técnica de sedimentação utilizada, em (A) Turbiscan (diâmetro interno de 30mm e altura inicial da amostra 42mm) e (B) Lumisizer com largura de 8mm e altura inicial da amostra 22mm. (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).



Figura 6.8: Destaque para as células de análise, em (A) Lumisizer e (B) Turbiscan. (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).

A combinação dos sensores de retrospalhamento e transmissão com o escaneador vertical permite detectar heterogeneidades físicas (aumento de tamanho ou alteração da concentração local) em toda a altura da amostra com uma resolução vertical de até $20\mu\text{m}$. Assim, o fenômeno de desestabilização das suspensões pode ser detectado em qualquer local de amostra até 200 vezes mais rápido que os testes visuais.

Nos experimentos realizados, as suspensões foram vertidas até a altura do suporte que determina o volume máximo de amostra a ser utilizado (aproximadamente 20mL ou 42mm de altura). Para cada dispersante utilizado e fração volumétrica, as amostras foram testadas por um tempo fixo e os dados foram coletados em intervalos de tempo definidos para cada amostra.

6.3.2. Lumisizer

O equipamento Lumisizer (L.U.M. GmbH, Berlin, Germany), Figura 6.10, foi empregado como uma rota alternativa para a determinação das taxas de sedimentação e para permitir a aquisição de informações sobre os sedimentos formados após sedimentação.

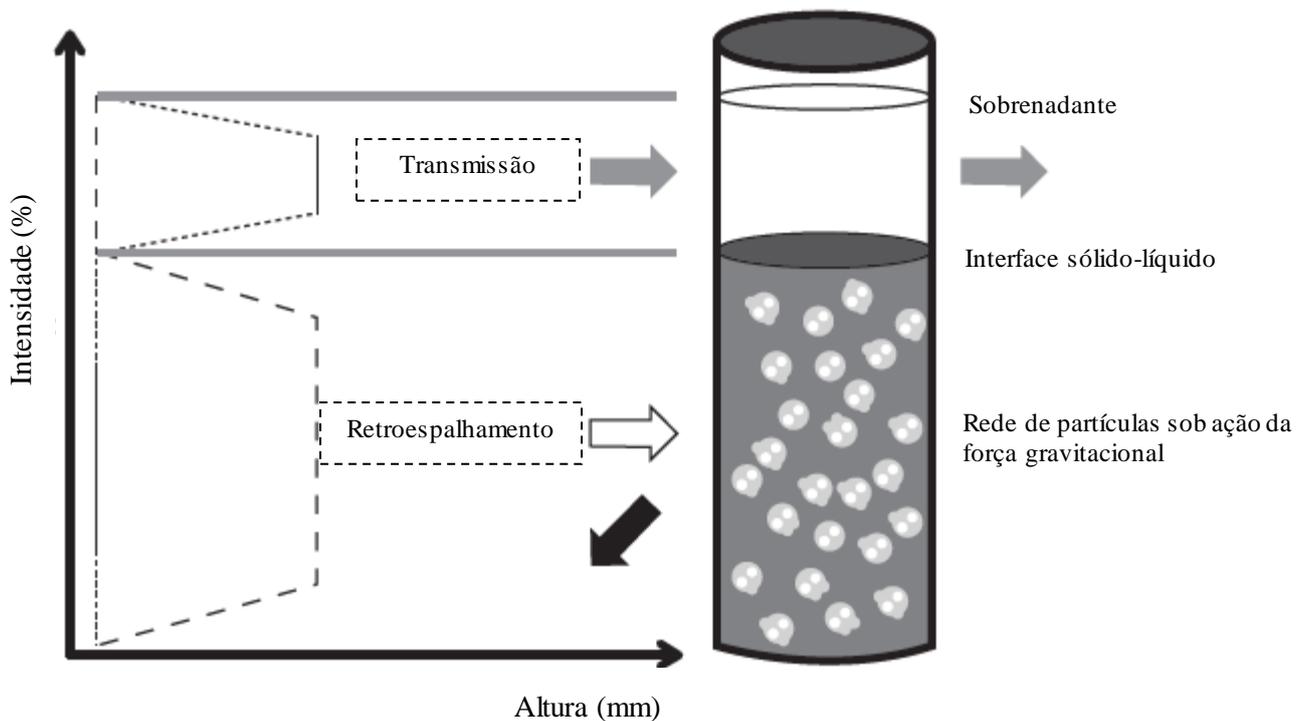


Figura 6.9: Representação esquemática do funcionamento do equipamento Turbiscan (<http://www.formulaction.com/en/stability-size/stability>, 2015).

O Lumisizer (Figura 6.11) mede a intensidade da luz transmitida em função de tempo e posição ao longo de todo o comprimento da célula que contém a amostra. Até 12 amostras diferentes podem ser analisadas simultaneamente. Nos experimentos realizados foram utilizados os parâmetros: volume $\sim 400\mu\text{L}$, extraídos usando uma seringa contendo a suspensão e transferidos para uma célula de poliamida (PA), 500 perfis foram coletados em intervalos de 4h30min para suspensões a 500rpm. Os dados são apresentados como uma função da posição radial, isto é, a distância do centro de rotação. A forma e a progressão dos perfis de transmissão fornecem informações sobre a cinética do processo de separação e permitem a caracterização das partículas, bem como a avaliação das interações partícula-partícula (Lerche e Sobisch, 2008). O programa (Lumisizer *Software*) permite o tratamento de dados sobre taxa de sedimentação e ainda fornece as informações sobre os sedimentos formados.



Figura 6.10: Equipamento Lumisizer, L.U.M. GmbH, Berlin, Germany. (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).

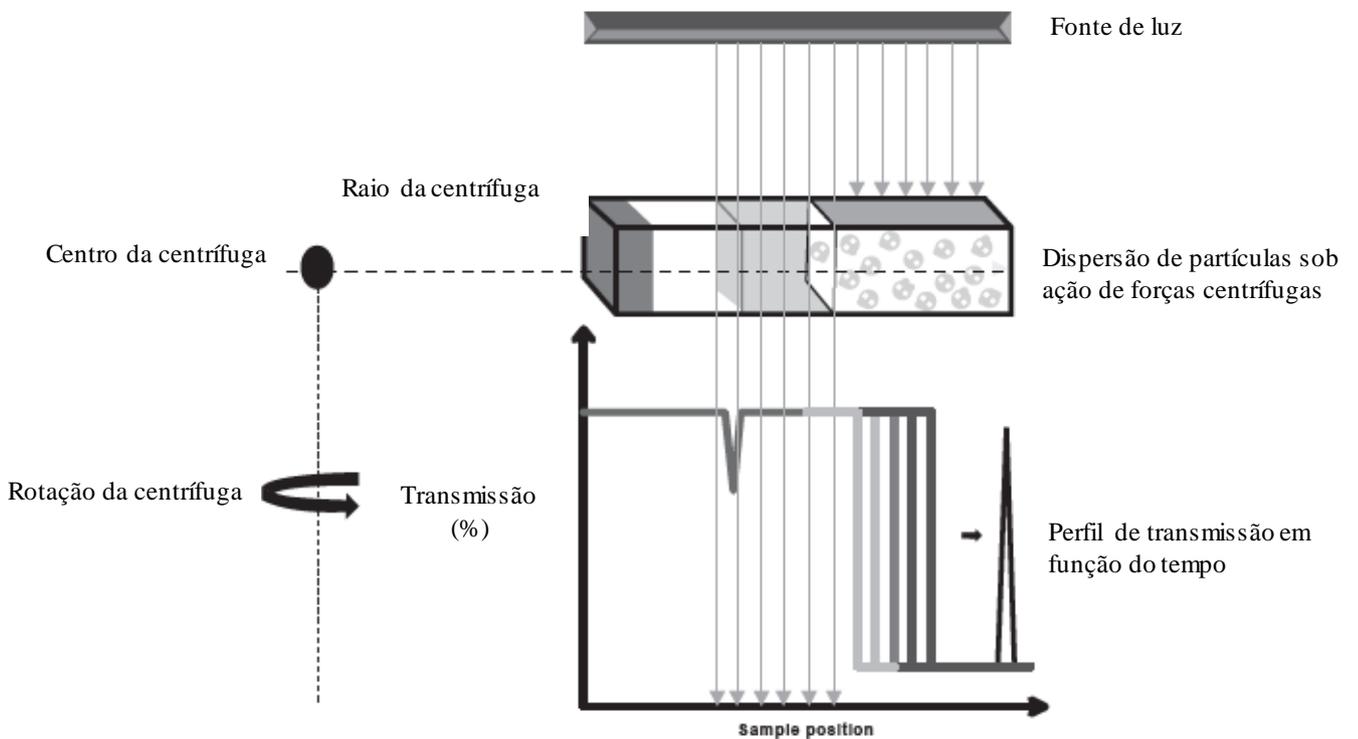


Figure 5.11: Representação esquemática do Lumisizer mostrando a interpretação de dados da fonte de luz (NIR-Light) através da amostra no gráfico (Lerche e Sobisch, 2008).

6.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.4.1. Sedimentação por gravidade (Turbiscan®)

6.4.1.1. Ardósia Pura

A Figura 6.12 mostra os dados de sedimentação obtidos para os sistemas contendo ardósia pura com diferentes porcentagens de sólidos. Observa-se que após de um período inicial de aproximadamente 500s quando toda e qualquer turbulência proveniente da mistura inicial é dissipada, a interface (sedimento) progride de forma linear com o tempo para todas as frações de sólidos. Isto é normalmente indicativo do fenômeno de impedimento conhecido como “*hindered settling*”. Para as amostras com fração de sólidos de 5% observa-se a transição para um segundo regime, quando a interface, depois de um tempo finito, é apenas comprimida pelo fluido e uma pequena alteração na altura do sedimento é vista durante longos períodos. À medida que se aumenta a concentração de sólidos a taxa de sedimentação diminui e o tempo para a formação do sedimento aumenta (para os valores de 40% até 70%p/v de sólidos esse valor não foi alcançado nos 8000s testados).

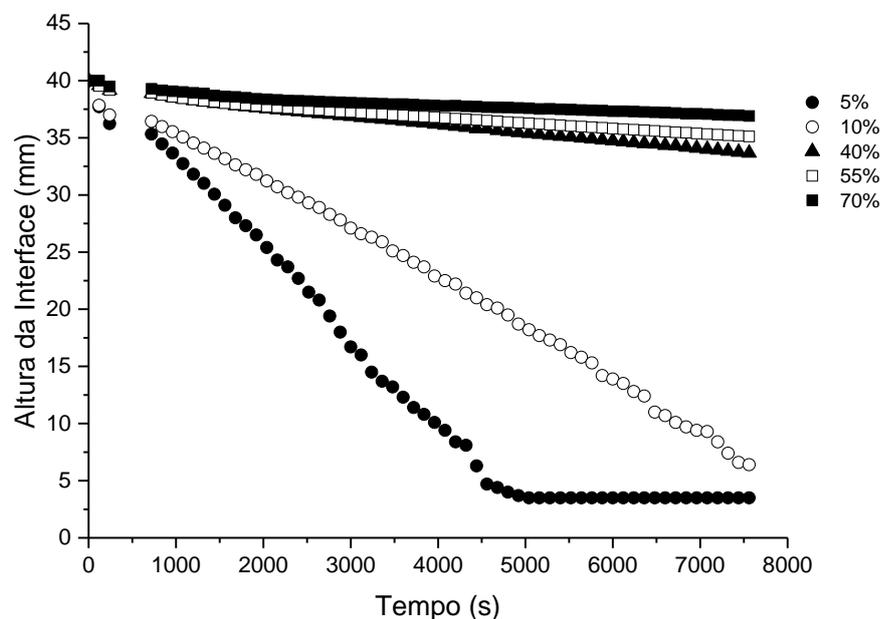


Figura 6.12: Curvas de sedimentação para suspensões com ardósia pura com diferentes porcentagens de sólidos (%p/v).

Para todas as suspensões, quando a fração volumétrica de sólidos em água aumenta, a taxa de sedimentação (Tabela VI.2) diminui como esperado devido ao efeito “*hindered settling*”. Esse fenômeno acontece quando há grandes interações entre as partículas e a sedimentação é influenciada de forma a ser atrasada pelas partículas vizinhas. Basicamente a formação de aglomerados durante a sedimentação impede a movimentação das partículas devido ao menor espaço disponível levando ao retardo da sedimentação.

Tabela VI.2: Taxas de sedimentação de partículas (mm/min) para as suspensões contendo diferentes porcentagens de ardósia

Porcentagem de sólidos na suspensão (%p/v)	Taxas de sedimentação de partículas (mm/min)
5%	0,46
10%	0,24
40%	$5,14 \times 10^{-2}$
55%	$4,23 \times 10^{-2}$
70%	$3,08 \times 10^{-2}$

Para efeitos de comparação, a velocidade de queda livre das partículas de ardósia foram calculadas utilizando-se a lei de Stokes e encontram-se na Tabela VI.3. Os valores foram obtidos utilizando o tamanho médio de partículas apresentado no Capítulo 5. Foi considerada a sedimentação de partículas sofrendo ação da gravidade em água, de densidade de 1000kg/m^3 e viscosidade de $0,001 \text{Pa.s}$.

Os valores discrepantes em relação aos encontrados pela técnica de sedimentação são devido às considerações feitas para a validade da Lei de Stokes que é limitada pela suposição de partículas rígidas e esféricas em suspensões com baixas concentrações e em fluxo laminar. O efeito do formato da partícula também não é levado em conta pelo cálculo de taxas de sedimentação em queda livre e conforme já discutido no Capítulo 4 a presença de minerais filossilicatos confere as partículas de ardósia formato lamelar. Já era esperado que os dados experimentais obtidos desviassem dos cálculos de taxa de sedimentação pela Lei de Stokes pois o comportamento de sedimentação também é governado por propriedades das partículas, como

carga superficial. As partículas de ardósia, devido à mineralogia variada, adquirem cargas positivas e negativas levando a atração natural entre as mesmas e conseqüentemente a formação de aglomerados.

Tabela VI.3: Taxas de sedimentação de partículas (mm/min) para as suspensões contendo diferentes porcentagens de ardósia de acordo com a Lei de Stokes

Porcentagem de sólidos na suspensão (%p/v)	Taxas de sedimentação de partículas (mm/min)
1	1,09
5	1,50
10	2,07
40	2,07
55	2,35
70	2,50

A grande complexidade dos sistemas de partículas contendo a ardósia promoveu a interação entre as partículas levando a formação de redes em suspensão com evidência do efeito de retardamento da sedimentação como pode ser visto nos valores menores encontrados na Tabela V.2 e nos gráficos da Figura 6.13.

6.4.1.2. Ácido cítrico

As suspensões de ardósia são opacas devido as altas porcentagens de sólidos e, portanto, a transmissão é próxima de zero. Por essa razão somente os perfis de retroespalhamento foram analisados. A Figura 6.14 mostra o resultado obtido para as suspensões contendo 40%p/v de ardósia. Para todas as suspensões contendo ácido cítrico os perfis obtidos foram semelhantes.

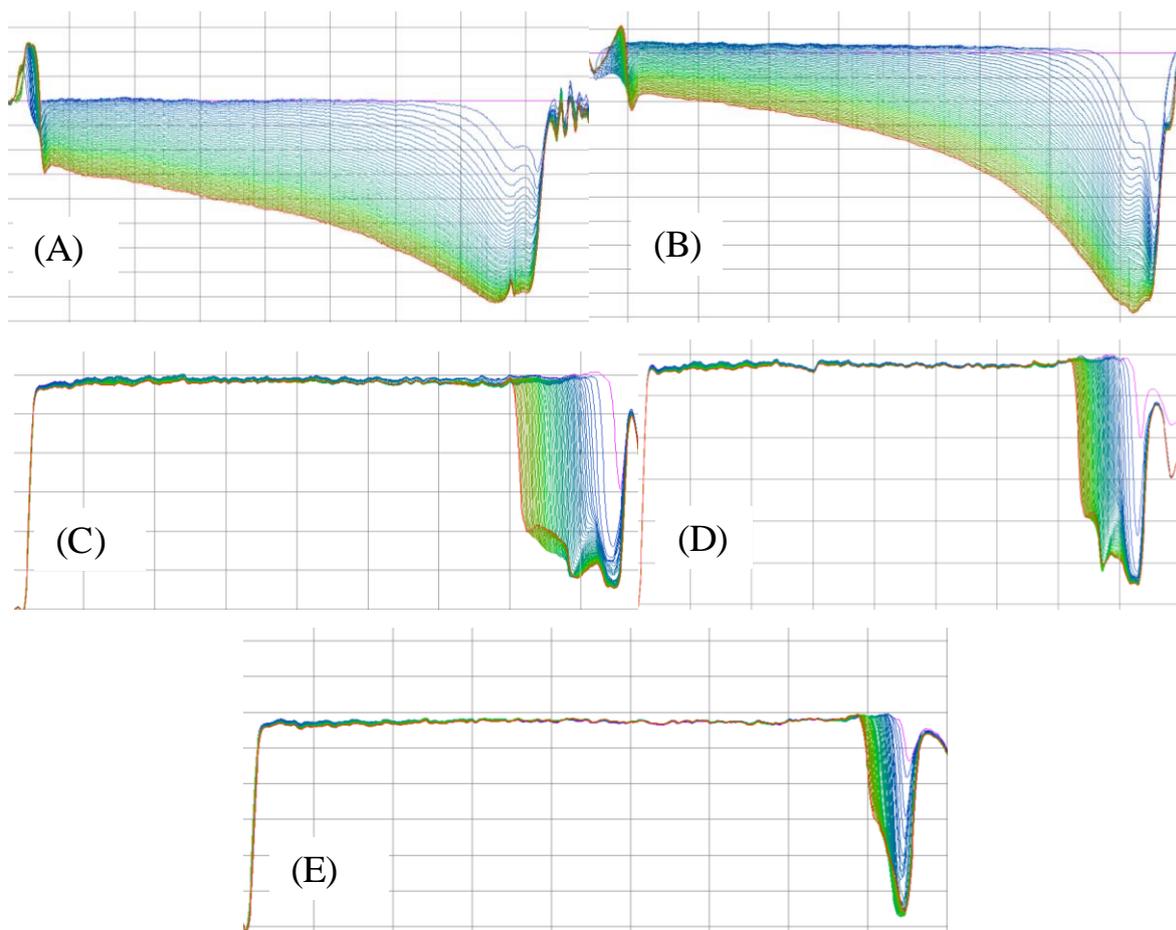


Figura 6.13: Gráficos de sedimentação para suspensões de ardósia pura com diferentes porcentagens de sólidos(%p/v): em (A) 5, (B) 10, (C) 40, (D) 55 e (E) 70. O eixo das ordenadas representa o retroespalhamento (%) e o das abcissas a altura da interface em (mm).

Analisando os gráficos obtidos, duas zonas podem ser identificadas: uma no topo e outra no fundo da célula. O retroespalhamento no fundo mostra pequena ou quase nenhuma variação enquanto no topo ocorre uma diminuição devido a clarificação da suspensão provocada pela sedimentação das partículas. Essa região representa a zona onde se iniciou o processo de sedimentação.

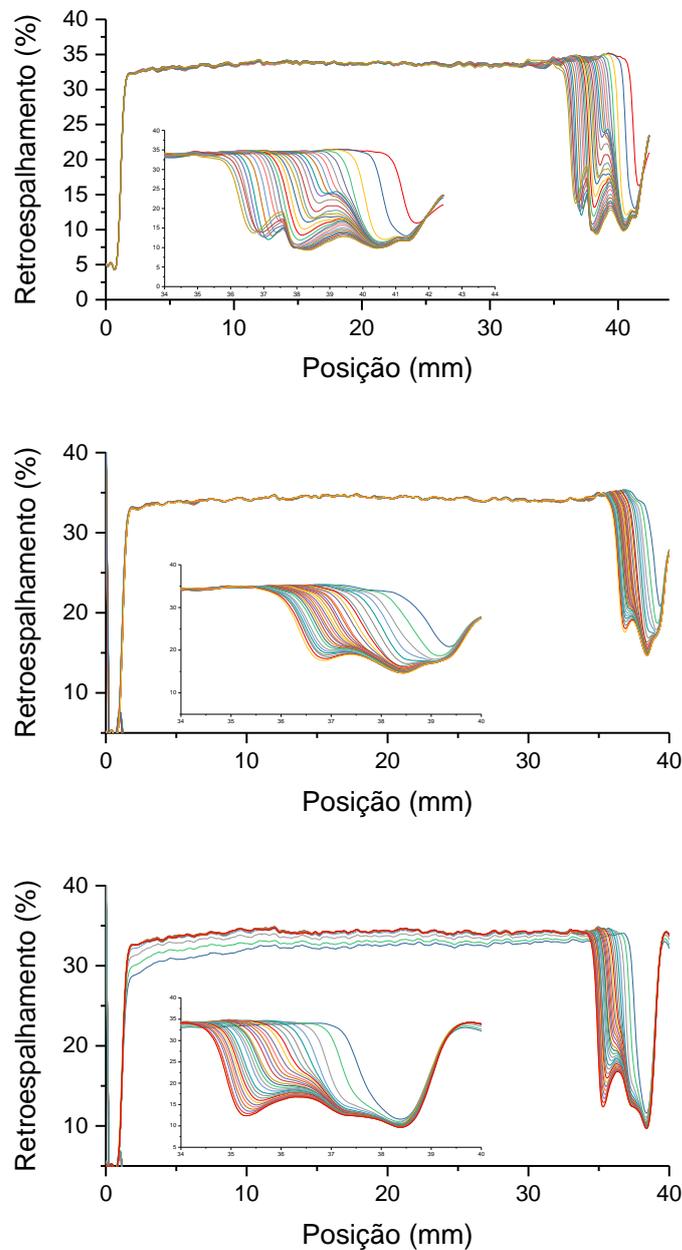


Figura 6.14: Gráficos de sedimentação para suspensões de ardósia contendo 40% de sólidos e diferentes porcentagens de ácido cítrico (%p/v). Em (A) 0,5 (B) 1,0 e (C) 1,5

A partir dos gráficos de retroespalhamento é possível plotar a altura do sedimento formado na célula em função do tempo para as diferentes porcentagens de ácido cítrico utilizadas (Figura

6.15 até 6.17). Os dados ilustram a altura final do sedimento formado e a taxa de sedimentação pode ser obtida por linearização das curvas.

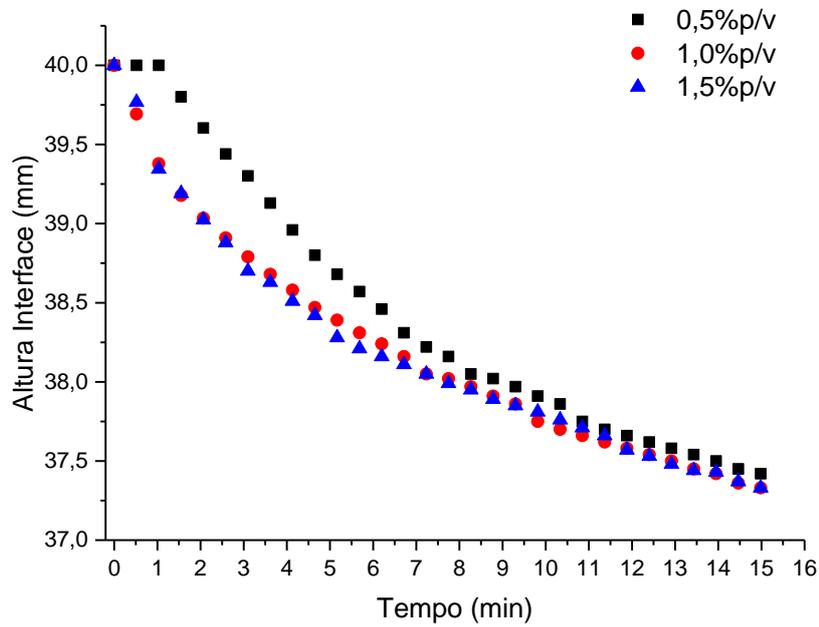


Figura 6.15: Curvas de sedimentação para suspensões com 40% p/v de ardósia em função da porcentagem de ácido utilizada.

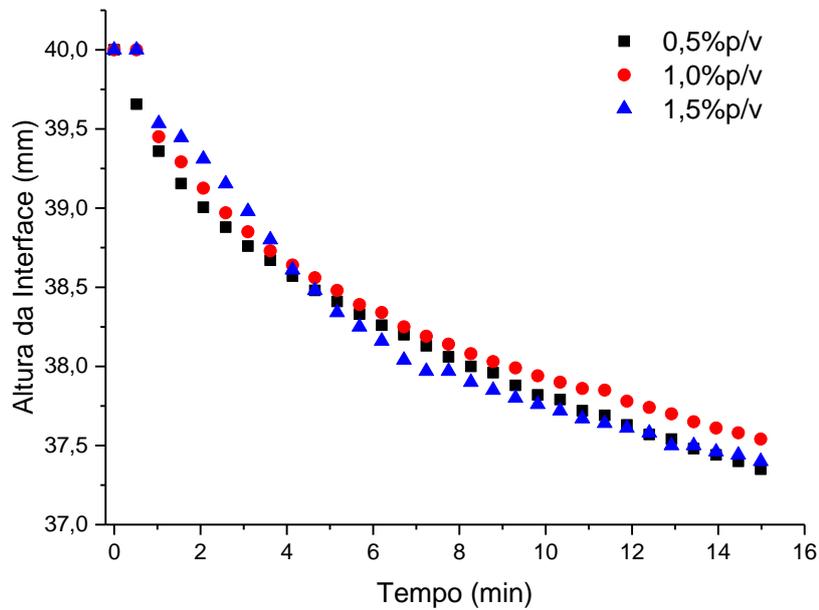


Figura 6.16: Curvas de sedimentação para suspensões com 55% p/v de ardósia em função da porcentagem de ácido utilizada.

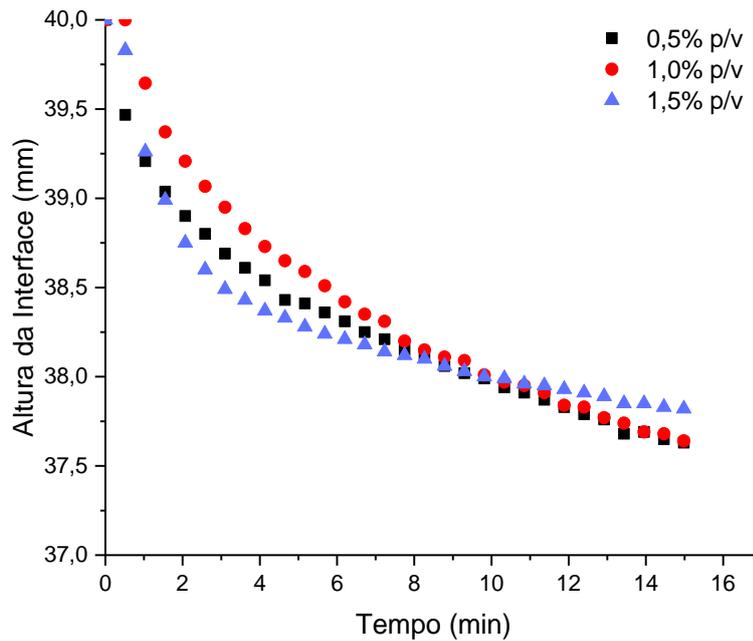


Figura 6.17: Curvas de sedimentação para suspensões com 70% p/v de ardósia em função da porcentagem de ácido utilizada.

Para uma determinada porcentagem de sólidos, a concentração de ácido cítrico mostrou pouca influência tanto no retroespalhamento quanto na taxa de sedimentação, de modo que apenas uma ligeira variação na altura do sedimento foi observada durante longos períodos. No início há uma diminuição contínua da luz retroespalhada. Na parte final das curvas a inclinação e a taxa de sedimentação diminuem. Na parte superior da célula, partículas parecem sedimentar com taxa constante até a formação de uma interface, constituída por uma rede de partículas, que migra lentamente por compressão sugerindo o efeito de impedimento.

Os valores obtidos via linearização das curvas de sedimentação encontram-se na Tabela VI.4. Observou-se uma pequena diminuição na taxa de sedimentação à medida que a porcentagem de ácido cítrico aumenta. Quando a porcentagem de sólidos foi variada, para uma mesma porcentagem de ácido cítrico, novamente os valores apresentaram-se próximos, porém reduzidos, sugerindo a presença de formação da rede de aglomerados ao longo do sistema e, portanto, menor taxa de sedimentação.

A altura final dos sedimentos formados apresenta uma pequena variação quando são alteradas as porcentagens de ácido cítrico nas suspensões mantendo-se fixa a porcentagem de sólidos.

Maiores sedimentos foram formados a medida que se aumentou essa porcentagem. Atribuiu-se essa variação a maior massa de ardósia presente nos sistemas mais concentrados.

Tabela VI.4: Taxas de sedimentação de partículas (mm/min) para as suspensões contendo diferentes porcentagens de ácido cítrico

Porcentagem de sólidos na suspensão (%p/v)	Porcentagem de ácido cítrico (%p/v)		
	0,5	1,0	1,5
40	0,27	0,24	0,24
55	0,20	0,21	0,24
70	0,19	0,20	0,17

Os perfis obtidos na sedimentação sugerem a formação de um acúmulo de partículas e possíveis heterogeneidades no sistema. Um comportamento semelhante foi relatado por Moreno *et al.*, (2009) que investigaram o processo de desestabilização de alumina e suspensões de sílica. Esses autores justificaram as heterogeneidades com base na maior concentração de sólidos e na presença de aglomerados.

Os gráficos mostraram que a migração da interface inicialmente segue um modelo linear com o tempo indicando a presença do fenômeno de impedimento que significa a restrição das partículas individuais de se moverem livremente de acordo com a velocidade de Stokes. O impedimento decorre basicamente da interação coletiva das partículas com a fase fluida e entre as próprias partículas (Kumar *et al.*, 2000).

Para efeitos de comparação, a velocidade de queda livre das partículas de ardósia em ácido cítrico foram calculadas utilizando-se a Lei de Stokes e encontram-se na Tabela VI.5. Os valores foram obtidos utilizando a mesma metodologia para ardósia pura descrita anteriormente.

Comparando-se os valores obtidos pela Lei de Stokes das suspensões com ácido e ardósia pura (Tabela VI.5) é possível observar que a adição inicial de 1% p/v de ácido diminui a velocidade de sedimentação livre sugerindo uma melhora na dispersão das partículas da suspensão. É importante ressaltar que para o cálculo realizado os valores de tamanho de partículas foram

obtidos experimentalmente com as suspensões originais, porém, diluídas. A condição utilizada deve ser considerada nessas análises.

Tabela VI.5: Taxas de sedimentação de partículas (mm/min) para as suspensões com ardósia pura e contendo 1%p/v de ácido cítrico (Lei de Stokes).

Porcentagem de sólidos na suspensão (%p/v)	1%p/v ácido cítrico	Ardósia Pura
40	0,46	2,07
55	1,29	2,35
70	1,66	2,50

Nos casos dos dispersantes, ácido cítrico e poli(acrilato de amônio), as curvas de distribuição foram bimodais com uma dispersão de partículas na faixa submicrométrica e aglomeração na faixa de microns. O valor médio obtido não pode ser considerado representativo, uma vez que o erro obtido é da ordem de 12% desse valor. Porém, mesmo com erro elevado, os valores calculados estão coerentes com os experimentais no que diz respeito a proporcionalidade.

É importante ressaltar que a Lei de Stokes não leva em consideração as interações entre as partículas e o efeito de impedimento provocado por essas interações como foi observado nos perfis de sedimentação obtidos pela técnica de retroespalhamento.

6.4.1.3. Poli(acrilato de amônio)

As Figuras 6.18 e 6.19 mostram os perfis obtidos para as suspensões de ardósia com poli(acrilato de amônio) no Turbiscan. Observa-se em todos os perfis a migração das partículas do topo para o fundo do porta amostra levando ao aumento da concentração de partículas e consequentemente do retroespalhamento.

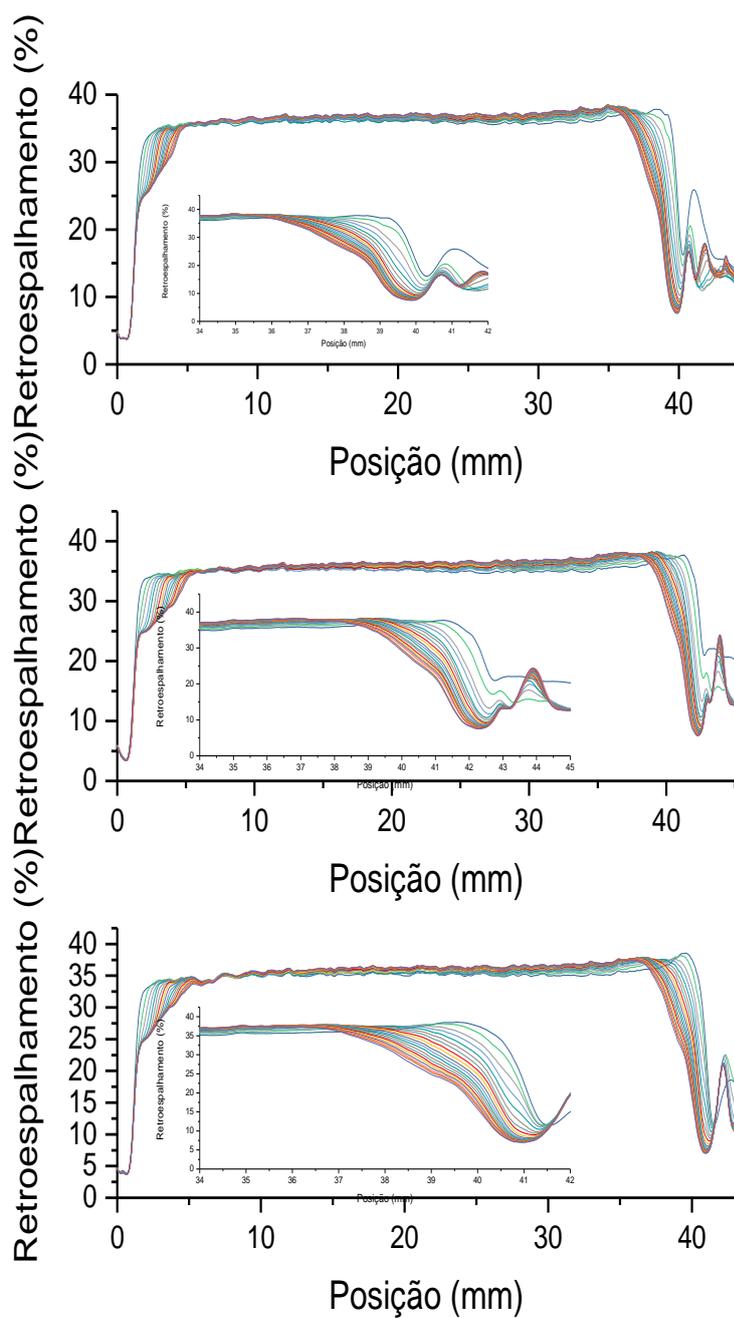


Figura 6.18: Gráficos de sedimentação para suspensões de ardósia contendo 40% de sólidos. As concentrações de poli(acrilato de amônio) em %p/v foram: (A) 0,5, (B) 1,0 e (C); 1,5

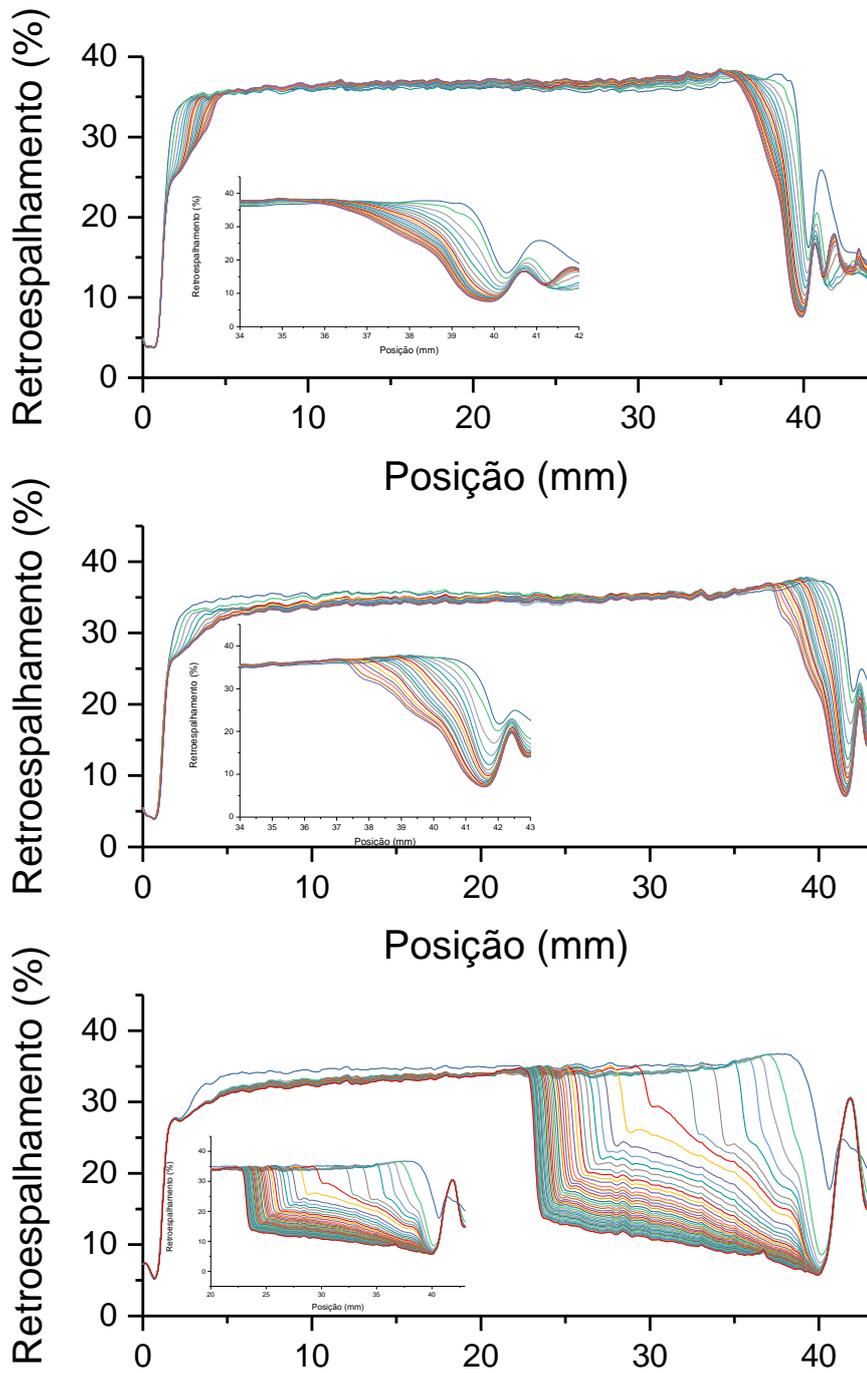


Figura 6.19: Gráficos de sedimentação para suspensões de ardósia contendo 1,5%p/v de poli(acrilato de amônio). Os teores de sólidos em (%p/v) foram: 40 (A), 55 (B) e 70 (C).

Os perfis mostrados na Figura 6.18 indicam que para suspensões com menores porcentagens de sólidos (40%p/v), a adição de maiores concentrações de poli(acrilato de amônio) afeta em menor proporção a eficiência da dispersão dos sistemas contendo ardósia. Para o gráfico (C) nota-se uma menor distância entre os perfis com o tempo evidenciando a diminuição do retroespalhamento e sugerindo um sistema com maior resistência das partículas à sedimentação.

Com o aumento da porcentagem de sólidos nas suspensões (Figura 6.19) observa-se que o sinal de retroespalhamento é detectado em uma variedade de alturas da célula, em qualquer tempo, indicando um sistema polidisperso onde segregação e sedimentação ocorrem. As partículas menores permanecem em suspensão por um curto período de tempo até que se inicia o processo de floculação. A rede de partículas formada é responsável pela migração da interface e o fenômeno de impedimento ou retardamento da sedimentação é observado. Com a evolução do tempo a sedimentação ocorre formando um sedimento com altura elevada devido à presença de água entre as partículas floculadas.

A Figura 6.20 é uma sugestão de ilustração para a sedimentação de partículas do perfil apresentado na Figura 6.19 (C).

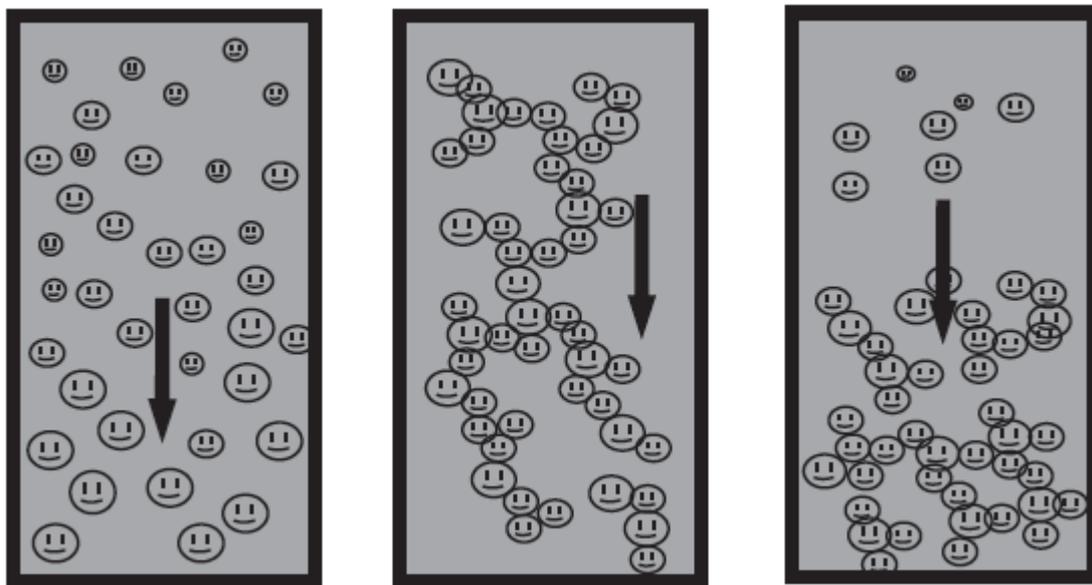


Figura 6.20: Representação do processo de sedimentação de partículas do perfil apresentado na Figura 6.19 (C).

A Figura 6.21 mostra as curvas de sedimentação para as suspensões contendo 1%p/v de dispersante.

Os valores obtidos via linearização das curvas de sedimentação desta e das outras suspensões encontram-se na Tabela VI.6. As taxas de sedimentação aumentaram a medida que a porcentagem de poli(acrilato de amônio) aumentou evidenciando a formação de aglomerados com maiores massas e velocidades de sedimentação mais altas. Quando a porcentagem de sólidos foi variada, para uma mesma porcentagem de poli(acrilato de amônio), os valores mostram o efeito do retardamento da sedimentação em função da rede de partículas formada (efeito “*hindered settling*”). O fenômeno de impedimento baseia-se na interação entre as partículas em toda extensão do sistema, influenciando a sedimentação e reduzindo a velocidade de sedimentação das partículas vizinhas (Vesaratchanon, *et al.*, 2008), de tal modo que, para maiores concentrações de sólidos (55% e 70%p/v) a possibilidade de interação é maior.

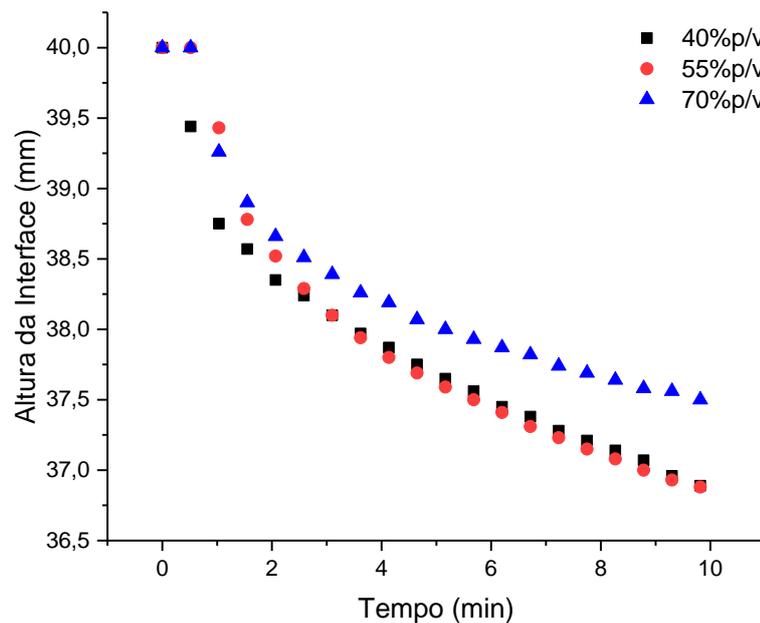


Figura 6.21: Curvas de sedimentação para suspensões com 1%p/v de dispersante em função da porcentagem de ardósia utilizada.

A altura final dos sedimentos formados (Figura 6.21) apresenta uma pequena variação para as suspensões contendo 40% e 55%p/v de ardósia e maior variação para a suspensão com 70% p/v. O maior valor observado para a última suspensão é devido a dois fatores: maior concentração

de sólidos e floculação com redução da sedimentação e formação de sedimentos menos compactados e densos.

Tabela VI.6: Taxas de sedimentação de partículas (mm/min) para as suspensões contendo diferentes porcentagens de poli(acrilato de amônio)

Porcentagem de sólidos na suspensão (%p/v)	Porcentagem de poli(acrilato de amônio) (%p/v)		
	0,5	1,0	1,5
40	0,53	0,47	0,70
55	0,29	0,46	0,56
70	0,30	0,37	0,46

Novamente aqui fica evidenciada a redução dos valores experimentais obtidos nas taxas de sedimentação quando comparados aos valores obtidos pela Lei de Stokes. O fenômeno de impedimento atua evitando que as partículas se movam livremente devido as interações entre as mesmas. A presença do poli(acrilato de amônio) nos sistemas aumentou a velocidade de sedimentação para todos os sistemas estudados quando comparados com o ácido cítrico.

A Tabela VI.7 mostra as taxas de sedimentação de partículas (mm/min) para as suspensões contendo diferentes porcentagens de poli(acrilato de amônio) calculada pela Lei de Stokes.

Tabela VI.7: Taxas de sedimentação de partículas (mm/min) para as suspensões contendo diferentes porcentagens de poli(acrilato de amônio) calculada pela Lei de Stokes

Porcentagem de sólidos na suspensão (%p/v)	Porcentagem de poli(acrilato de amônio) (%p/v)		
	0,5	1,0	1,5
40	1,16	1,19	1,24
55	0,75	0,64	1,25
70	0,87	0,77	0,72

Os cálculos de velocidade de sedimentação pela Equação 5.5 (Lei de Stokes) levam em consideração os valores de tamanho de partículas obtidos experimentalmente. As suspensões contendo o poli(acrilato de amônio) apresentaram uma melhor dispersão do que aquelas

contendo o ácido cítrico devido à presença de maior quantidade de sítios carregados negativamente no polímero, nas condições estudadas. A repulsão entre as partículas carregadas negativamente diminuiu as interações e conseqüentemente o tamanho de partículas.

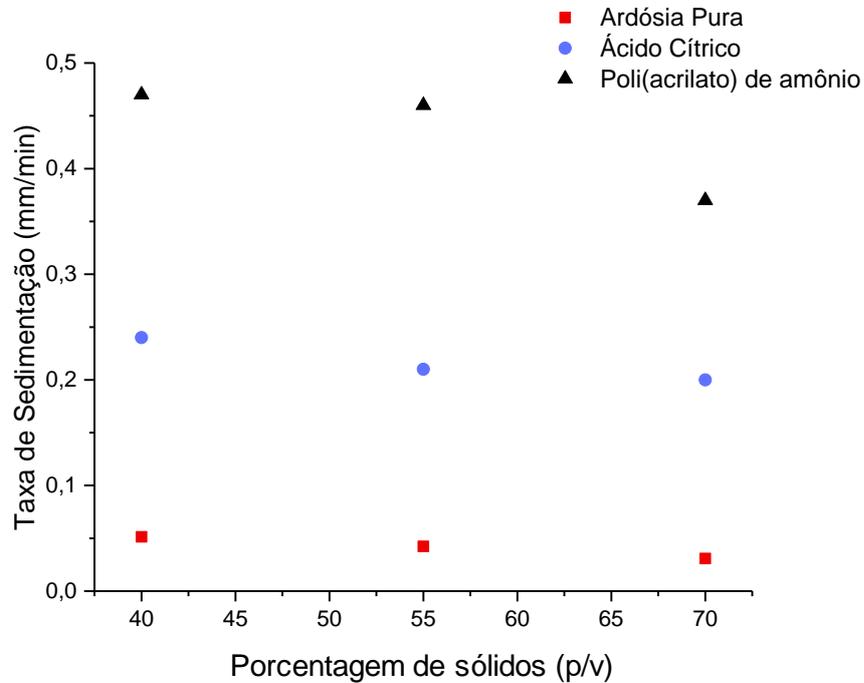


Figura 5622: Taxas de sedimentação para suspensões com 1%p/v de ácido cítrico, 1%p/v de poli(acrilato de amônio) e ardósia pura.

Os valores encontrados experimentalmente por linearização das curvas de sedimentação (Tabela VI.4 e VI.6) e a Figura 6.22 sugerem que há um maior efeito de impedimento para os sistemas contendo poli(acrilato de amônio).

6.4.1.4. Poli(metacrilato de sódio) - PMANa e poli(cloreto de dialildimetilamônio) - PDADMACDMAC

As Figuras 6.23 e 6.24 mostram as curvas de sedimentação obtidas para suspensões com poli(metacrilato de sódio) - PMANa e poli(cloreto de dialildimetilamônio) - PDADMACDMAC. Comparando as curvas com a Figura 6.12, de ardósia pura, observa-se uma semelhança no comportamento das curvas para as mesmas porcentagens de sólidos.

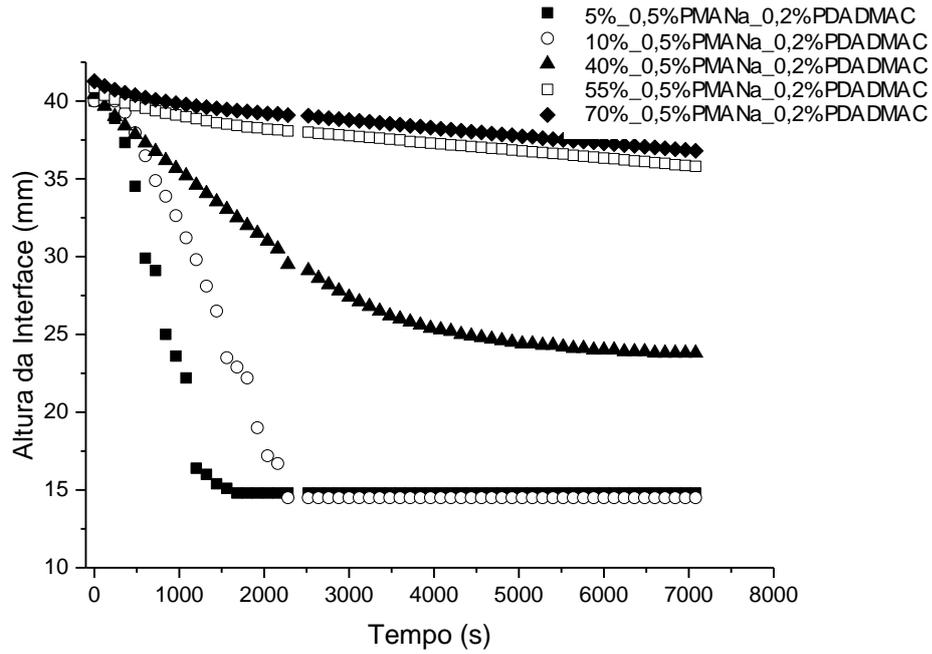


Figura 6.23: Curvas de sedimentação para suspensões com poli(metacrilato de sódio) - PMANa e poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMAC

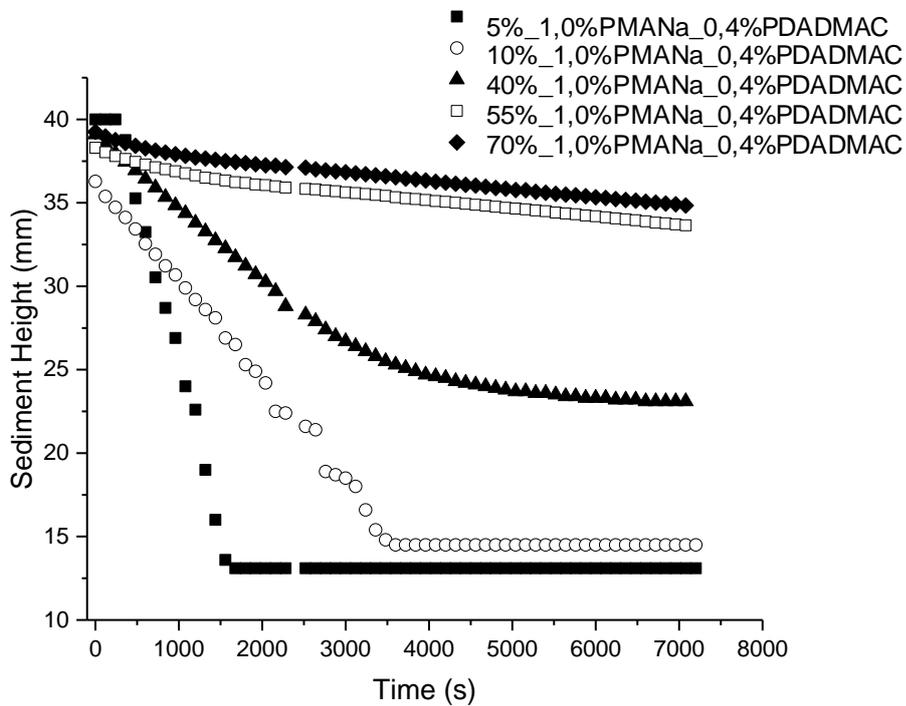


Figura 6.24: Curvas de sedimentação para suspensões com poli(metacrilato de sódio) - PMANa e poli(cloreto de dialildimetilamônio) - PDADMAC

As suspensões com menores porcentagens de sólidos, 5% e 10%p/v, apresentaram uma evolução linear da altura da interface como tempo, indicativo de comportamento com sedimentação impedida. Após a sedimentação inicial (tempos de até 3000s) a interface é comprimida pela pressão do líquido e não são notadas grandes variações na altura do sedimento ao longo do tempo.

Para as suspensões com porcentagens de sólidos maiores (55% e 70%p/v) os efeitos do retardamento na sedimentação são mais pronunciados devido à rede de partículas formada ao longo de toda a célula de medida desde o início dos testes.

O comportamento da suspensão com 40%p/v de sólidos é intermediário. Inicialmente ocorre a diminuição linear da altura da interface com o tempo (~4000s). Sugere-se aqui a formação da rede de partículas com presença de espaços vazios que após esse tempo se consolida devido a rearranjo das partículas e a interface é então pressionada em direção à altura de equilíbrio.

A Figura 6.25 mostra as taxas de sedimentação para os sistemas contendo poli(metacrilato de sódio) - PMANa e poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMAC. Para todas as suspensões observou-se a diminuição da taxa de sedimentação com o aumento da porcentagem de sólidos evidenciando a dependência do efeito de impedimento com essa variável.

A medida que se aumentou as porcentagens de PMANa/PDADMAC foi observado uma pequena diminuição nas taxas de sedimentação. Comparando os valores obtidos com os calculados pela Lei de Stokes (Tabela VI.9), conforme já discutido, os valores experimentais são menores devido às considerações feitas para validade da Equação de livre sedimentação. A diminuição dos valores em relação a ardósia pura se deve, principalmente, ao efeito de impedimento.

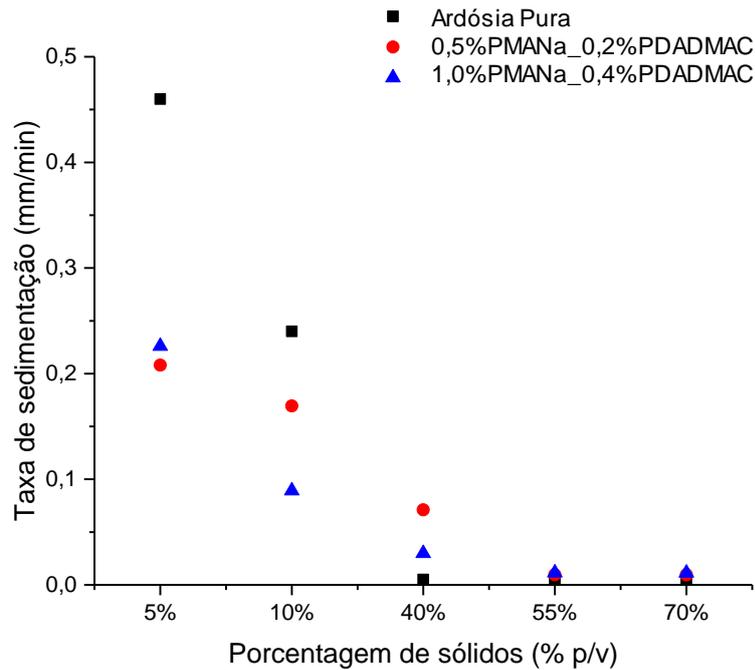


Figura 6.25: Taxas de sedimentação para suspensões contendo ardósia pura, ardósia com poli(metacrilato de sódio) - PMANa e e poli(cloreto de dialildimetilamônio) - PDADMAC

Tabela VI.8: Taxas de sedimentação de partículas (mm/min) para as suspensões contendo diferentes porcentagens de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e e poli(cloreto de dialildimetilamônio) - PDADMAC

Porcentagem de sólidos na suspensão (%p/p)	Porcentagem de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e e poli(cloreto de dialildimetilamônio) - PDADMAC	
	0,5%PMANa_0,2%PDADMAC	1,0%PMANa_0,4%PDADMAC
5	0,21	0,23
10	0,17	0,089
40	0,071	0,030
55	0,012	0,011
70	0,011	0,011

A Figura 6.26 mostra os valores obtidos para as alturas dos sedimentos formados em função da porcentagem de sólidos em suspensão para ardósia pura, e ardósia contendo diferentes porcentagens de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMAC

Tabela VI.9: Taxas de sedimentação de partículas (mm/min) para as suspensões contendo diferentes porcentagens de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMAC pela Lei de Stokes

Porcentagem de sólidos na suspensão (%p/p)	Porcentagem de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e poli(cloreto de dialildimetilamônio) - PDADMAC	
	0,5%PMANa_0,2%PDADMAC	1,0%PMANa_0,4%PDADMAC
5	1,17	1,52
10	1,07	1,38
40	1,38	1,33
55	1,10	1,27
70	1,12	1,43

Os valores da altura dos sedimentos formados para todas as suspensões são próximos e/ou ligeiramente maiores para as suspensões contendo os dispersantes PMANa/PDADMAC quando comparados com os valores encontrados para a ardósia pura. Valores maiores sugerem sedimentos menos densos já que a porcentagem de sólidos foi mantida constante.

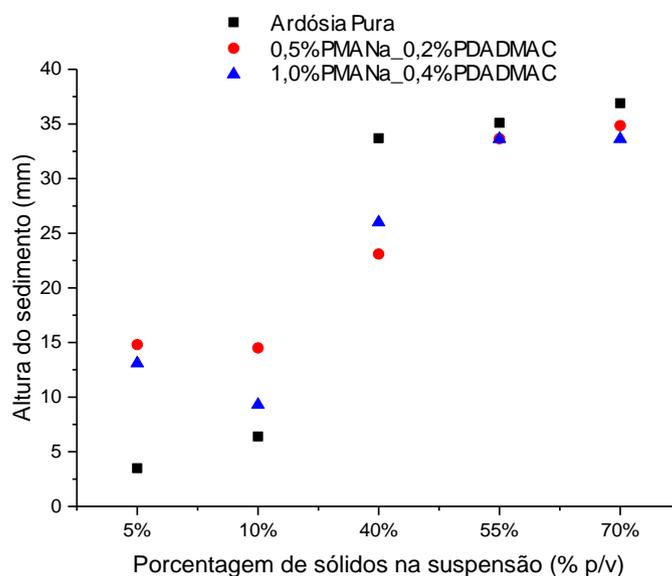


Figura 6.26: Alturas dos sedimentos em função da porcentagem de sólidos para ardósia pura, e ardósia contendo diferentes porcentagens de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMAC

A diferença dos formatos e orientações das partículas de ardósia e/ou agregados formados, altera as interações com o líquido ascendente. Em suspensões com menores porcentagens de sólidos os valores de taxas de sedimentação são menores que em suspensões com maiores porcentagens. Para elevadas porcentagens de sólidos o espaço entre as partículas é menor levando a maior possibilidade de interação e formação de aglomerados que sedimentarão mais facilmente que partículas individuais ou agregados menores.

A rede estrutural de partículas construída através da matriz da célula é a chave para determinar a velocidade total de sedimentação do sistema. O grau de exclusão do fluido ascendente, através e entre os agregados, resultou em velocidades de sedimentação reduzidas.

Partículas individuais com formato isotrópico e/ou agregados formados com essas partículas tendem a não alterar sua orientação durante a sedimentação. Porém, partículas alongadas com maior razão de aspecto alteram a orientação como tentativa de minimizar as forças de arraste. Nas suspensões analisadas, assume-se que partículas de ardósia irão mudar de orientação e oscilar em torno da posição de equilíbrio que é afetada pela concentração de sólidos.

Os principais fatores que afetam a taxa de sedimentação impedida (“*hindered settling*”) são a polidispersidade de tamanhos, a concentração de partículas e interações hidrodinâmicas. Para suspensões polidispersas observa-se agregação e sedimentação resultando em áreas com concentrações de partículas diferente.

A sedimentação por gravidade (Turbiscan) monitora a sedimentação de partículas maiores (~até 20 μ m), negligenciando as partículas mais finas sub-micrométricas que ficam suspensas. No entanto, é possível que para maiores concentrações, os finos aumentam o efeito de impedimento na sedimentação por meio de interações com partículas maiores, levando a um retardo nas taxas de sedimentação em relação a uma suspensão que contenha apenas partículas maiores.

Efeito das propriedades das partículas

Uma Equação que pode ser utilizada para avaliar a influência da forma e tamanho das partículas na sedimentação é a relação de Maude e Whitmore (1958) que é uma generalização da Equação de Richardson e Zaki (Equação 5.7) e pode ser expressa como:

$$\ln(U) = \ln(U_t) + n \ln \varepsilon \quad (6.8)$$

onde U_t é a velocidade de sedimentação livre (Stokes), U velocidade real de sedimentação (medida experimentalmente) e $\varepsilon = 1 - \phi$ é a porosidade. Plotando $\ln(u)$ em função de $\ln(\varepsilon)$ a relação linear obtida fornecerá os valores de U_t e n .

A Tabela VI.10 apresenta os valores obtidos a partir da relação de Maude-Whitmore para suspensões de ardósia pura e ardósia com poli(metacrilato de sódio) - PMANa e poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMAC.

Tabela VI.10: Valores de U_t e n obtidos a partir da relação de Maude-Whitmore para suspensões de ardósia pura e ardósia com poli(metacrilato de sódio) - PMANa e poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMAC.

	n	U_t (mm/min)
Ardósia pura	10,63	0,404
0,5%_PMANa/0,2%_PDADMAC	13,39	0,296
1,0%_PMANa/0,4%_PDADMAC	11,73	0,227

Os valores de velocidade de sedimentação livres obtidos após linearização são bem menores do que os calculados pela Lei de Stokes (Tabela V.9), evidenciando o efeito de impedimento presente nas suspensões inclusive para a ardósia pura. Os elevados valores obtidos de n mostram o efeito das propriedades das partículas na sedimentação (“*hindered settling*”).

Diversos autores têm utilizado a Equação 5.8 em seus trabalhos. Freire *et al.* (2008), obtiveram valores de n entre 2,71 e 2,81 para partículas de carvão esféricas de tamanhos diferentes. Gautério, *et al.*, (2014) em estudos de purificação de enzimas encontrou valores de n próximos de 4,57. Neepa (2014) determinou valores de n para diferentes tipos de partículas sendo que, para partículas alongadas e retangulares, os valores foram de $n=14$ indicando a influência da razão de aspecto das partículas no retardamento da sedimentação.

Os valores obtidos de n para as suspensões contendo ardósia mostram a influência do tamanho e formato das partículas na sedimentação. Os valores elevados de n , entre 10,6 e 13,4, sugerem formatos de partículas irregulares, lamelares e/ou presença de aglomerados. Comparando com

partículas esféricas ou cúbicas, as partículas lamelares de ardósia sedimentam mais inclinadas resultando em menores velocidades de sedimentação sendo esse efeito pronunciado com o aumento da concentração de sólidos.

Diâmetro Hidrodinâmico

Várias pesquisas têm sido realizadas mostrando que o tamanho médio de partícula aumenta devido à agregação e, portanto, resulta em aumento nas velocidades de sedimentação (Velamakanni e Lange, 1991; Liu *et al.*, 2011; Godinez e Darnault, 2011; Neepa, 2014). Para avaliar os resultados obtidos foi feito o cálculo do diâmetro hidrodinâmico das partículas a partir da Lei de Stokes. É evidente que comportamentos complexos ocorrem em sistemas floculados e, portanto, a velocidade de sedimentação, sob força gravitacional, é dependente dos mecanismos e estrutura de agregação e fração volumétrica das partículas.

O diâmetro hidrodinâmico de cada sistema de partículas foi calculado usando a Lei de Stokes estendida para suspensões concentradas. Os valores encontram-se na Tabela VI.11 e Figura 6.27.

Tabela VI.11: Diâmetros hidrodinâmicos (μm) para as suspensões contendo diferentes porcentagens de ardósia, poli(metacrilato de sódio) - PMANa e e poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMAC

(%p/p)	d	Diâmetros de partículas para PMANa_0,5%/PDADMAC_0,2%	Diâmetros de partículas para PMANa_1,0%/PDADMAC_0,4%
5	3,69	2,57	3,78
10	7,76	2,30	3,23
40	7,76	3,23	3,06
55	13,61	2,38	2,86
70	21,83	2,43	3,42

d = diâmetros de partículas para ardósia pura (μm)

(%p/p) = porcentagem de sólidos

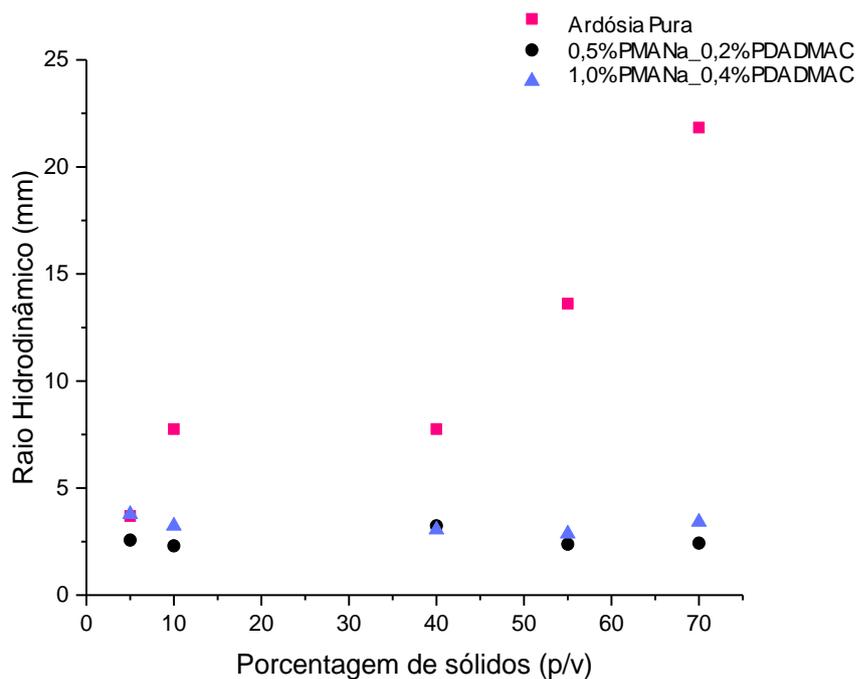


Figura 6.27: Diâmetro hidrodinâmico para suspensões com ardósia pura, poli(metacrilato de sódio) - PMANa e e poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMAC.

A diminuição dos valores dos diâmetros hidrodinâmicos quando os polímeros PMANa e PDADMAC são adicionadas as suspensões contendo ardósia em relação a essas suspensões contendo o pó puro mostra efetividade na dispersão que não suportada pelas análises de tamanho de partículas no capítulo 5 uma vez que os valores calculados não levam em consideração o efeito de impedimento que ocorre também em presença de partículas menores quando essas penetram na rede formada, como já explicado anteriormente.

As análises mostram que, tanto os valores de potencial zeta medidos, quanto os cálculos obtidos com a Lei de Stokes servem apenas para nortear as discussões sem aplicabilidade real aos sistemas de partículas com mais de uma fase e agregados.

Altura dos Sedimentos

Os testes realizados por gravidade permitem identificar as diferenças nas estruturas dos sedimentos através das curvas de sedimentação. A altura de equilíbrio dos sedimentos pode ser relacionada ao formato da partícula e à concentração inicial de sólidos na suspensão.

Geralmente, sistemas com partículas esféricas ou cúbicas, devido ao formato das partículas exibem sedimentos mais compactos (maior fração volumétrica de sólidos).

A fração volumétrica de sólidos no sedimento pode ser calculada por uma relação simples representada na Equação 5.9.

$$\phi_{eq} = \phi_o \left(\frac{H_o}{H_{eq}} \right) \quad (6.9)$$

Onde (ϕ_o) é a fração volumétrica inicial, (H_o) altura inicial da interface e (H_{eq}) é a altura de equilíbrio do sedimento.

A Figura 6.28 mostra uma relação não linear entre a fração volumétrica dos sedimentos e a fração volumétrica inicial. No geral, observa-se que a maior fração volumétrica do sedimento foi para os sistemas contendo 1%_PMANa/0,4%_PDADMAC e menor para as suspensões contendo ardósia pura.

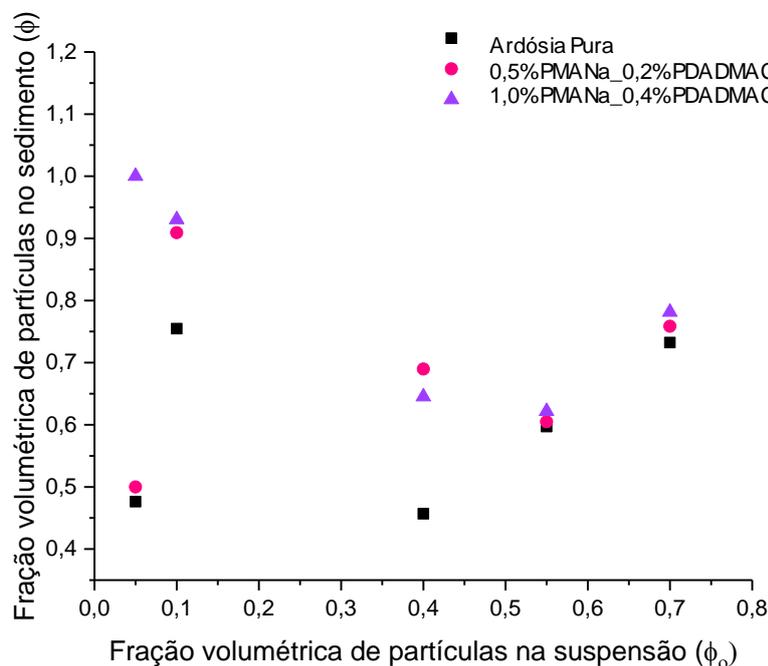


Figura 6.28: Fração volumétrica nos sedimentos em função de frações volumétricas iniciais das suspensões.

A adição dos dispersantes, nas duas concentrações trabalhadas, mostra uma melhora no empacotamento das partículas nos sedimentos para as suspensões contendo (5%, 10% e 40%p/v) sugerindo suspensões com partículas dispersas e menores quantidades de aglomerados. Esse resultado é coerente com os valores da Figura 6.27 que mostra menores tamanhos para os sistemas contendo dispersantes.

No caso de sedimentos mais compactos sugere que a energia necessária para colocar as partículas novamente em suspensão será maior do que a energia requerida para as suspensões com 55% e 70%p/v devido ao maior volume de pontos de contato entre as partículas, criando mais interações, sendo necessária mais energia para romper a estrutura do sedimento. No Capítulo 7 será discutida a influência das propriedades das partículas nos sedimentos e na dispersão dos mesmos. O parâmetro reológico de tensão de escoamento pode determinar a tensão necessária para que ocorra o fluxo total dos sólidos.

É possível assumir, pela Figura 6.28 que em baixas concentrações (ϕ_0), as partículas de ardósia sedimentam em um leito compacto e plano, ao passo que em concentrações maiores (ϕ_0) as partículas apresentam orientações arbitrárias das partículas durante a sedimentação, levando a um leito orientado aleatoriamente. Desse modo, a fração volumétrica dos sedimentos é dependente da fração volumétrica da dispersão, na qual a orientação das partículas de ardósia se torna relevante.

6.4.2. Sedimentação por centrifugação (Lumisizer©)

O Lumisizer (L.U.M., GmbH, Berlin) foi empregado para complementação dos dados de sedimentação obtidos por gravidade, especialmente para partículas menores presentes em suspensão. A técnica de sedimentação por centrifugação utiliza uma força motriz centrífuga que permite que qualquer partícula fina, que não sedimenta sob ação da gravidade, seja contabilizada. O Lumisizer (Figura 6.11) mede a intensidade da luz transmitida como função do tempo e da posição ao longo da célula contendo a amostra. No equipamento (Figura 6.10) até 12 amostras podem ser analisadas simultaneamente com utilização de pequeno volume de amostra (~400 μ L). As células de poliamida são preenchidas com uma seringa contendo a suspensão a ser analisada.

A Figura 6.29 representa os perfis de transmissão das suspensões de ardósia pura com porcentagens de sólidos de 1%, 5%, 10%, 40%, 55% e 70%p/v coletados a cada 1 minuto, sob uma rotação de 500rpm, durante 4 horas e 30 minutos.

A taxa de sedimentação e a altura do sedimento de cada sistema de partículas podem ser estimados por medidas do aumento da transmissão entre a interface formada e o sobrenadante límpido.

As propriedades dos perfis são consistentes com os dados de retroespalhamento obtidos pelo Turbiscan®.

Os perfis observados para ardósia pura mostram sistemas polidispersos para todas as porcentagens de sólidos utilizadas. Para porcentagens menores, perfis (A), (B) e (C), observa-se menor floculação com sedimentação dependente do tamanho das partículas individuais ou dos flocos formados. Ao longo do comprimento da célula a transmissão é constante e à medida que a interface formada sedimenta a concentração da solução sobrenadante diminui e a transmissão aumenta. O último perfil (em elevados valores de transmissão e turbidez residual) mostram que pequenas partículas estão presentes no sobrenadante e não sedimentaram dentro do intervalo de tempo utilizado, mas somente um pequeno sedimento é observado devido ao melhor empacotamento das partículas.

O padrão de sedimentação muda para suspensões mais concentradas, perfis (D), (E) e (F), não ocorrendo a sedimentação de partículas individuais, e sim, de aglomerados. Os perfis mais íngremes mostram que ocorreu a formação de uma interface nítida que se move em direção ao fundo da célula. O espaçamento entre os perfis consecutivos diminui à medida que a resistência ao empacotamento das partículas aumenta. Nesse caso, o sedimento formado é maior e menos compacto, confirmando a característica de sistemas não dispersos ou floculados.

A Figura 6.30 mostra a mudança na altura da interface em função do tempo.

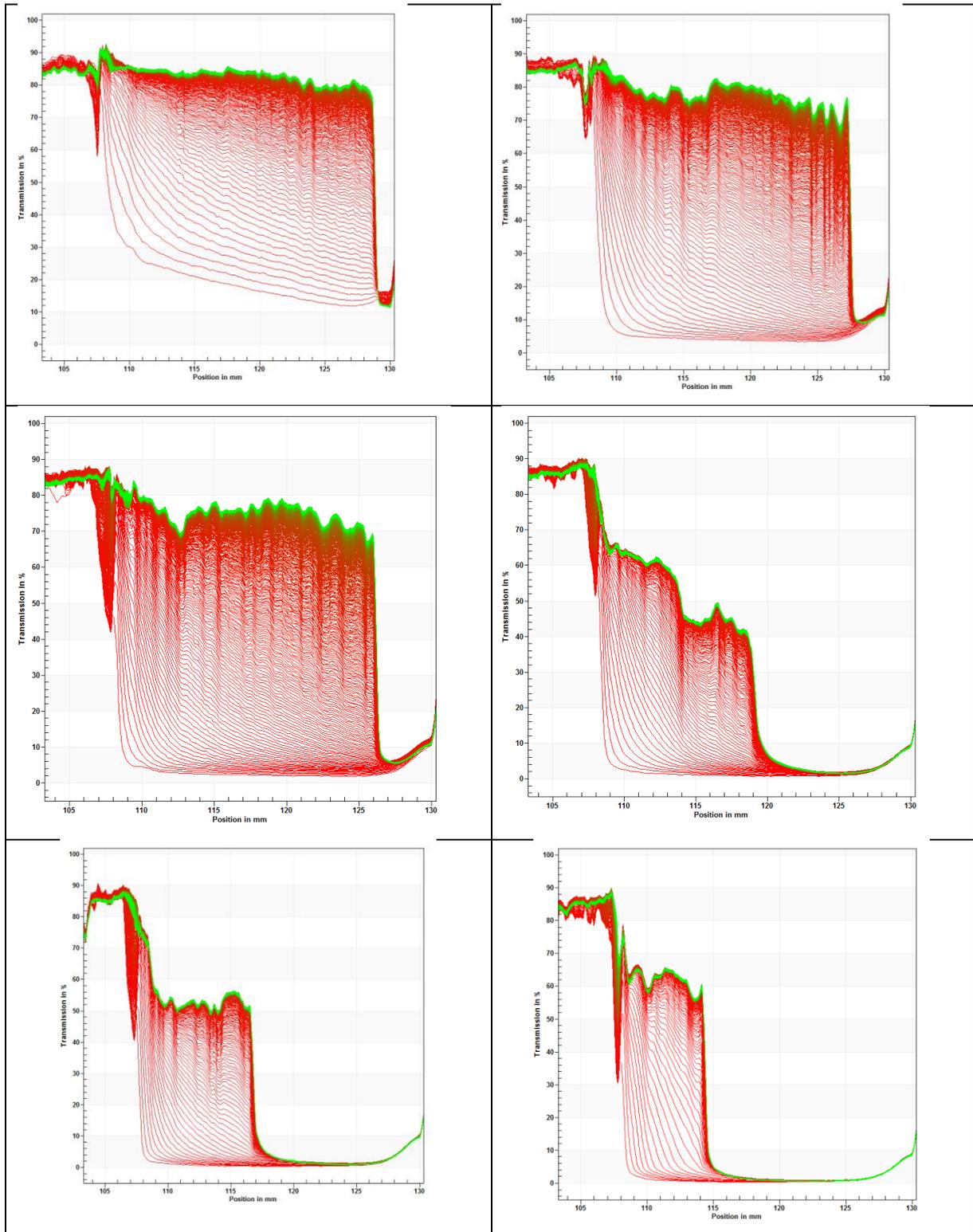


Figura 6.29: Perfis de transmissão das suspensões de ardósia pura com diferentes percentagens de sólidos: (A) 1%, (B) 5%, (C) 10%, (D) 40%, (E) 55% e (F) 70%p/v.

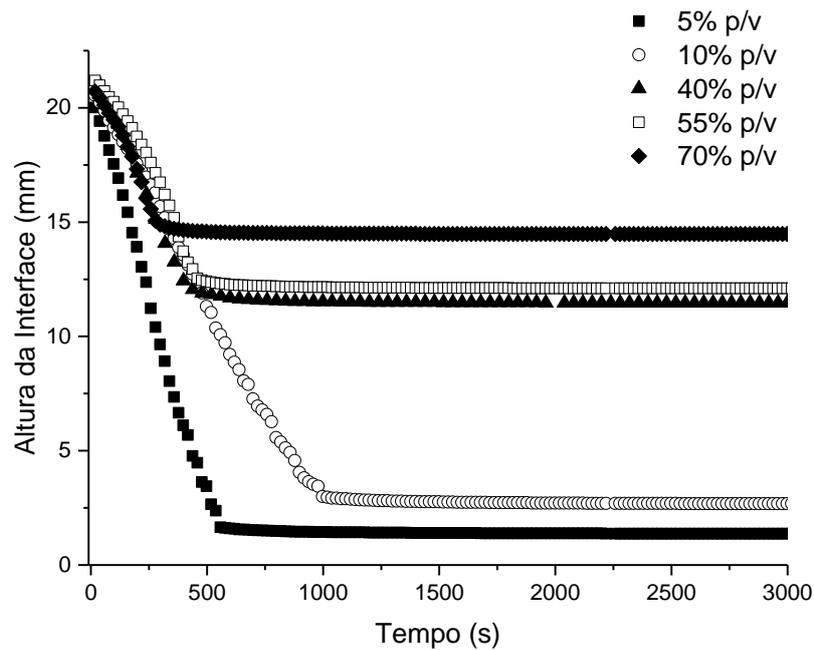


Figura 6.30: Curvas de sedimentação (altura da interface em função do tempo) para ardósia pura com diferentes porcentagens de sólidos

Os perfis de sedimentação resultantes da técnica de sedimentação por centrifugação foram coletados utilizando a tecnologia STEPTM (Space and Time Extinction Profiles) e as curvas de sedimentação obtidas pela atribuição de um limite (“*threshold*”) de análise de 20% para todos os perfis. Esse limite permite a extração de perfis confiáveis de velocidade para estudos comparativos para cada dispersão de partículas.

Os dados apresentados na Figura 6.30 mostram que os sistemas de partículas têm um perfil linear em função da fração volumétrica indicando uma sedimentação por gravidade com mudança da altura inicial da interface até a consolidação do sedimento.

A altura dos sedimentos formados é maior para as suspensões com maiores porcentagens de sólidos devido a maior floculação e maior quantidade de partículas presentes na suspensão.

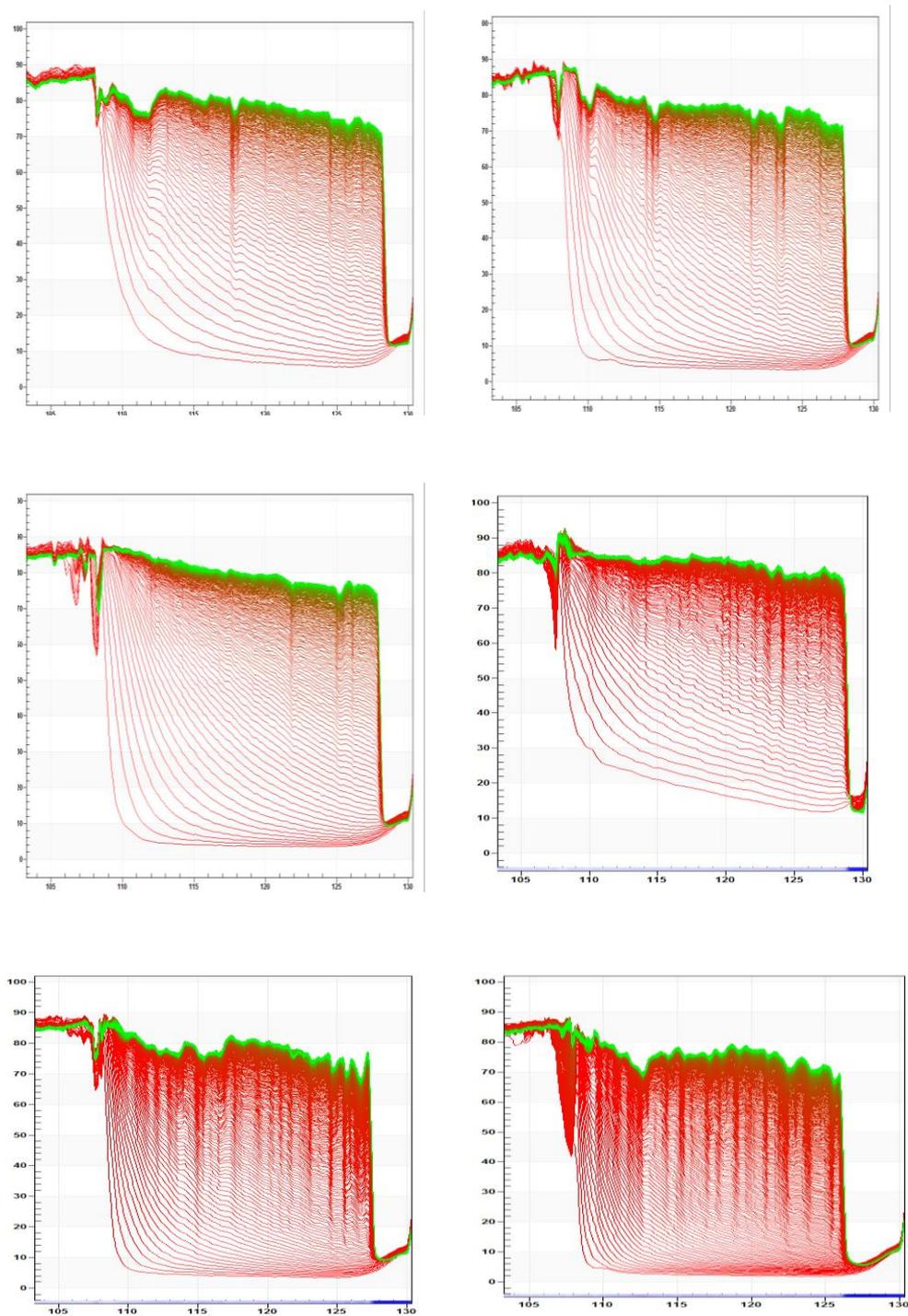


Figura 6.31: Perfis de transmissão das suspensões de ardósia e adição de 0,5%p/v de PMANa e 0,2%p/v de PDADMAC com diferentes porcentagens de sólidos: (A) 1%, (B) 5%, (C) 10%, (D) 40%, (E) 55% e (F) 70%p/v.

A Figura 6.31 representa os perfis de transmissão das suspensões de ardósia com porcentagens de sólidos de 1%, 5%, 10%, 40%, 55% e 70% p/v e adição de 0,5% p/v de PMANa e 0,2% p/v de PDADMAC, coletados a cada 1 minuto, sob uma rotação de 500rpm, durante 4 horas e 30 minutos.

A partir dos dados da Figura 6.31 pode-se obter a taxa de sedimentação e a altura do sedimento de cada sistema de partículas. Esses dados estão apresentados na Figura 6.32.

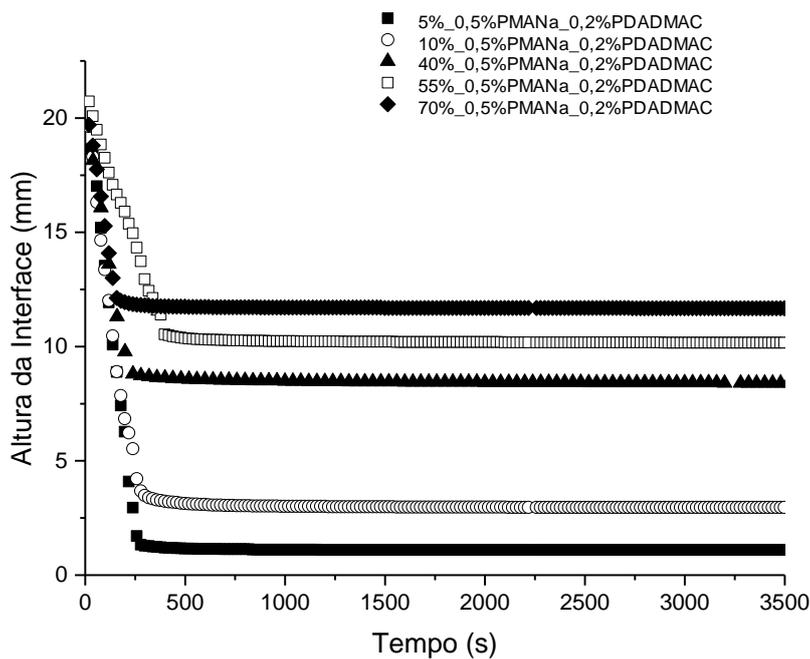


Figura 6.32: Curvas de sedimentação (altura da interface em função do tempo) para ardósia com adição de 0,5% p/v de PMANa e 0,2% p/v de PDADMAC em diferentes porcentagens de sólidos

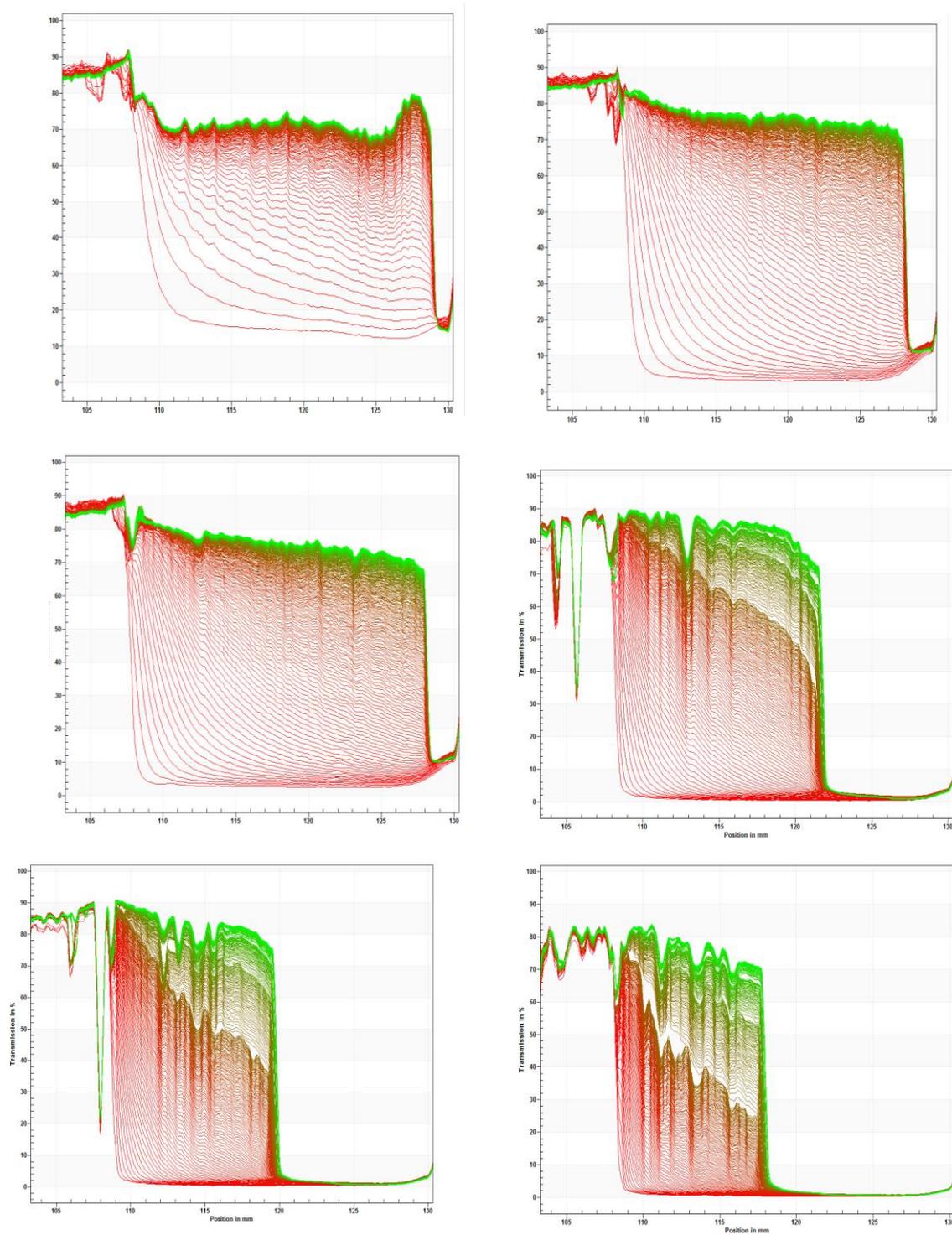


Figura 6.33: Perfis de transmissão das suspensões de ardósia e adição de 1,0%p/v de PMANa e 0,4%p/v de PDADMAC com diferentes porcentagens de sólidos: (A) 1%, (B) 5%, (C) 10%, (D) 40%, (E) 55% e (F) 70%p/v.

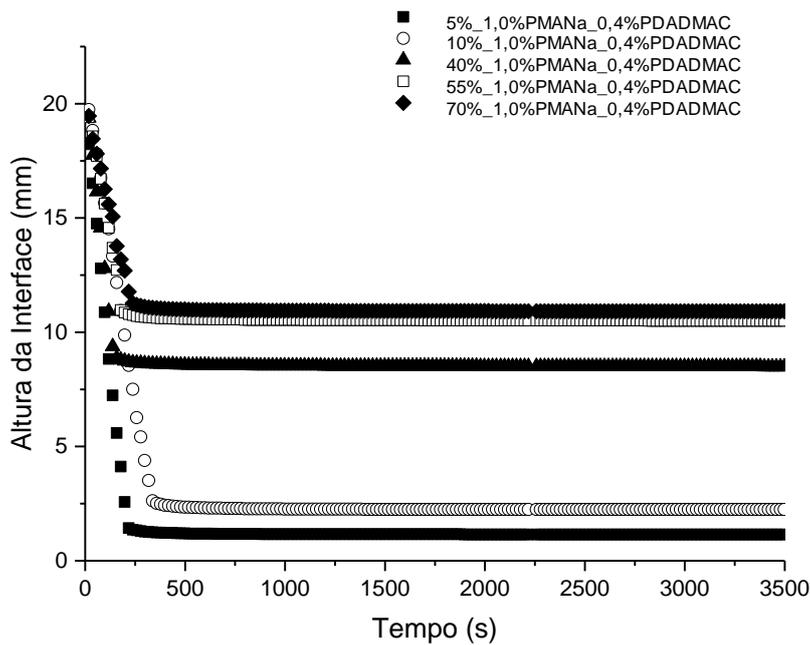


Figura 6.34: Curvas de sedimentação (altura da interface em função do tempo) para ardósia com adição de 1,0%p/v de PMANa e 0,4%p/v de PDADMAC em diferentes porcentagens de sólidos

A altura dos sedimentos formados (Figura 6.35) é maior para as suspensões com maiores porcentagens de sólidos devido a maior flocculação e maior quantidade de partículas presentes na suspensão.

A adição dos dispersantes PMANa e PDADMAC nas duas porcentagens utilizadas diminui a altura da interface sugerindo maior compactação dos sedimentos. Esse efeito foi mais pronunciado para suspensões com maiores porcentagens de sólidos.

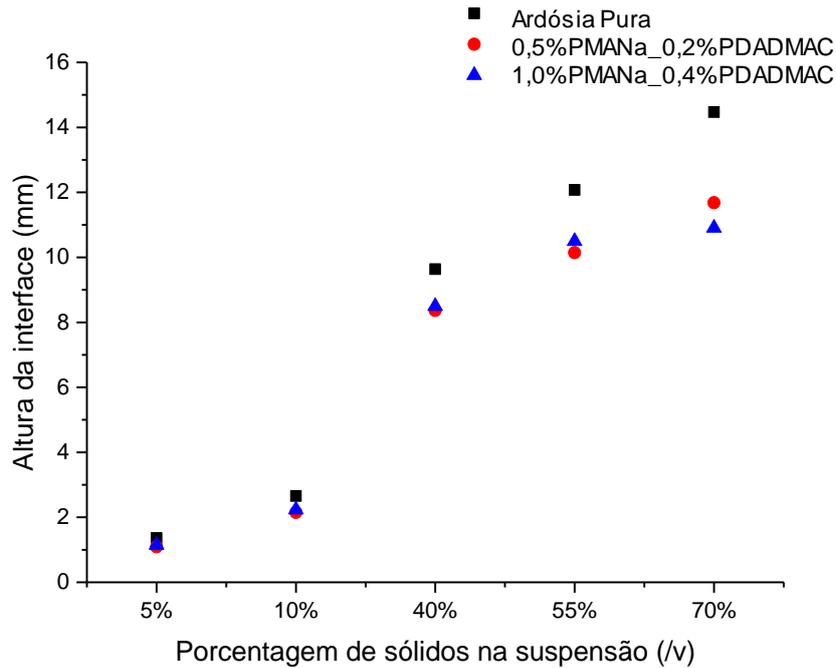


Figura 6.35: Altura dos sedimentos em função da porcentagem de sólidos na suspensão para ardósia pura e com adição de 0,5%p/v de PMANa e 0,2%p/v de PDADMAC.

A altura dos sedimentos para suspensões com ardósia pura são maiores quando comparados as suspensões contendo os dispersantes PMANa/PDADMAC, o que é consistente com os dados obtidos pelo Turbiscan. Como a fração volumétrica inicial foi constante, isto confirma a presença de espaços vazios no sedimento, uma característica que indica a formação de agregados.

O Lumisizer fornece informações sobre a diferença de propriedades dos sedimentos que cada sistema de partículas forma. Sedimentos mais compactos irão apresentar maiores valores de limites de escoamento, ou seja, serão necessários maiores esforços para re-suspender os sedimentos formados. A forma lamelar das partículas de ardósia influencia na compactação e o alinhamento ao longo do processo de sedimentação pode afetar a densidade do sedimento formado.

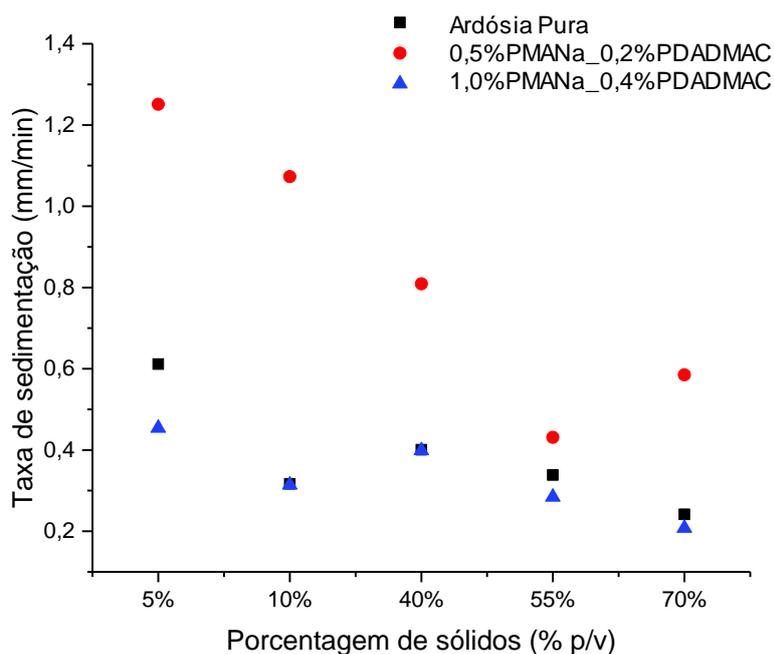


Figura 6.36: Taxa de sedimentação em função da porcentagem de sólidos na suspensão para ardósia pura e com adição de 0,5%p/v de PMANa e 0,2%p/v de PDADMAC e 1,0%p/v de PMANa/0,4%p/v de PDADMAC.

A Figura 6.36 mostra os dados de velocidade de sedimentação extraídos dos perfis de sedimentação. As velocidades centrífugas foram convertidas para força gravitacional (não representados), para melhor comparação em relação aos dados obtidos pelo Turbiscan mostrando a mesma tendência apresentada na Figura 6.36.

A velocidade de sedimentação de todas as dispersões foi calculada utilizando a região linear das curvas de sedimentação.

A Figura indica que suspensões contendo porcentagens de 0,5%p/v de PMANa/0,2%p/v de PDADMAC apresentam as maiores taxas de sedimentação e as suspensões contendo porcentagens de 1,0%p/v de PMANa/0,4%p/v de PDADMAC, as menores. O decaimento linear da velocidade para últimas suspensões com o aumento da porcentagem de sólidos mostra o efeito de atraso (impedimento) na sedimentação provocado pela formação da rede de partículas, sendo esse efeito menos pronunciado do que para as outras suspensões.

Os dados obtidos para a sedimentação de todos os sistemas de partículas se mostram consistentes com os dados obtidos pelo Turbiscan e a força centrífuga aplicada no Lumisizer acelera a sedimentação arrastando as partículas menores que anteriormente permaneciam em suspensão.

Petzold, *et al.*, (2009), em seus trabalhos com PDADMAC, em diferentes concentrações para estabilização de suspensões, relacionam a velocidade de sedimentação com a estabilidade do sistema de partículas. Segundo os autores os sistemas contendo PDADMAC apresentaram uma “janela de floculação”, devido a compensação de cargas. Em baixas concentrações do polímero ocorre forte floculação devido à interação eletrostática e neutralização das cargas. Fora da cadeia de floculação onde as partículas estão positivamente carregadas, devido a adsorção do polímero, a influência da concentração na estabilidade é menor. Existe, portanto, uma faixa de concentração adequada para que cada sistema seja estabilizado.

6.5. CONCLUSÕES

No presente capítulo foram destacadas as relações das propriedades sólido-líquido que influenciam o comportamento de sedimentação de suspensões contendo ardósia.

Os comportamentos são governados por uma série de fatores: as propriedades da partícula ou flocos formados, como tamanho e densidade, a fração volumétrica de sólidos, a formação da rede de partículas através da matriz.

O tamanho e a densidade influenciam o comportamento de sedimentação parcialmente. À medida que ocorre floculação as propriedades da rede de partículas afetam a sedimentação em maior grau, alterando a forma como os sedimentos são compactados e suas densidades.

A morfologia da partícula é um fator dominante sobre a sedimentação. A forma lamelar das partículas de ardósia faz com que elas oscilem durante a sedimentação até obter uma posição de equilíbrio e essa movimentação da partícula é capaz de reduzir a sedimentação. Para futuros trabalhos sugere-se a avaliação das suspensões de ardósia com determinação de medidas mais acuradas de razão de aspecto das partículas e comparação dos testes de sedimentação com suspensões padronizadas de partículas de sílica (formato arredondado) e moscovita (formato lamelar).

A fração volumétrica de sólidos é um fator preponderante em altas concentrações devido ao aumento do número de interações do tipo partícula-partícula e/ou partícula-dispersante. A formação da rede de partículas através da matriz é função da fração volumétrica de sólidos.

A altura dos sedimentos formados permitiu uma análise do impacto dos agregados e morfologia das partículas na consolidação desses sedimentos. Agregados de partículas formam sedimentos desiguais, com a presença de espaços vazios e água, comparado a sedimentos densos e compactos formados por sistemas de partículas individuais e formatos isotrópicos.

CAPÍTULO 7

INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES DAS PARTÍCULAS NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO

7.1. INTRODUÇÃO

A compreensão dos fenômenos reológicos das etapas de processamento de suspensões cerâmicas contribui significativamente para o desenvolvimento e melhora dos produtos finais obtidos. A medição, por exemplo, do comportamento da viscosidade é valiosa na previsão das capacidades de escoamento, manuseio do material e bombeamento durante as várias operações. Um exemplo de avaliação direta requer o conhecimento da extensão do quão viscoso o material é; por exemplo, uma dispersão de alta viscosidade apresentará maiores velocidades de colagem em processos em molde de gesso, se comparada com uma dispersão de baixa viscosidade.

Estudos de tensão de cisalhamento são capazes de confirmar as dificuldades de re-suspender os sedimentos formados caso haja dificuldades de manter as suspensões estáveis. Ambos os comportamentos, de tensão de cisalhamento e de compressão, existentes nos sistemas, serão controlados pelos valores iniciais requeridos para o material fluir (“*yield stress*”).

É de interesse contínuo melhorar as técnicas de preparação de suspensões cerâmicas e os dados reológicos relevantes para estes materiais são essenciais para o desenvolvimento de estratégias de produção e melhora das propriedades finais das peças produzidas.

Nesse capítulo a reologia das suspensões de ardósia foi avaliada observando a influência das porcentagens de sólidos e adição de diferentes dispersantes.

7.2. REOLOGIA DE SUSPENSÕES

A reologia é o ramo da mecânica dos fluidos que estuda as propriedades físicas que influenciam o transporte de quantidade de movimento num dado fluido. Pode ser descrita como a ciência

que estuda o fluxo e a deformação dos materiais quando submetidos a uma determinada tensão ou solitação mecânica externa.

O estudo das propriedades reológicas tem aplicação em várias áreas (Setz, *et al.*, 2011; Zhang e Binner, 2008), principalmente na descrição de sistemas coloidais.

Várias definições serão frequentemente utilizadas em relação ao comportamento do fluxo e a medição do comportamento do fluxo (Goodwin *et al.*, 2000), sendo importantes ressaltá-las:

- Tensão de cisalhamento (σ): tensão conhecida por equivaler à força dividida pela área de aplicação; no entanto, a de cisalhamento é uma componente de tensão que é tangente à área onde a força é aplicada. É medida em Pascal (**Pa**);

- Deformação de cisalhamento (γ): quando uma tensão é aplicada a um material, é evidente que ocorrerá deformação. Esta é a deformação relativa no cisalhamento;

- Taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$): é a mudança de deformação do material por unidade de tempo. É medido em (s^{-1});

- Viscosidade (μ): este termo é conhecido por ser a propriedade de um fluido na qual a resistência do fluxo ocorre. A resistência à deformação ocorre com o aumento da taxa de deformação. Expressamos isto numa Equação na qual a tensão de cisalhamento é dividida pela taxa de cisalhamento ($\sigma/\dot{\gamma}$). É medida em **Pa.s⁻¹**;

- Limite de escoamento (σ_y): a tensão necessária para que um material se deforme plasticamente. Medida em Pascais (**Pa**);

- Tensão de compressão (**Py (φeq)**): tensão aplicada até o ponto em que a rede de partículas tem força suficiente para evitar colapso, medido em (**kPa**).

Isaac Newton definiu a lei elementar de viscosimetria que descreve o comportamento de um fluido ideal. Ele propôs um modelo composto por duas lâminas paralelas de fluido movendo-se, com velocidades distintas, na mesma direção e sentido (Figura 6.1). A ocorrência de deslizamento entre as diferentes lâminas pode ser interpretadas como o estabelecimento de linhas de fluxo coincidentes e dispostas de forma paralela.

Apesar de simples, o modelo de placas paralelas é um bom exemplo para diferenciar tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento. Nestes dois casos a tensão de cisalhamento é a mesma,

mas, devido a y_1 ser maior que y_2 , a taxa de cisalhamento no primeiro caso é menor que no segundo caso.

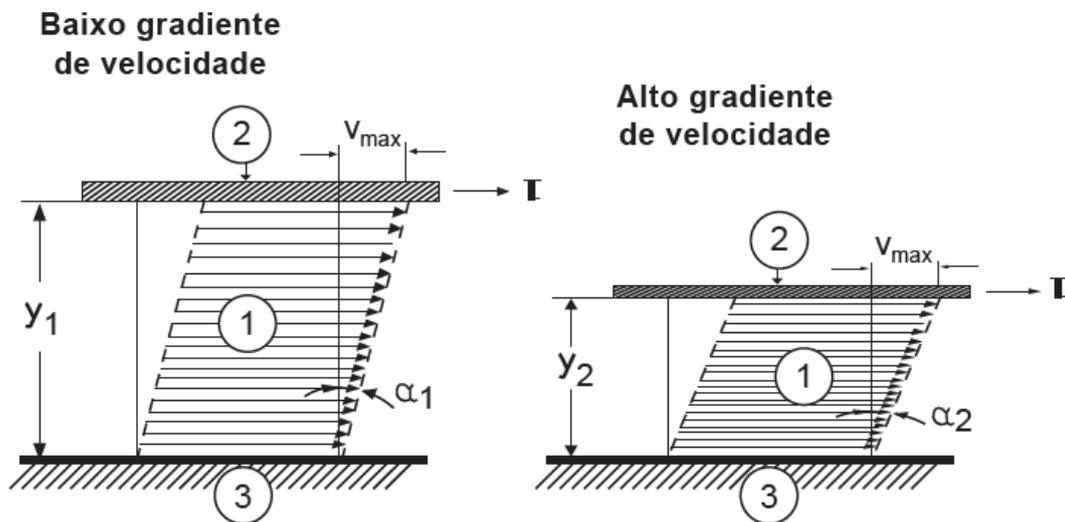


Figura 7.1: Fluxo de um líquido entre duas placas paralelas. 1. Líquido cisalhado, 2. Placa superior deslizante com uma superfície de contato com o líquido deslizante, 3. Placa inferior estacionária (Schramm, 1998 - adaptada).

É importante ressaltar que a incorporação de partículas a um determinado meio líquido representa a introdução de barreiras físicas responsáveis pela alteração do perfil de distribuição de linhas de fluxo. Esta alteração se dá em função da necessidade de curvatura das linhas e consequentemente aproximação das mesmas na região de estrangulamento, ocasionando uma intensificação de interação entre as diferentes camadas de fluido. O resultado prático do mecanismo em questão corresponde a um aumento da viscosidade, ou seja, um aumento da resistência que o fluido oferece ao escoamento (Guimarães, 2008).

O comportamento reológico é descrito através de relações matemáticas entre tensão aplicada (τ) e a taxa de deformação com o tempo ($\dot{\gamma}$), conforme esquematizado na Figura 7.2.

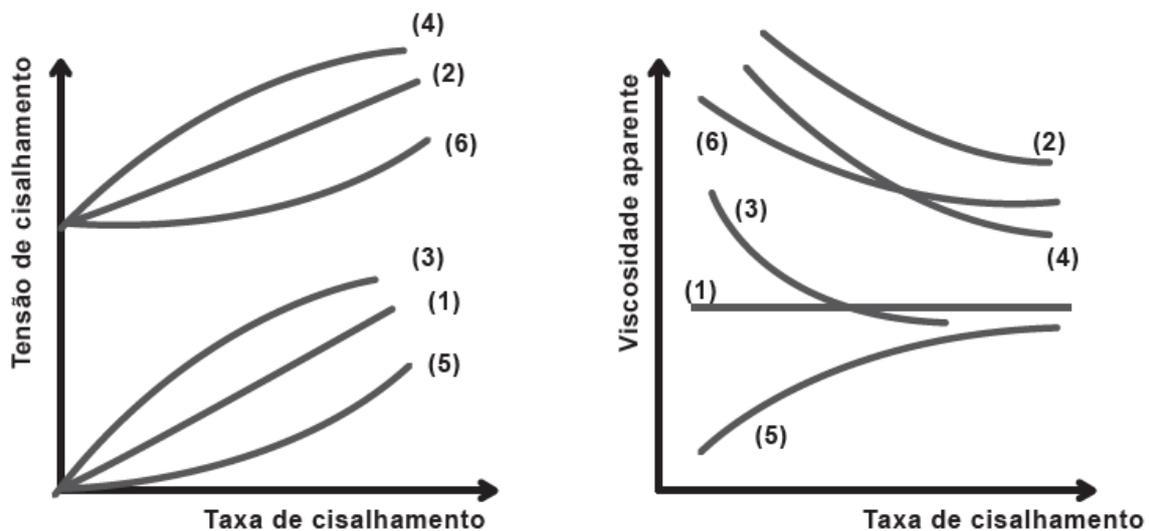


Figura 7.2: Comportamento de fluidos. (1) Newtoniano, (2) de Bingham, (3) Pseudoplástico, (4) Pseudoplástico com tensão de escoamento, (5) dilatante, (6) dilatante com tensão de escoamento (Guimarães, 2008).

Para fluidos não newtonianos observa-se que a viscosidade depende da taxa de cisalhamento, podendo aumentar ou diminuir.

O comportamento pseudoplástico é verificado quando a viscosidade aparente do fluido diminui em função do aumento da taxa de cisalhamento. Esse comportamento pode ocorrer como resultado dos seguintes fatores: orientação das partículas (anisotropia) como uma decorrência do fluxo, diminuição da fração volumétrica efetiva em função da quebra de aglomerados (aprisionamento do líquido), sobreposição das duplas camadas elétricas em função do aumento da energia cinética das partículas, entre outros (Guimarães, 2008).

Para quedas na viscosidade dependentes do tempo, o comportamento é dito tixotrópico. A tixotropia é típica de sistemas não dispersos onde as forças de Van der Waals atuam no sistema em repouso. Ao aumentar a taxa de cisalhamento a viscosidade diminui.

O comportamento dilatante ocorre quando o aumento da taxa de cisalhamento resulta em aumento da viscosidade aparente devido a dificuldade de escoamento do fluido. Isso ocorre para suspensões com empacotamento otimizado onde são estreitos os canais de passagem do líquido. Sendo praticamente desprezível a contribuição de aglomerados que possam ser

quebrados, verifica-se a necessidade de afastamento das partículas. Esse comportamento acontece com suspensões com elevada porcentagem de sólidos contendo elevada energia de repulsão.

A reopexia acontece quando a viscosidade aumenta com o tempo. É observada em suspensões com aglomerados fracos.

Em alguns casos o escoamento ocorre somente após a aplicação de uma tensão mínima de cisalhamento, fazendo com que o sistema se comporte como um sólido elástico para valores abaixo desta tensão. Estes materiais são chamados de fluidos de Bingham e a tensão mínima é designada tensão de escoamento.

O comportamento reológico da suspensões é afetado diretamente por diversos fatores, tais como: características físicas do meio de dispersão (densidade, viscosidade, etc.), fração volumétrica de sólidos em suspensão, características físicas das partículas (distribuição granulométrica, densidade, morfologia, rugosidade), magnitude de interação entre as partículas (eficiência do mecanismo de estabilização empregado), características físicas e concentração dos aditivos (peso molecular), condições do meio externo (temperatura) entre outros (Guimarães, 2008).

Um exemplo prático da influência desses fatores é quando as interações atrativas e responsáveis pelo aparecimento de aglomerados são normalmente decorrentes da atuação de forças de Van der Waals. No entanto, moléculas de dispersante distribuídas no meio líquido também podem promover atração entre as partículas da suspensão, favorecendo a ocorrência de aglomerados. Tal atração pode se originar em virtude de oscilações localizadas da concentração do agente dispersante no volume do líquido através de um mecanismo conhecido como depleção (Figura 7.3). Outra maneira das moléculas de dispersante promoverem a aglomeração da suspensão é através da adsorção simultânea de uma única macromolécula sobre as superfícies de partículas distintas originando o chamado efeito de ponte ou “*bridging*” (Figura 7.4). A ocorrência desses efeitos que podem dar origem ao comportamento pseudoplástico à suspensão são favorecidos pelo aumento da concentração e do peso molecular das cadeias de dispersante e pela presença de moléculas de conformação estendida no meio líquido.

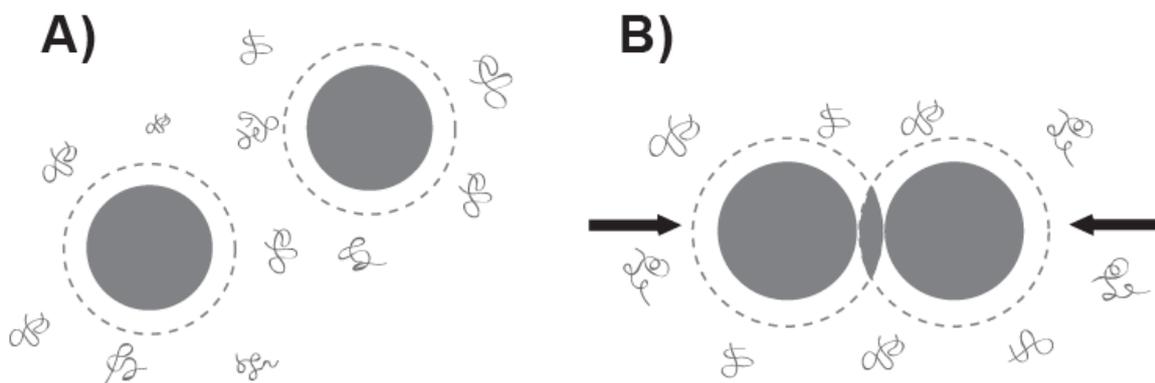


Figura 7.3: Esquema de duas esferas coloidais em solução polimérica. conformação estendida no meio líquido. As camadas de depleção são indicadas por linhas tracejadas. Em (a) baixa pressão osmótica em solução indicando isotropia das esferas, (b) aumento da pressão osmótica devido ao efeito depleção, indicado pelas setas (Tuinier, *et al.*, 2003).

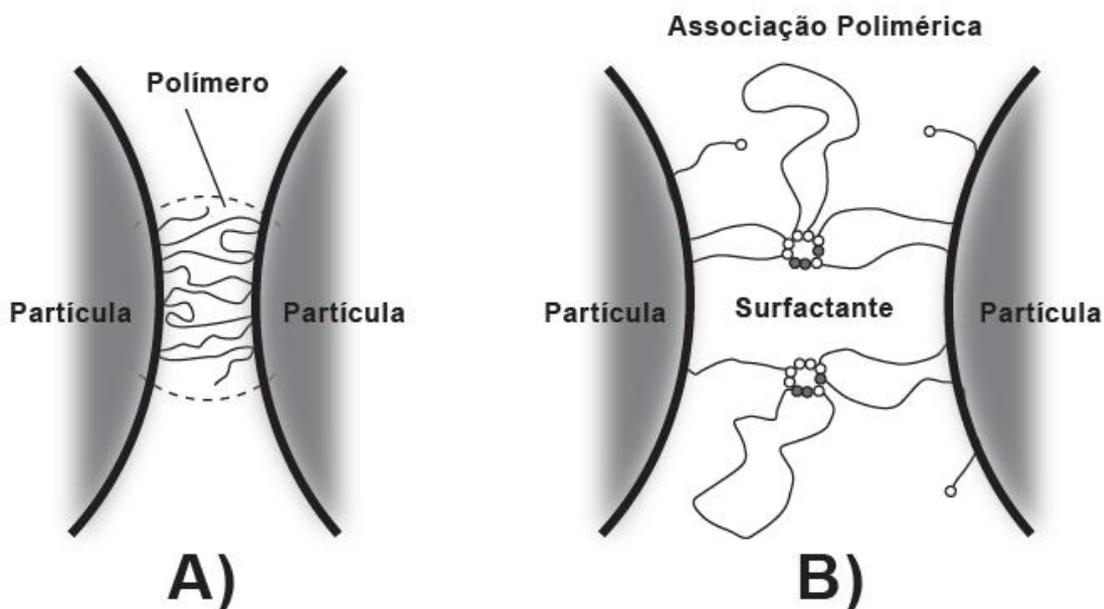


Figura 7.4: Modelos de pontes (*bridging*). Em (A) pontes normais por não associação do polímero (B) várias cadeias em ponte através de micelas compostas devido a associação do polímero e surfactante (Kamibayashi, *et al.*, 2005).

7.2.2. CURVAS DE DEFLOCULAÇÃO

Uma curva de fluxo reológico típica é uma função da tensão de cisalhamento aplicada sobre uma ampla faixa de taxa de cisalhamento e podem ser utilizadas para determinação do estado de estabilidade de uma suspensão.

Vários autores (Setz, *et al.*, 2012; Jiang, *et al.*, 2012; Sales, *et al.*, 2007; Hirata, 1992) descrevem em seus estudos a possibilidade de obtenção de curvas de defloculação e as influências da viscosidade nos processos de conformação de materiais cerâmicos.

As curvas obtidas por diversos autores apresentam controvérsias e em relação ao mecanismo de estabilização eletroestérico, a situação se complica, já que o mesmo apresenta a particularidade de combinar duas contribuições distintas, sendo uma de caráter eletrostático e outra de caráter estérico para promover a repulsão entre as partículas.

De acordo com Hirata, *et al.* (1992) o limite de saturação na superfície da partícula é atingido na condição do mínimo primário de viscosidade. Os autores sugerem que a transição configuracional das moléculas do polímero dá-se preferencialmente pelo efeito da ação do conteúdo de dispersante livre residual em solução. O acréscimo progressivo da concentração total de dispersante, tomando-se como referência o limite de saturação na superfície, promove uma elevação da viscosidade e ocorrência de um máximo intermediário justificado por meio da ação de repulsão eletrostática baseada em dois fatores: interação entre si das cadeias poliméricas livres remanescentes em solução e interação entre estas e a fração adsorvida presente na região de interface sólido/líquido.

O mínimo de viscosidade secundário é associado a possíveis mudanças de configuração espacial das cadeias poliméricas em função da presença em massa de contra-íons, que interagem diretamente com os grupos funcionais dissociados ao longo da macromolécula. O resultado deste fenômeno de neutralização corresponde a uma redução da contribuição de repulsão eletroestérica que possibilita uma transição de conformação espacial das cadeias, que é responsável por uma diminuição de interação entre as partículas.

Sales, *et al.* (2007) em seus estudos com poli(metacrilato) de amônio, sugerem que o mínimo de viscosidade obtido indica a importância do mecanismo eletroestérico de defloculação. A

medida que o defloculante vai sendo adicionado, o poli(metacrilato) de amônio adsorve sobre a superfície da partícula até um ponto de saturação, atingindo o mínimo de viscosidade. A partir desse momento a adição do polieletrólito aumenta a força iônica da suspensão podendo aumentar a viscosidade. Isso, devido à repulsão eletrostática entre polímeros livres carregados negativamente e polímeros adsorvidos na superfície da partícula. Esse aumento pode ser 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 defloculação.

Os autores observaram que o aumento da viscosidade após o ponto de mínimo é mais pronunciado para aluminas de menor tamanho de partícula, devido a uma pequena separação entre as partículas. 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.

No trabalho duas amostras foram comparadas e em um caso 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 dispersante adsorvido. Na outra amostra, o comportamento foi menos linear devido à elevada área superficial das partículas, que favoreceu a formação de aglomerados. Esses aglomerados alteram o resultado final, levando o sistema a valores de viscosidades superiores à primeira amostra.

Jiang, *et.al.* (2012) em seus experimentos com viscosidade observou que inicialmente as viscosidades de suspensões contendo três diferentes dispersantes (acrilato de sódio SA, poli(acrilato) de sódio de peso molecular = 11000 g/mol, SAM e poli(acrilato) de sódio de peso molecular = 13500 g/mol, SAMI) diminuem com o aumento da porcentagem de dispersante e em seguida começam a aumentar com continua adição de aditivos. Nos gráficos obtidos o mínimo de viscosidade diminui de SA para SAM e SAMI. A Figura 7.5 mostra a estrutura dos três polímeros. O SA apresenta baixa densidade de carga e menor peso molecular. Nesse caso, os grupos carboxílicos do polímero são os principais responsáveis pela diminuição na viscosidade devido ao desenvolvimento do mecanismo de interação eletrostática entre as partículas controlando a densidade de carga na superfície. Para os autores, o mecanismo de interação entre as partículas e o dispersante, as características químicas do grupo carboxila ou

a carga do polímero, seu peso molecular e estrutura podem elucidar a relação entre a concentração e a viscosidade.

Polímeros com altas quantidades de grupos carboxila e altos pesos moleculares resultam em maiores viscosidades e o excesso de polímero leva a formação da dupla camada elétrica entre as partículas. Os valores de viscosidade foram maiores para o polímero com maior peso molecular (SAMI) porque o mesmo apresenta densidades de carga maiores e dessa maneira pode controlar a interação entre partículas. É provável que a adsorção dos grupos com carga negativa na superfície positiva das partículas evitem que ocorra adsorção entre as cadeias, resultado uma menor viscosidade da suspensão.

Quando concentrações maiores do que 0,4% de polímeros (SAM, SAMI) foram colocados em suspensão, as viscosidades aumentaram até atingir um limite. Quando existe aditivos em excesso na suspensão a força iônica do meio é alterada levando a comprimir a espessura da camada de difusa, e, até mesmo, destruir a dupla camada elétrica (efeitos provocados pela desestabilização e floculação das suspensões concentradas). O maior aumento da porcentagem de polímeros na suspensão vai aumentar a magnitude das forças de depleção levando ao aumento da concentração de polímeros livre no sistema de suspensão de modo que a floculação e a viscosidade da suspensão aumentam consideravelmente.

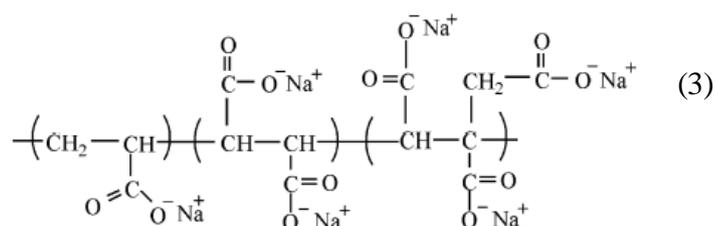
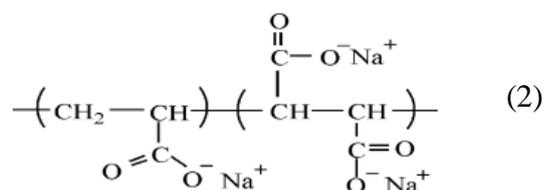
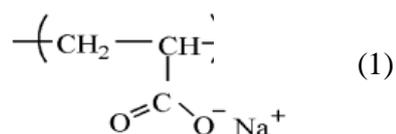


Figura 7.5: Estrutura química dos polieletrólitos: (1) acrilato de sódio (SA); (2) poli (acrilato de sódio) (SAM); (3) poli (acrilato de sódio) (SAMI) (Jiang, *et.al.*, 2012).

7.2.3. MODELOS MATEMÁTICOS REPRESENTANDO O COMPORTAMENTO DO FLUXO REOLÓGICO

Vários são os modelos aplicados as análises reológicas de suspensões. No caso de suspensões cerâmicas, o comportamento do fluxo geralmente é pseudoplástico.

Considerando o comportamento de pseudoplasticidade: em taxas de cisalhamento muito baixas, a viscosidade é constante (μ_0). À medida que, inicialmente, a taxa de cisalhamento aumenta, a viscosidade diminui, o que é normalmente ilustrado por uma regressão linear num gráfico log-log. Em taxas de cisalhamento suficientemente elevadas, a curva se estabilizará, onde a viscosidade se torna efetivamente constante (μ_∞). Tanto μ_0 quanto μ_∞ são as viscosidades limitantes Newtonianas, e estão conectadas pela região da lei de potência. Existem muitos modelos matemáticos que são capazes de descrever todos os recursos descritos. As equações simples relacionam a viscosidade e a taxa de cisalhamento com alguns parâmetros empíricos.

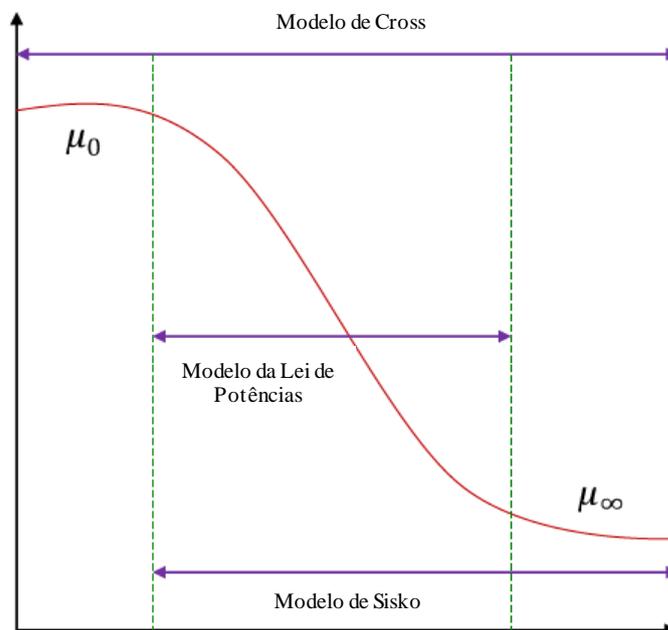


Figura 7.6: Gráfico ilustrando o típico comportamento de fluxo pseudoplástico. Modelos empíricos, Cross, Lei de Potência e Sisko, representam o comportamento do fluxo em função da taxa de cisalhamento (Neepe, 2014).

A Figura 7.6 ilustra as três regiões distintas de uma curva de fluxo de pseudoplasticidade. Cross, (1965) desenvolveu uma Equação para descrever a viscosidade:

$$\frac{\mu - \mu_{\infty}}{\mu_0 - \mu_{\infty}} = \frac{1}{1 + (K\dot{\gamma})^m} \quad (7.1)$$

Onde K é um parâmetro adimensional de tempo (geralmente $\dot{\gamma}$ a 1 s^{-1}) e m é outro parâmetro de ajuste adimensional. Este modelo é comumente usado para descrever fluidos não-Newtonianos nos quais o valor de m determina a extensão da pseudoplasticidade; quando $m \rightarrow 0$, define mais líquidos Newtonianos; e quando $m \rightarrow 1$, define mais líquidos pseudoplásticos.

Para a maioria dos líquidos estruturados a taxas de cisalhamento elevadas, o modelo Cross permite a simplificação da Equação 7.1.

$$\mu = \mu_{\infty} + \frac{\mu_0}{(K\dot{\gamma})^m} \quad (7.2)$$

O intervalo de medição, por vezes, negligencia ambas as regiões inferior e superior da curva de taxa de cisalhamento, deixando a região de Lei de Potência. Neste caso, o modelo de Lei de Potência é viável para descrever esse comportamento.

$$\mu = (K\dot{\gamma})^{n-1} \quad (7.3)$$

Onde K é o coeficiente de consistência e n é o índice de Lei de Potência. Este modelo fornece uma boa análise para fluidos que mostram um comportamento de pseudoplasticidade. Para um fluido de potência $0 < n < 1$, a viscosidade diminui à medida que aumenta a taxa de cisalhamento. O comportamento de pseudoplasticidade tende a aumentar quando o valor está mais próximo de zero. Esta lei é suficientemente adequada para descrever vários tipos de fluidos não-Newtonianos.

Sistema “Vane Tool” Para Medidas Reológicas

As técnicas para medidas de comportamento de fluxo mais comuns são os sistemas que utilizam cilindros concêntricos e placa/cone. As investigações que tentam descrever o comportamento do fluxo de suspensões com a ferramenta de palhetas (“vane tool”) são limitadas. Liddell e

Boger (1996), utilizaram esse rotor como ferramenta para medidas de limite de escoamentos de suspensões de óxido de titânio, assim como Stokes e Telford (2004) para medidas de produtos alimentícios e produtos de beleza. Ambos os autores mostram as dificuldades de obtenção de curvas de fluxo representativas e as dificuldades para interpretação dos dados, porém, mostram ser possível minimizar os erros de medida uma vez que o rotor “*vane*”, em altas taxas de cisalhamento, reduz o efeito de deslizamento.

Barnes e Nguyen (2001), para eliminar ainda mais estes efeitos de deslizamento, sugeriram em seu trabalho uma versão melhorada da geometria de palhetas (Figura 7.7) para o comportamento do fluxo, que consistia no enrugamento do cilindro exterior ou a cobertura da palheta interna com uma tela metalizada. Os autores também sugeriram que o deslizamento na parede depende da proporção da rugosidade e que quanto mais áspero o rotor, mais confiáveis os resultados, devido à maior redução no deslizamento.

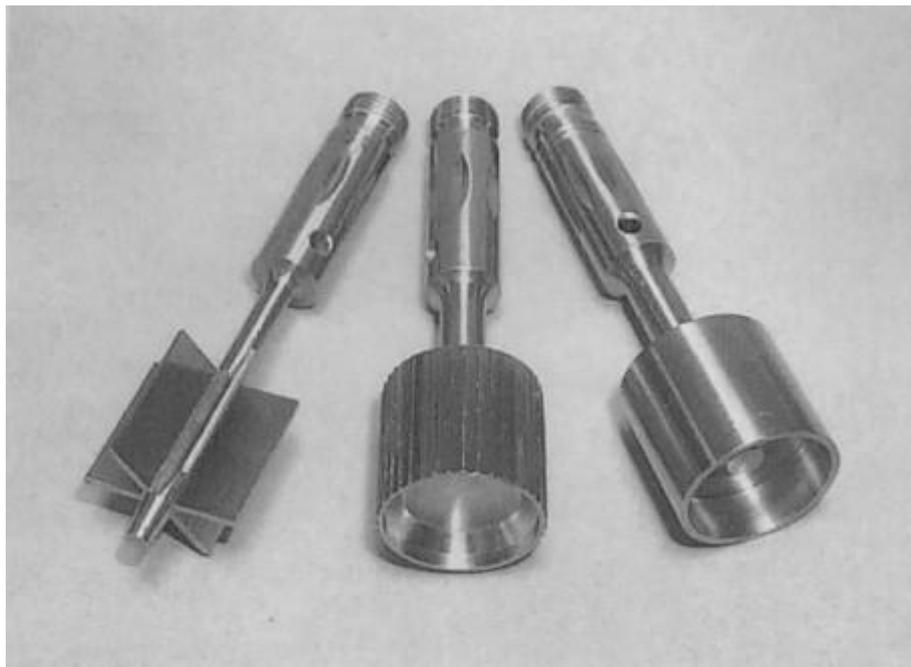


Figura 7.7: Geometria das palhetas (“*vane tool*”) proposta por Barnes e Nguyen (2001). Da esquerda para direita, palheta de seis pás e os correspondentes cilindros serrilhados e lisos.

A superestimação da viscosidade é uma consequência deste comportamento, em que o aumento da turbulência a partir das pontas das palhetas a elevadas taxas de cisalhamento é uma limitação crítica. As regiões onde as partículas começam a se mobilizar com as palhetas imersas mostraram ter implicações sobre os resultados finais.

7.2.4. TÉCNICAS DE MEDIÇÃO DO LIMITE DE ESCOAMENTO (TENSÃO DE DEFORMAÇÃO DO FLUIDO)

Limite de escoamento ou tensão de deformação é definida como a tensão pela qual um material varia de seu estado elástico à deformação plástica. No caso de suspensões, é a mínima tensão que deve ser aplicada a uma amostra para induzir o fluxo.

Métodos diretos para a medição da tensão de deformação

Um método de relaxamento de tensão pode ser usado para determinar a tensão de deformação. Nele, um fluido é cisalhado a uma taxa constante ou por meio de tensão aplicada e logo após é rapidamente parado. A tensão de equilíbrio é expressa como o limite de escoamento.

Fischer *et al.* (1961) desenvolveram um procedimento no qual valores crescentes de tensões foram aplicados ao fluido até ocorrer deformação do material. O limite de escoamento é o valor onde o rotor vane inicia a rotação. Acima desse valor a tensão aumenta indefinidamente com o tempo. Essa transição é mostrada na Figura 7.8 (linha vermelha).

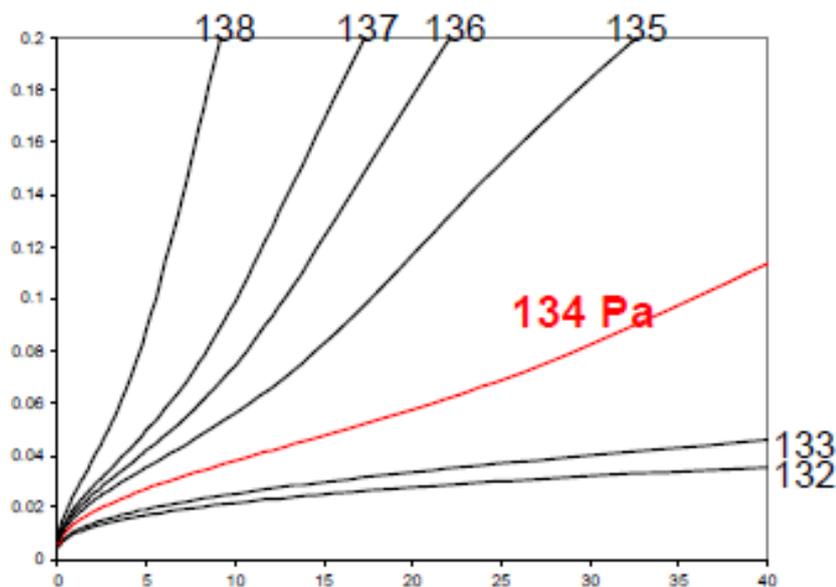


Figura 7.8: Ensaio para medida do limite de escoamento pela técnica de relaxamento

O ensaio de recuperação de fluência mede a deformação lenta de um material sob tensão constante. Efetivamente, o teste registra os dados a partir do momento em que a tensão é

aplicada e fornece uma medida dos componentes elásticos, viscoelásticos e viscosos do material. Uma gama de tensões aplicadas produz as curvas de resposta que demonstram a transição dos componentes elásticos para viscoelásticos e, finalmente, se for aplicada uma tensão suficientemente grande, os componentes viscosos se apresentarão. A recuperação do material também pode ser medida, como ilustrado na Figura 7.9., que mostra o estado de deformação do material e como o material recupera ao longo do tempo depois de ter sofrido uma determinada tensão (Neepa, 2014).

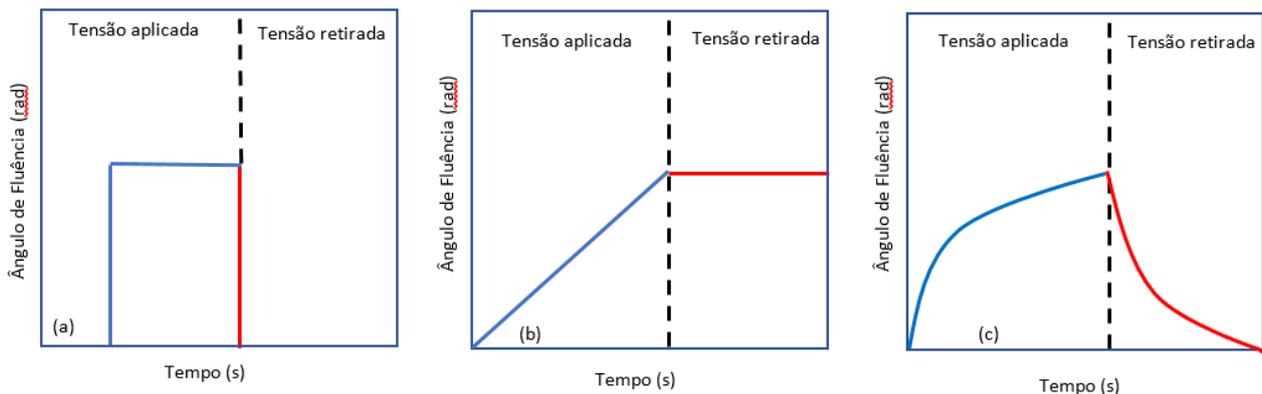


Figura 7.9: Curvas de resposta mostrando a fluência (linha azul) e a recuperação do material (linha vermelha). O gráfico (A) mostra que o material tem componentes puramente elásticos; (B) ilustra que o material tem componentes viscosos; e (C) apresenta o material como tendo propriedades viscoelásticas.

A Figura 7.9 ilustra típicas curvas de resposta. A tensões abaixo da tensão de deformação, o fluido se comporta como um sólido elástico, apresentando recuperação instantânea após a remoção da tensão (Figura 7.9a). A tensões acima da tensão de deformação, é possível romper completamente a estrutura do material, removendo todas as propriedades elásticas do fluido. Isto resulta num fluxo puramente viscoso sem recuperação após a remoção da tensão (Figura 7.9b). Quando o material possui componentes elásticos e viscosos, é conhecido como fluido viscoelástico, no qual ocorre recuperação ao longo do tempo (Figura 7.9c).

O método vane é comumente usado em muitos estudos recentes de tensão de deformação, devido à mínima degradação do material durante a imersão do rotor e ao reduzido deslizamento de parede (Nguyen e Boger , 1992, Liddel e Boger, 1996, Krulis e Rohm, 2004, Stokes e Telford, 2004, Nehdi e Rahman, 2004, Nguyen *et al.*, 2006).

No teste utilizando incremento da taxa de tensão, uma taxa de cisalhamento constante e muito lenta é aplicada no sistema. A tensão é medida em função do tempo, acompanhando o aumento da tensão introduzida na amostra. No ponto crítico (limite de escoamento), a tensão aplicada supera as forças atuantes entre as partículas e o líquido fluído. O limite de escoamento é medido então como o valor de tensão máxima no gráfico do perfil tensão-tempo (Figura 7.10).

Os valores encontrados pelas duas técnicas representam o valor o limite de escoamento estático, quando o líquido começa a fluir. Ambas as técnicas apresentam resultados confiáveis como será demonstrado nesse trabalho. São rápidas, simples e adequadas para a maioria dos tipos de suspensões cerâmicas.

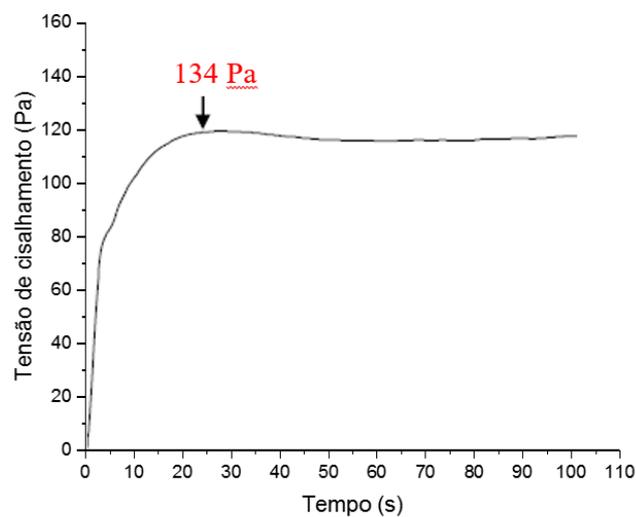


Figura 7.10: Ensaio para medida do limite de escoamento pela técnica de incremento de tensão

7.3. MATERIAIS E MÉTODOS

7.3.1. CURVAS DE FLUXO

O reômetro Bohlin C-VOR (Malvern Instruments Ltd., Reino Unido), Figura 7.11, foi empregado para obter curvas de fluxo reológico para suspensões de ardósia com fração de volume de partícula variável. A Figura 7.12 mostra um diagrama esquemático de funcionamento do reômetro. As Figuras 7.13 e 7.14 mostram os acessórios do equipamento utilizados nas medições.



Figura 7.11: Reômetro Bohlin C-VOR (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).

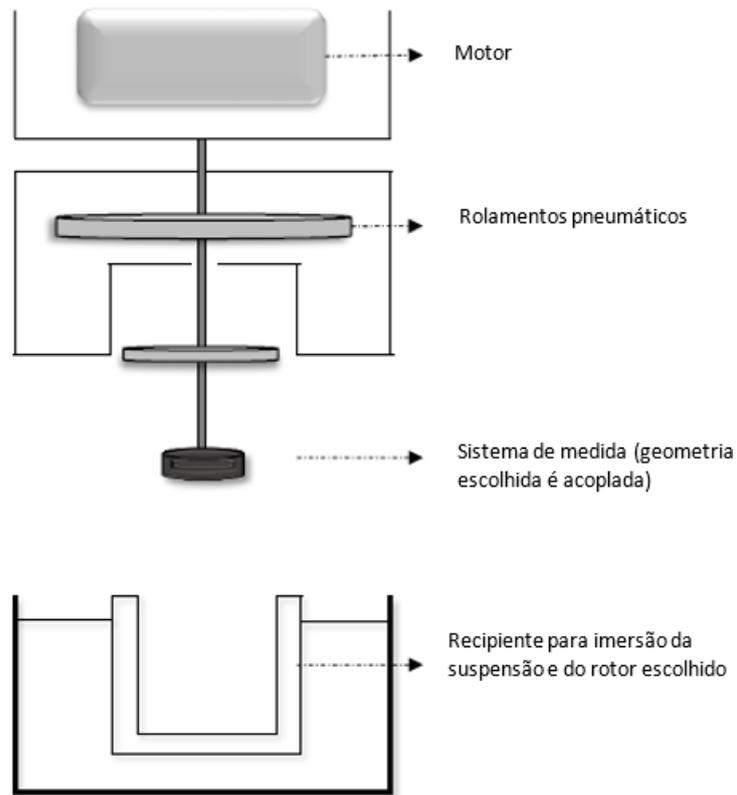


Figura 7.12: Diagrama esquemático do Reômetro Bohlin C-VOR (Neepa, 2014).



Figura 7.13: Acessórios do Reômetro Bohlin C-VOR (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).

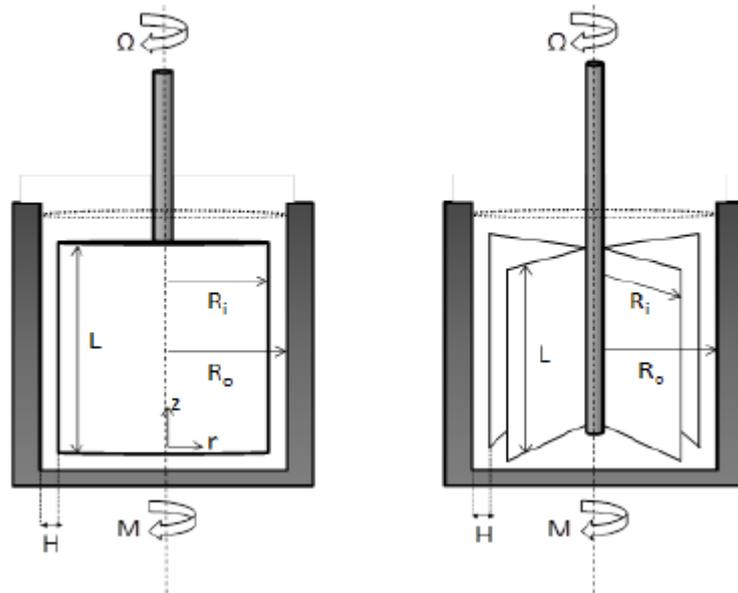


Figura 7.14: Esquema de (A) Geometria de cilindro concêntrico e (B) Geometria vane. Isto ilustra o cilindro externo com um raio interno de R_o , conhecido como o tubo; e o cilindro interno com um raio externo R_i , conhecido como o rotor; o Momento do cilindro interno (M); o deslocamento angular em rotação uniforme (Ω); o tamanho do intervalo (H) e o comprimento do cilindro interno (L). (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).

A metodologia adotada é a chave para determinar uma confiável caracterização reológica de dispersões cerâmicas com elevadas porcentagens de sólidos contendo ardósia, uma vez que o sistema contém partículas não esféricas e existe uma extensão da polidispersidade de tamanho. Faz-se necessário o conhecimento das propriedades das partículas, da fração volumétrica de sólidos e, principalmente, da estabilidade da suspensão.

Os testes de sedimentação realizados (capítulo 6) mostraram a segregação e a sedimentação de partículas devido a polidispersidade das suspensões. Assim, o objetivo foi eliminar os efeitos de segregação para evitar uma caracterização não representativa. Manteve-se a fração de sólidos inicial de cada suspensão e o tempo escolhido para os testes foi aquele no qual a altura de equilíbrio no sistema não mais se estabilizou devido a formação da rede de partículas (ponto gel). Conforme demonstrado no capítulo anterior, os valores para as suspensões com menores porcentagens de sólidos foram menores do que os obtidos para as suspensões concentradas, sendo então padronizado o tempo de 5 minutos de medida.

Adotou-se a geometria de medição com cilindro concêntrico para as suspensões com fração de sólidos de 1% e 5%p/v e com rotor vane para as demais suspensões já que a geometria de cilindro concêntrico é adequada para suspensões de baixa viscosidade, isto é, suspensões de fração volumétrica baixa. A geometria vane é mais adequada para suspensões de alta viscosidade, ou seja, suspensões de fração de volume elevado.

Para medições o volume de material necessário foi de aproximadamente 2mL até 10mL. As suspensões utilizadas seguiram a metodologia de preparação descrita no capítulo 4 e a temperatura foi mantida a 20°C para todos os experimentos aqui relatados.

7.3.2. MEDIDAS DO LIMITE DE ESCOAMENTO (“YIELD STRESS”)

7.3.2.1. Método torque-tempo

Utilizou-se um viscosímetro Brookfield DV-II Pro (Figura 7.15) para medir a tensão de deformação das suspensões de ardósia em função da fração de volume. O Brookfield mede a resposta torque-tempo, onde a taxa de rotação é constante e produz um pico distinto após a região de deformação elástica.



Figura 7.15: Viscosímetro Brookfield DV-II Pro (Institute of Particle Science and Engineering, Leeds University, 2014).

7.3.2.2. MÉTODO DE FLUÊNCIA

Para os testes realizados foram necessários aproximadamente 40mL de material para a medição da tensão de deformação. Os ensaios de fluência foram realizados em incrementos de 10Pa; outros testes foram realizados para maior precisão com incrementos de 1Pa, até a amostra se deformar. Os ensaios de fluência foram realizados durante 30s com dados recolhidos a uma taxa de 1 ponto por segundo. Para endossar ainda mais a determinação de rendimento deste ensaio, foi implementado um método de recuperação de fluência. Os testes de recuperação de fluência envolveram a remoção da tensão após 60s. O comportamento de recuperação da amostra foi registrado por mais 30s.

7.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.4.1. CURVAS DE FLUXO

Ardósia Pura

Os dados da curva de fluxo para a amostra de ardósia pura em função da fração de sólidos encontram-se na Figura 7.16.

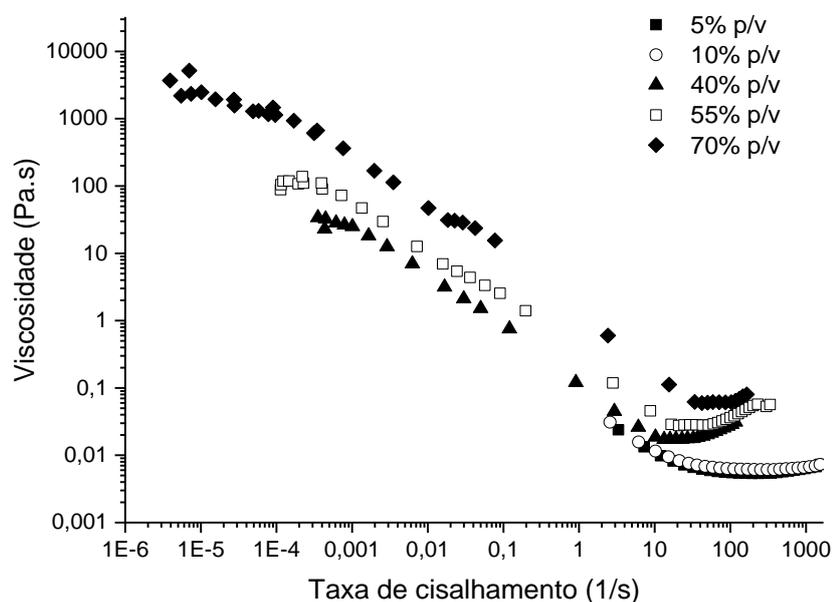


Figura 7.16: Comportamento de fluxo das suspensões de ardósia pura em função da fração de sólidos.

Observa-se a partir dos dados que as suspensões são fluidos que apresentam comportamento pseudoplástico, com uma grande redução na viscosidade em função da taxa de cisalhamento. À medida que a fração de volume é aumentada, a viscosidade a baixas taxas de cisalhamento aumenta, como esperado.

A região de baixo cisalhamento dos dados da Figura 7.16 sugere, devido a uniformidade das curvas, a não influência do efeito de deslizamento na parede, sem a presença de ruídos devido ao uso da geometria vane para medidas das viscosidades.

Ácido Cítrico

As Figuras 7.17 e 7.18 mostram os resultados para as suspensões com ácido cítrico e ardósia. Na Figura 7.17 foi mantida constante a porcentagem de sólidos (40%p/v) e na Figura 7.18 a porcentagem de ácido cítrico (0,5%).

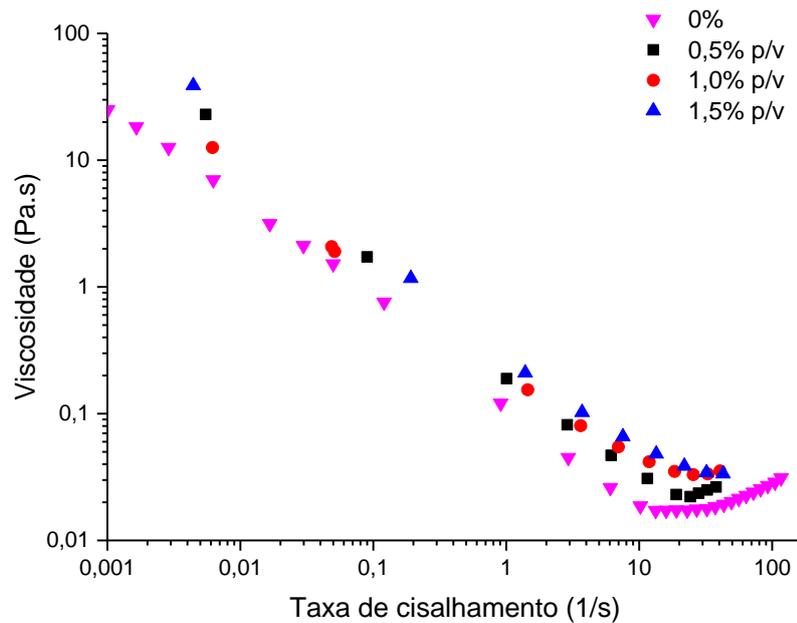


Figura 7.17: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões de ardósia contendo 40%p/v em função da porcentagem de ácido cítrico.

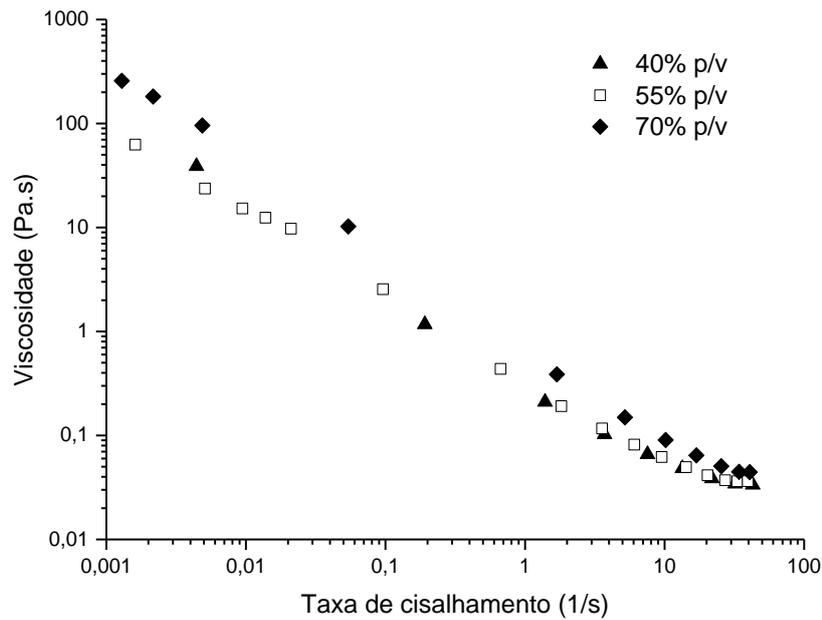


Figura 7.18: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões de ardósia contendo 0,5% p/v de ácido cítrico.

A partir da Figura 7.17 nota-se a alteração do meio com adição do ácido cítrico afeta o comportamento reológico das suspensões em frações equivalentes de volume dos sólidos, mantendo o comportamento pseudoplástico inicial. Para todas as porcentagens de ácido cítrico adicionadas ocorreu um aumento da viscosidade das suspensões e esse aumento é proporcional a quantidade de dispersante adicionada. O aumento na viscosidade é devido a formação de aglomerados de partículas devido as interações entre as partículas de ardósia. Conforme discutido no capítulo 4 (análises granulométricas das suspensões), o ácido cítrico atua nas partículas de ardósia promovendo dispersão e aglomeração, sendo essa última mais pronunciada.

A Figura 7.18 mostra o aumento da viscosidade quando a porcentagem de sólidos é aumentada conforme esperado para suspensões cerâmicas.

Poli (acrilato) de amônio

As Figuras 7.19 e 7.20 mostram os resultados para as suspensões com poli(acrilato de amônio) e ardósia. Na Figura 7.19 a porcentagem de poli(acrilato de amônio) (0,5% p/v) foi mantida constante e na Figura 7.20 a porcentagem de sólidos (40% p/v).

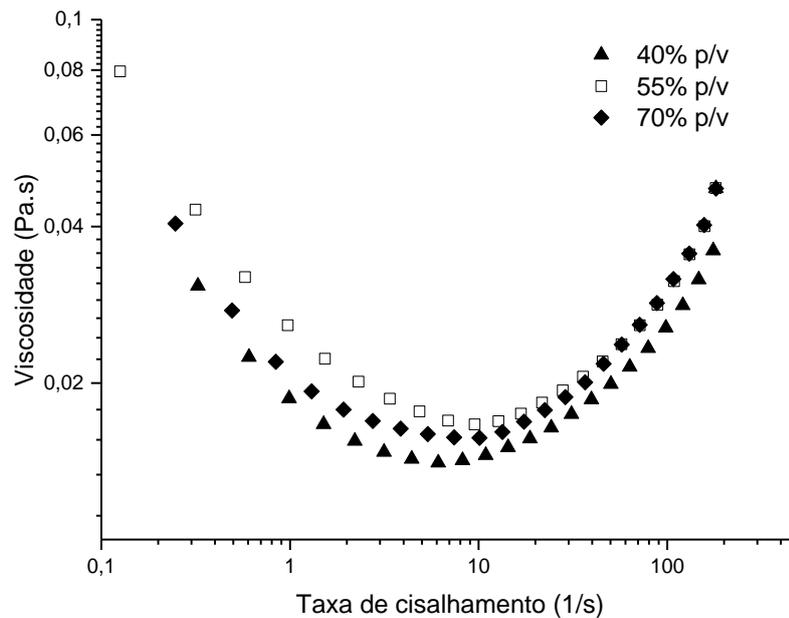


Figura 7.19: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões de ardósia contendo 0,5% p/v de poli(acrilato de amônio).

Conforme verificado a viscosidade diminui em baixas taxas de cisalhamento e após atingir um mínimo, aumenta. Acredita-se que o aumento da viscosidade se deve ao efeito “bridging effect”. As cadeias de médio e alto peso molecular se ligam as partículas constituindo pontes poliméricas que provocam a aproximação das mesmas levando a floculação.

Nos experimentos em questão, na faixa de pH em que foram realizados estes ensaios (entre 8.8 e 9.1), as cadeias poliméricas apresentam uma conformação estendida, com grupos dissociados, o que torna possível a sua ligação a várias partículas levando a formação de pontes. Sugere-se aqui que a utilização de valores de pH mais ácidos poderia levar a maior adsorção das cadeias poliméricas nas partículas e possivelmente melhor defloculação com diminuição da viscosidade. Alguns autores verificaram o mesmo efeito em suspensões coloidais cerâmica e

suspensões de alumina (Leong, *et al.*, 1995; Ortega, *et al.*, 1997). É importante ressaltar que os aumentos provocados na viscosidade das suspensões são pouco consideráveis quando se compara as suspensões com ardósia pura ou outros dispersantes.

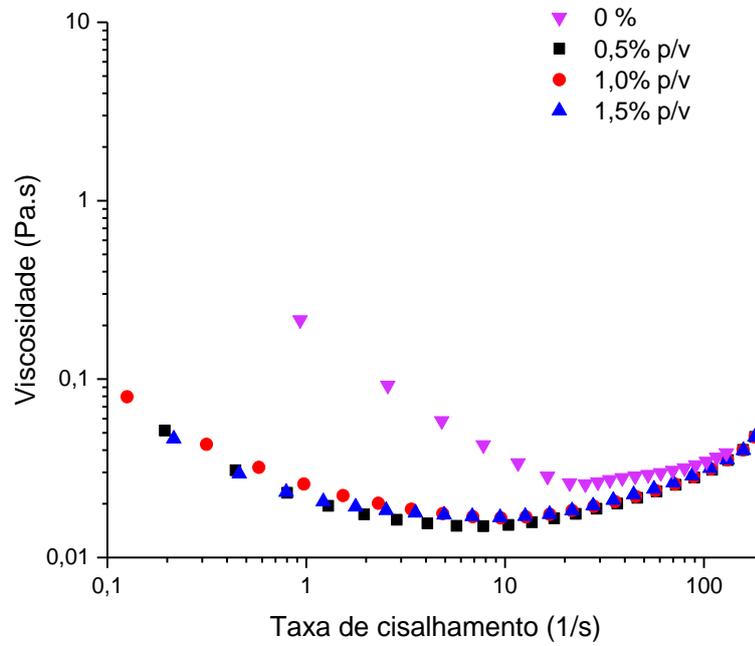


Figura 7.20: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões de ardósia contendo 40% p/v em função da porcentagem de poli(acrilato de amônio).

Observa-se que o aumento na porcentagem de dispersante praticamente não afeta a viscosidade das suspensões de ardósia, mas diminui os valores de viscosidade em relação a ardósia pura sugerindo uma melhora na defloculação com adição de poli(acrilato).

Em geral as viscosidades das amostras com poli(acrilato de amônio) são mais baixas que as de ácido cítrico na mesma fração volumétrica de sólidos. Uma explicação para estas diferenças de viscosidade pode estar nas cargas superficiais das partículas e a estabilidade coloidal global. Em sistemas aquosos, sabe-se que a carga superficial depende do pH, conforme discutido no Capítulo 4. As amostras de poli(acrilato de amônio) aqui apresentadas apresentam valores gerais de potencial zeta mais negativos do que as suspensões contendo ácido cítrico, e poderíamos considerar que estão coloidalmente mais estáveis.

Outra explicação poderia ser que os flocos formados nas suspensões contendo poli(acrilato) comportaram-se como partículas individuais, aprisionando menor quantidade de água do que os flocos formados pelo ácido cítrico em suspensão, levando a menores valores de viscosidade.

Um aumento na concentração de eletrólitos em suspensão é responsável pela depleção da barreira do potencial eletrostático, criando uma rede de partículas dominada por forças atrativas levando ao aumento da viscosidade da suspensão. Os resultados são consistentes com os estudos de sedimentação indicando uma sedimentação reduzida devido à criação da rede de partículas pelos agregados.

Poli(metacrilato de sódio) - PMANa e poli(cloreto de dialildimetilamônio) - PDADMACDMAC

As Figuras 7.21 e 7.22 mostram os resultados para as suspensões com poli(metacrilato de sódio) - PMANa e poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC e ardósia. Na Figura 7.21 as porcentagens foram de 0,5%p/v de PMANa/ 0,2% de PDADMAC e na Figura 7.22 de 1,0%p/v de PMANa/ 0,4% de PDADMAC.

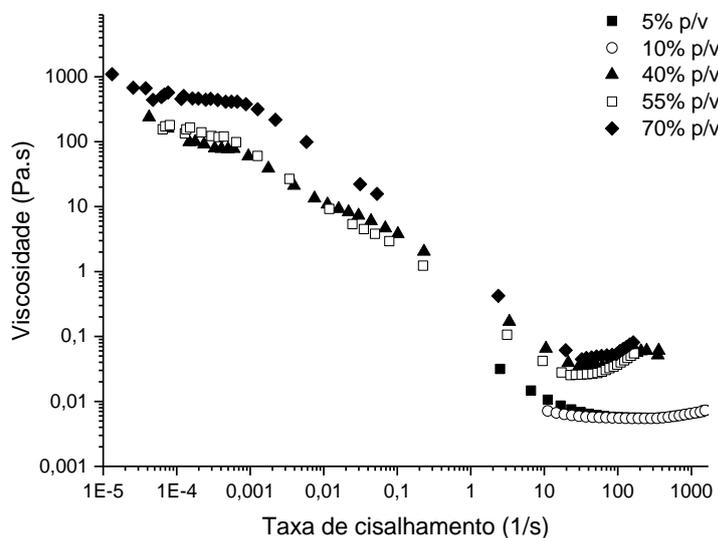


Figura 7.21: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões de ardósia contendo 0,5%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,2%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC.

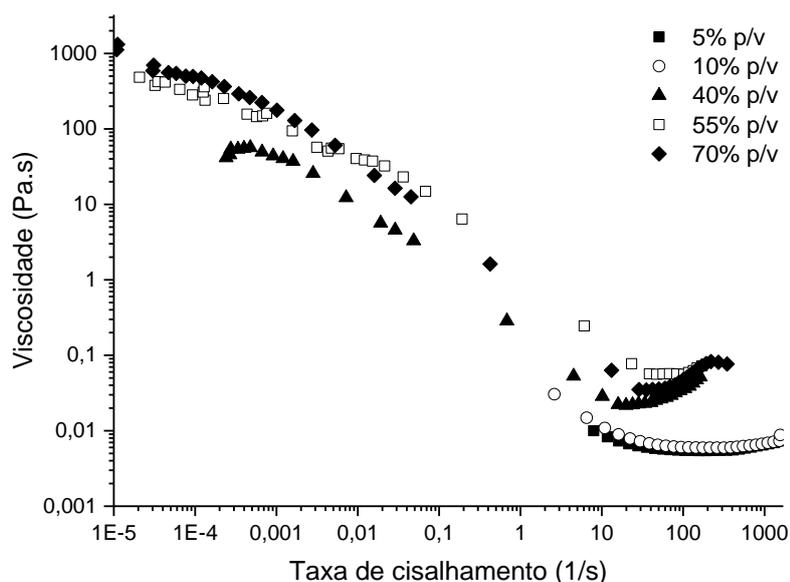


Figura 7.22: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões de ardósia contendo 1,0%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,4%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC.

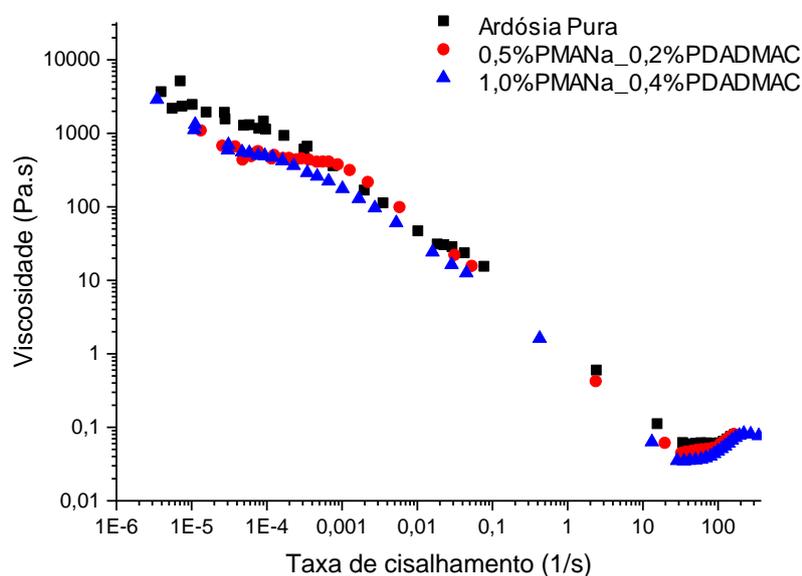


Figura 7.23: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões de ardósia contendo 0% de dispersantes, 0,5%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,2%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC, 1,0%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,4%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC.

As Figuras 7.21, 7.22 e 7.23 mostram a redução da viscosidade em função do aumento da taxa de cisalhamento aplicado às suspensões representando o comportamento característico já observado, o pseudoplástico. Novamente aqui, a variação nas porcentagens de dispersantes mostrou pouco efeito na viscosidade.

Os valores de viscosidade encontrado para os dispersantes PMANa e PDADMAC foram os mais elevados mostrando que a tentativa de adição de um polieletrólito catiônico e um aniônico não foram eficientes na dispersão das partículas de ardósia, resultados comprovados pelos testes de tamanho de partículas obtidos no capítulo 5.

A dissociação dos polieletrólitos e as diferentes formas de interação com a superfície da ardósia possibilitou a formação de aglomerados e conseqüentemente o aumento da viscosidade.

Para avaliar melhor a influência dos polieletrólitos na dispersão das suspensões foram feitas análises separadamente apenas com o PMANa e com o PDADMAC mostradas nas Figuras 7.24 e 7.25.

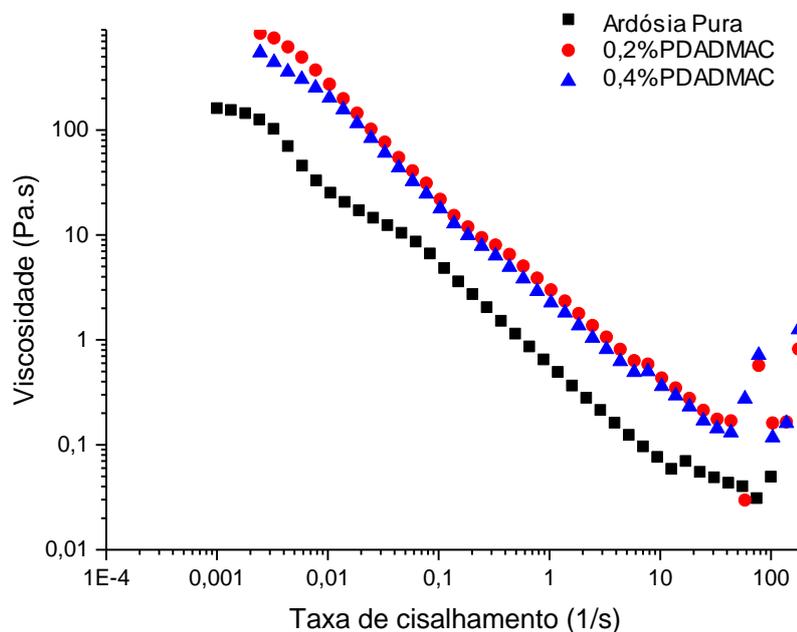


Figura 7.24: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões de ardósia contendo 55%p/v de sólidos variando as porcentagens de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC.

Na Figura 7.24 fica claro o aumento da viscosidade provocado pelo acréscimo do eletrólito catiônico indicando a formação de agregados de partículas e valores de viscosidade reduzidos obtidos para suspensões com apenas PMANa.

A formação dos agregados tem uma forte dependência da estrutura do eletrólito. Os polieletrólitos catiônicos, de carga superficial positiva, se ligam fortemente aos grupos silanol (-OH) das partículas de ardósia levando a formação de flocos densos e sem a formação de cadeias estendidas aumentando a viscosidade e formando sedimentos menos compressíveis como será demonstrado no próximo tópico. Nos polieletrólitos aniônicos, as cargas iguais permitem uma conformação estendida das cadeias levando a formação de flocos menos densos e mais abertos com maior deslizamento dos sistemas de partículas na suspensão diminuindo a viscosidade.

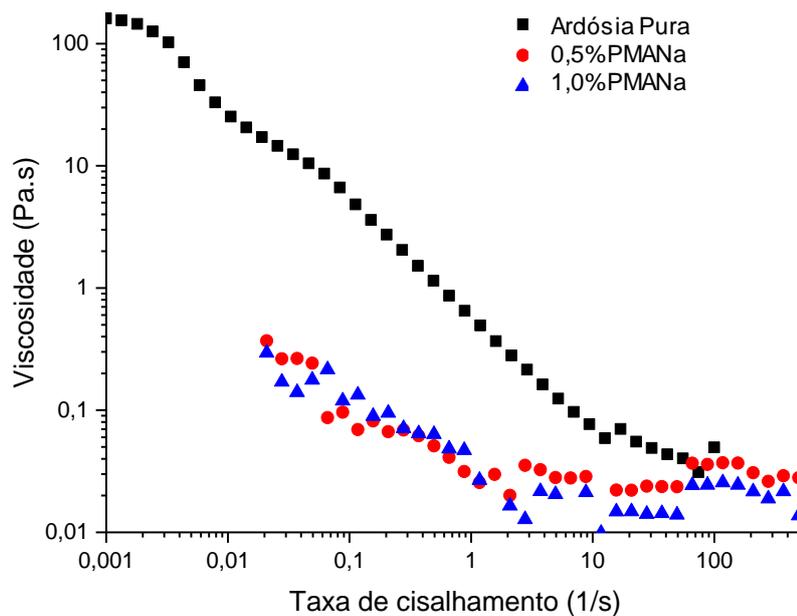


Figura 7.25: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para suspensões de ardósia contendo 55%p/v de sólidos variando as porcentagens de poli(metacrilato de sódio) - PMANa.

7.4.2. MEDIDAS DE LIMITE DE ESCOAMENTO (“YIELD STRESS”)

O limite de escoamento é de grande interesse para definir a força de ligação entre as partículas aglomeradas em uma suspensão cerâmica.

7.4.2.1. Método do Torque-Tempo

O viscosímetro Brookfield utilizado para esse teste é acoplado ao *software* Brookfield Rheocalc que faz a leitura dos valores de torque exigidos para produzir a deformação e os transforma em valores de limite de escoamento.

A Figura 7.26 mostra a relação entre o limite de escoamento (MPa) e a fração volumétrica das suspensões estudadas.

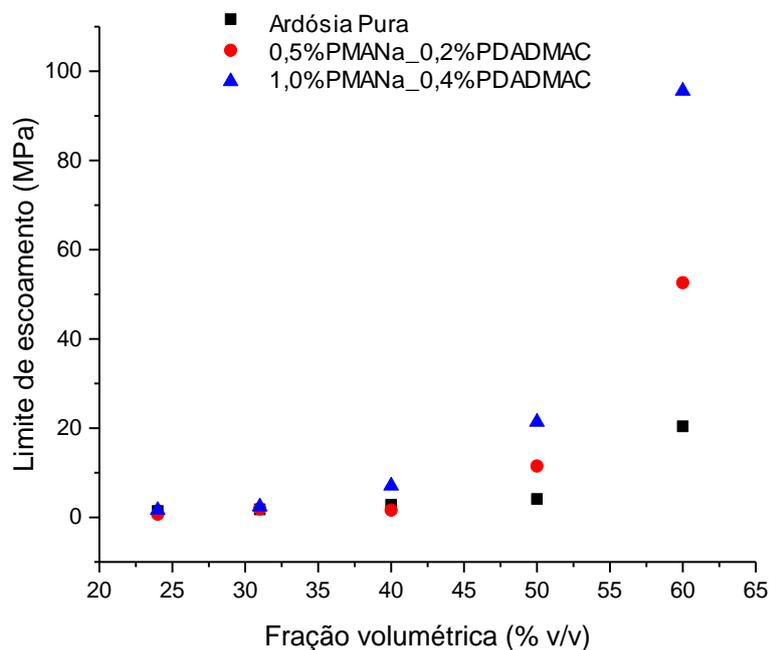


Figura 7.26: Relação entre o limite de escoamento e a variação da fração volumétrica.

A partir da Figura 7.26 observa-se uma proporcionalidade entre a fração volumétrica e o limite de escoamento. À medida que aumenta a fração volumétrica o limite de escoamento da suspensão também aumenta. Como o limite de escoamento corresponde à tensão essencial para a transição do material do seu estado elástico para o seu estado plástico, para frações volumétricas maiores, a tensão necessária para a deformação completa do material é muito maior do que a necessária quando se considera uma fração de baixo volume.

Isto essencialmente pode ser explicado pelas interações partícula-partícula dentro de cada suspensão. Em frações de volume elevado, o teor de partículas dentro da suspensão é maior, o que faz com que as forças entre partículas sejam mais fortes do que as das suspensões com

frações de volume mais baixas. Portanto, a tensão necessária para romper as ligações é maior para suspensões com alto teor de partículas.

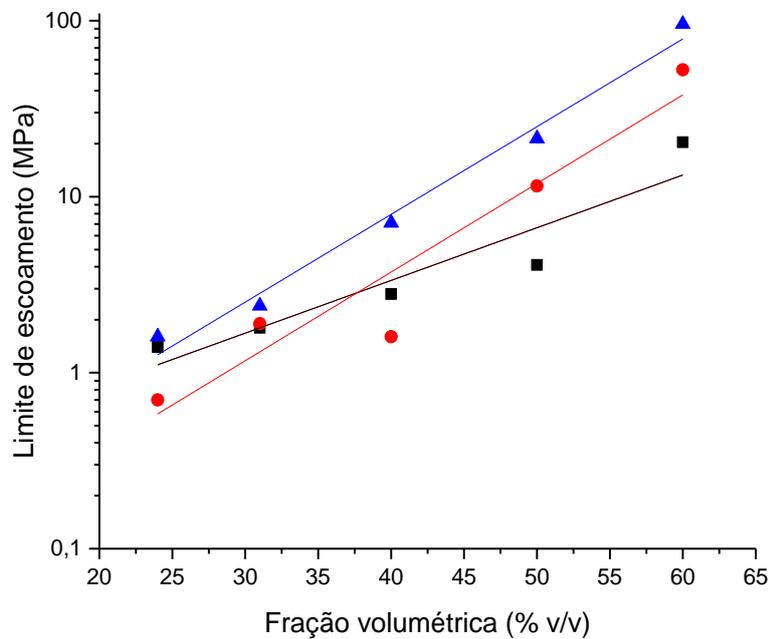


Figura 7.27: Linearização das curvas de limite de escoamento em função da fração volumétrica.

As duas suspensões contendo os dispersantes poli(metacrilato de sódio) - PMANa e poli(cloroeto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC apresentam o mesmo comportamento, o que pode ser percebido nas retas traçadas com inclinações semelhantes (respectivamente 0,049 e 0,050) indicando a dependência do limite de escoamento com a porcentagem de sólidos.

Para a suspensão com ardósia pura verifica-se um desvio da linearidade em altas concentrações, sugerindo que as partículas isoladas não formam uma rede suficientemente forte para produzir uma rede como as produzidas pelas suspensões contendo dispersantes PMANa e PDADMAC. Esse resultado é corroborado pelos valores de alturas de sedimentos de equilíbrio e taxas de sedimentação obtidos.

7.4.2.2. Fluência / Método de recuperação por fluência

As Figuras 7.28 e 7.29 ilustram o ângulo de fluência em função do tempo, com o aumento de tensão aplicada (Pa) para dispersões de ardósia pura com concentração de sólidos de 50%v/v. Todas as suspensões estudadas apresentaram comportamento semelhante.

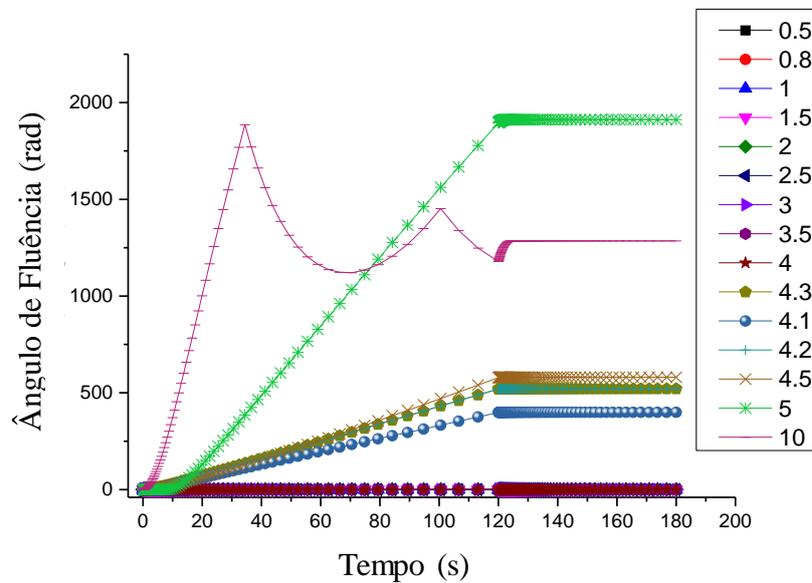


Figura 7.28: Gráfico de fluência ilustrando o ângulo de fluência em função do tempo para a suspensão de ardósia pura com 50% v/v de sólidos. A legenda representa os valores de tensão aplicada em Pascal (Pa).

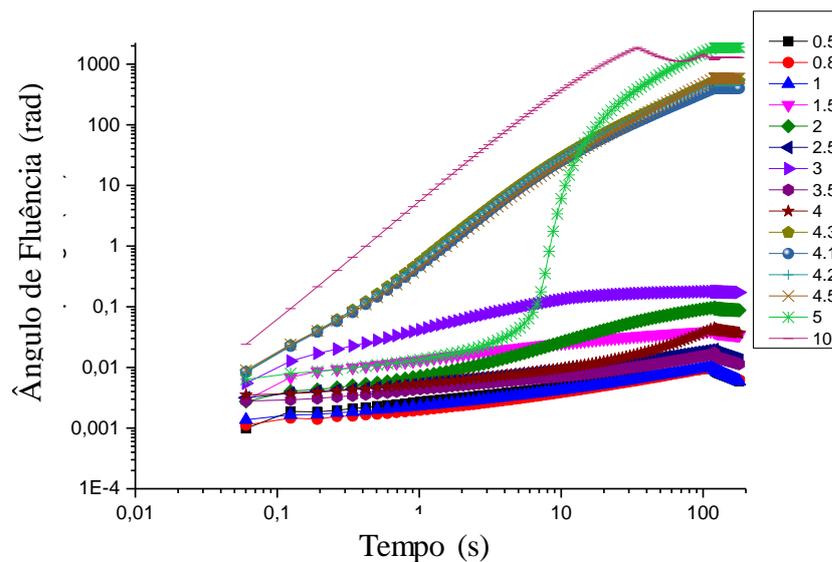


Figura 7.29: Gráfico de fluência (escala logarítmica) ilustrando o ângulo de fluência em função do tempo para a suspensão de ardósia pura com 50% v/v de sólidos. A legenda representa os valores de tensão aplicada em Pascal (Pa).

O método de recuperação de fluência foi empregado para comparar o comportamento da suspensão quando diferentes tensões foram aplicadas e ainda consolidar o limite de escoamento aproximado usando as curvas de fluxo de fluência.

A Figura 7.28 mostra que para menores valores de tensões aplicadas os sistemas são dominados por propriedades elásticas e, portanto, comportam-se como um sólido elástico. Um ligeiro aumento no ângulo de fluência, seguido por um patamar, é indicativo deste comportamento. Com alta tensão aplicada o ângulo de fluência aumenta proporcionalmente com o tempo, a uma taxa constante. À medida que o ângulo de fluência aumenta proporcionalmente com o tempo, isto indica que o sistema é dominado por propriedades viscosas, dando início ao fluxo e assim produzindo propriedades de tensão. Os valores de limite de escoamento obtidos para cada suspensão de ardósia pura encontram-se na Figura 7.31.

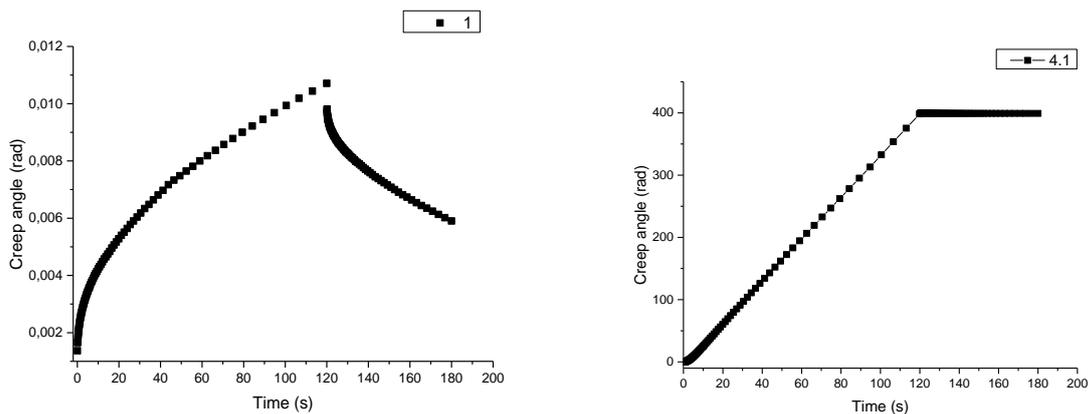


Figura 7.30: Método de recuperação de fluência aplicado as partículas de ardósia pura.

A Figura 7.30 mostra a aplicação do método de recuperação de fluência aplicado as partículas de ardósia pura (a) 1Pa, (b) 4,1Pa

Para dispersões de ardósia pura a Figura 7.28 mostra que os valores de tensão estão próximos entre 0,5-4,1Pa, ou seja, para 1Pa (Figura 7.30-a) o fluxo de recuperação de fluência ilustra propriedades elásticas, maior velocidade de reorganização da estrutura após a retirada da tensão aplicada. Após 4,1Pa (Figura 7.30-b), observa-se um fluxo com propriedades viscosas.

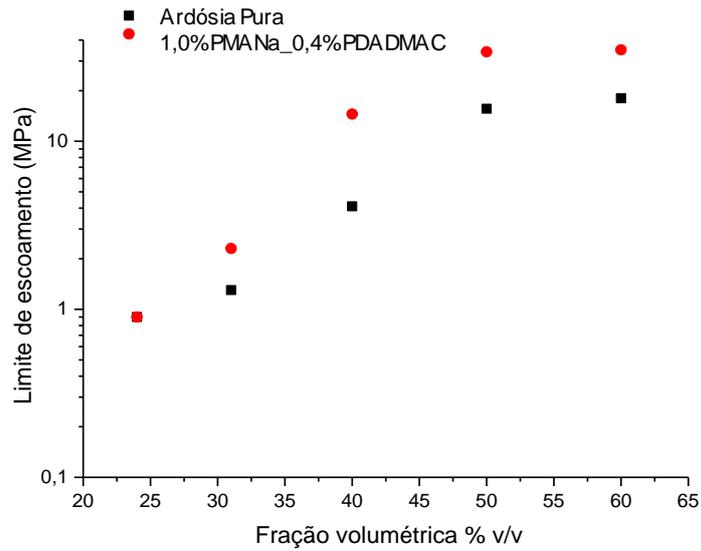


Figura 7.31: Limite de escoamento em função da fração volumétrica das suspensões de ardósia pura e ardósia contendo os dispersantes PMANa e PDADMAC

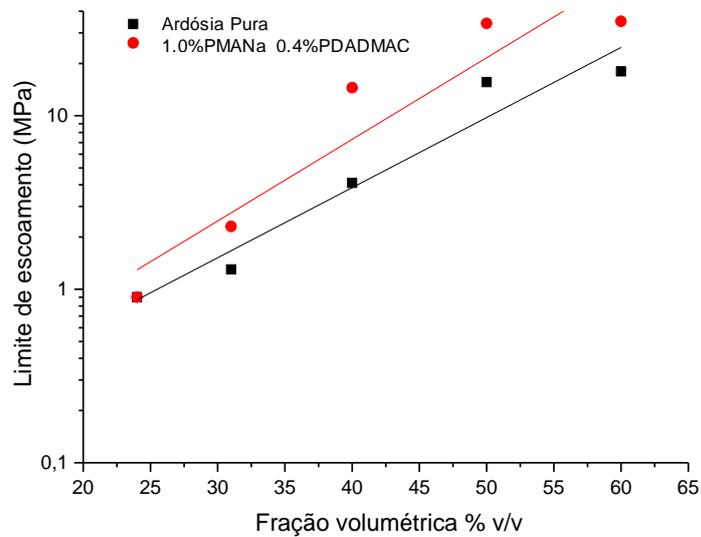


Figura 7.32: Linearização das curvas de escoamento em função da fração volumétrica das suspensões de ardósia pura e ardósia contendo os dispersantes PMANa e PDADMAC. As inclinações foram, para ardósia pura 0,040 e para ardósia contendo dispersantes 0,047, respectivamente.

A Figura 7.32 mostra que os valores de limite de escoamento são governados pelo número e força das interações entre partículas, uma vez que os valores aumentam quando o volume de sólidos aumenta.

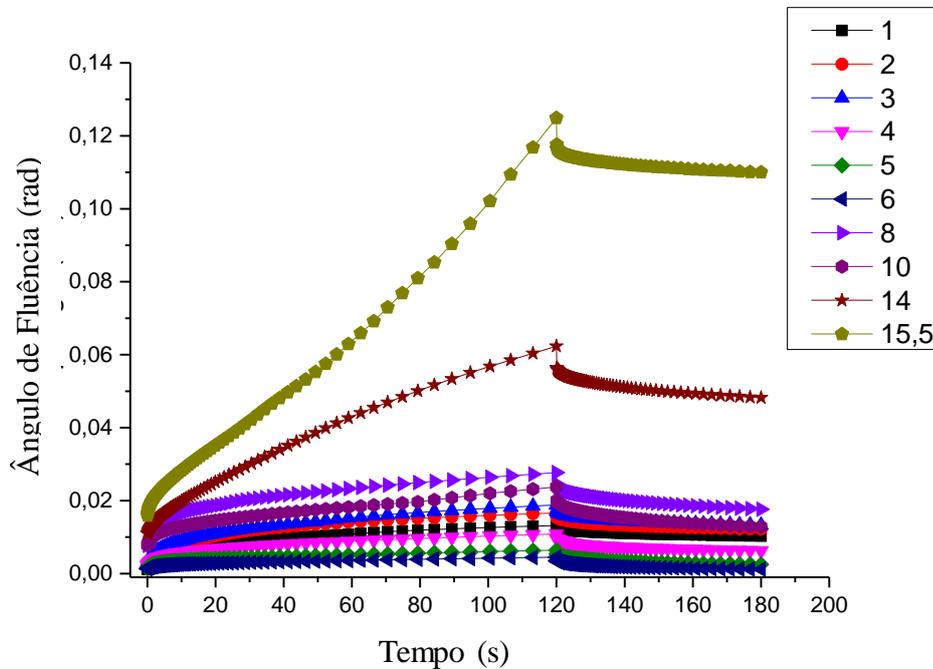


Figura 7.33: Gráfico de fluência ilustrando o ângulo de fluência em função do tempo para a suspensão de ardósia com 50% v/v de sólidos e 1,0% de PMANa_0,4% de PDADMAC. A legenda representa os valores de tensão aplicada em Pascal (Pa).

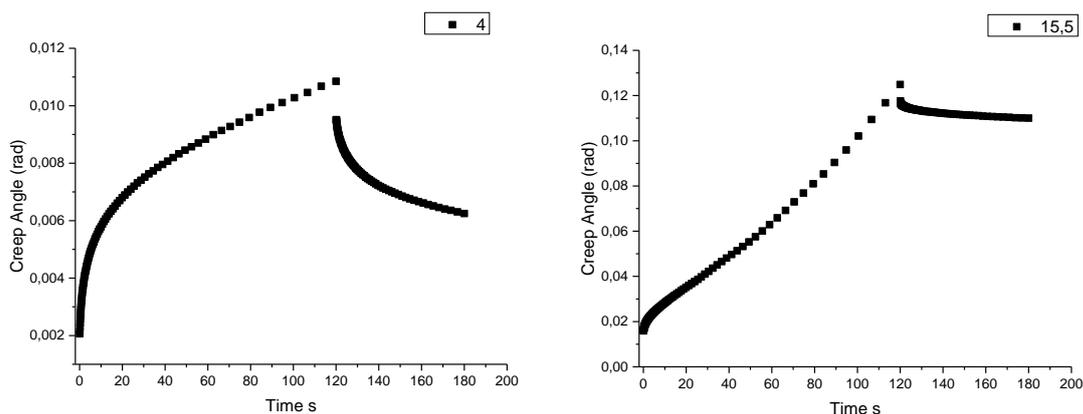


Figura 7.34: Método de recuperação de fluência aplicado às partículas de ardósia com 1,0% de PMANa_0,4% de PDADMAC .

A Figura 7.33 mostra os resultados obtidos para a suspensão contendo os dispersantes PMANa e PDADMAC. O comportamento é semelhante ao gráfico obtido para ardósia pura (Figura

7.28), porém, os valores de tensão exigidos foram maiores. O aumento dos valores de tensão sugere que a interação entre as partículas e/ou partículas/dispersantes foram mais intensas que as partículas de ardósia pura. Esse fato é corroborado pelos valores maiores de viscosidade obtidos para essas suspensões além dos valores de tamanhos de partículas mostrados e discutidos no capítulo 5. Os valores de limite de escoamento obtidos para cada suspensão de ardósia com PMANa e PDADMAC encontram-se na Figura 7.31 juntamente com os valores obtidos para a ardósia pura.

A Figura 7.34 mostra a aplicação do método de recuperação de fluência e torque aplicado as partículas de ardósia com dispersantes PMANa e PDADMAC (a) 4Pa, (b) 15,5Pa

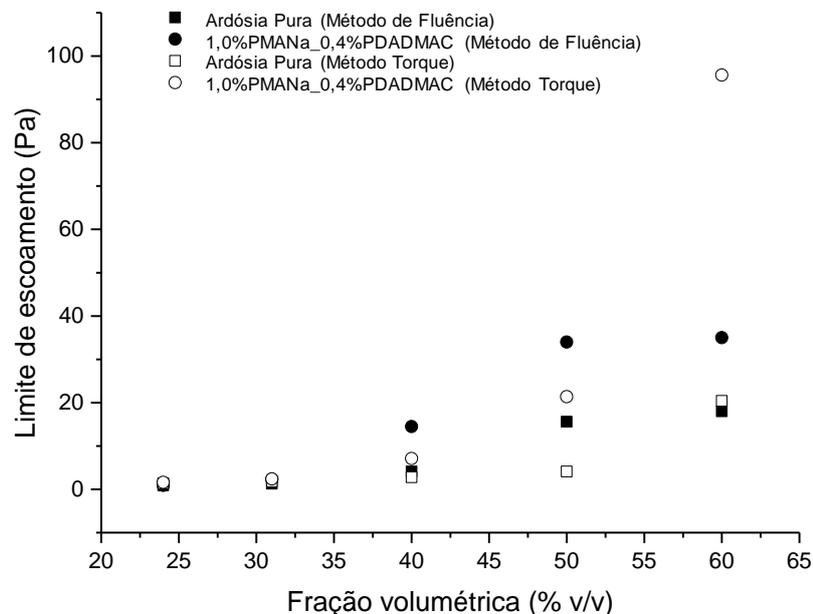


Figura 7.35: Valores obtidos para o limite de escoamento pelas técnicas de torque e fluência para as suspensões contendo ardósia pura e ardósia com dispersante.

Na Figura 7.35 observa-se que os valores são próximos apesar de serem duas técnicas distintas. O gráfico mostra a influência da porcentagem de sólidos nos valores de limite de escoamento e, portanto, que a quantidade de partículas nos sistemas aumentará os pontos de contato entre as mesmas levando a maior dificuldade para fluir.

Com base no cálculo da altura da interface (capítulo 6), pode-se supor que as partículas de ardósia pura sedimentam em um leito menos empacotado, onde as partículas estão mais afastadas umas das outras resultando em interações mais fracas entre as partículas. No caso das suspensões com PMANa e PDADMAC, as alturas da interface são menores, indicando sedimentos mais compactos onde há contato mais forte e maior entre as partículas. Esses resultados corroboram os valores encontrados na Figura 7.31.

7.4.2.3. Avaliação do comportamento sob aplicação de tensão compressiva

Ardósia Pura

As medições de tensão de compressão foram realizadas com o LumiSizer que permite avaliar o comportamento dos sedimentos formados sob aplicação de forças de compressão. A força centrífuga é aumentada e as mudanças na altura do sedimento são avaliadas em função do tempo. A Figura 7.36 mostra o comportamento das amostras de ardósia pura quando se variou a força centrífuga aplicando rotações de 500rpm até 4000rpm.

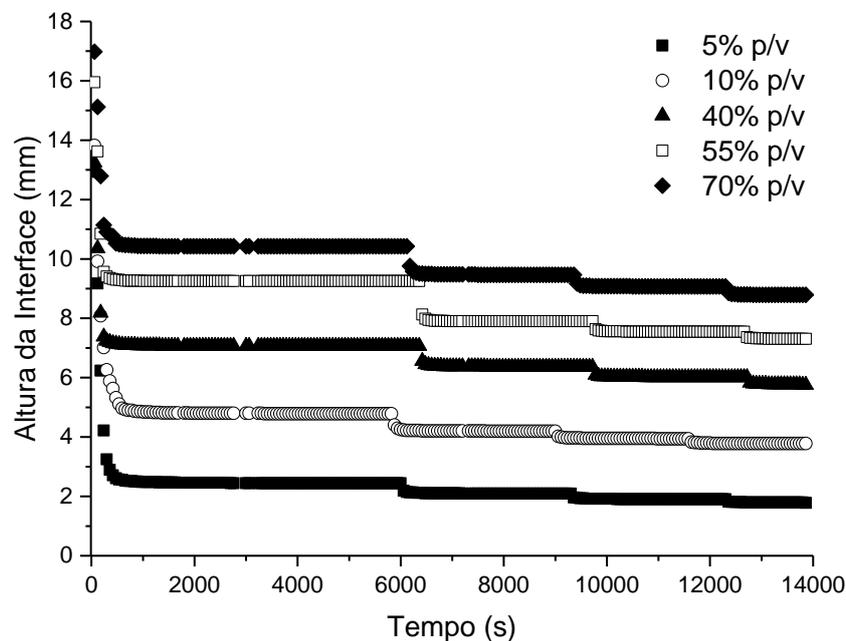


Figura 7.36: Curvas de sedimentação das partículas para amostras de ardósia pura em diferentes concentrações de sólidos.

A Figura 7.36 ilustra a compressão progressiva com o aumento da força centrífuga aplicada as suspensões de ardósia. Para todas as porcentagens de sólidos percebe-se que os agregados sedimentados são volumosos e abertos, uma vez que a força progressiva aplicada, permite a exclusão de líquido e a diminuição da altura de equilíbrio da interface (Figura 7.37).

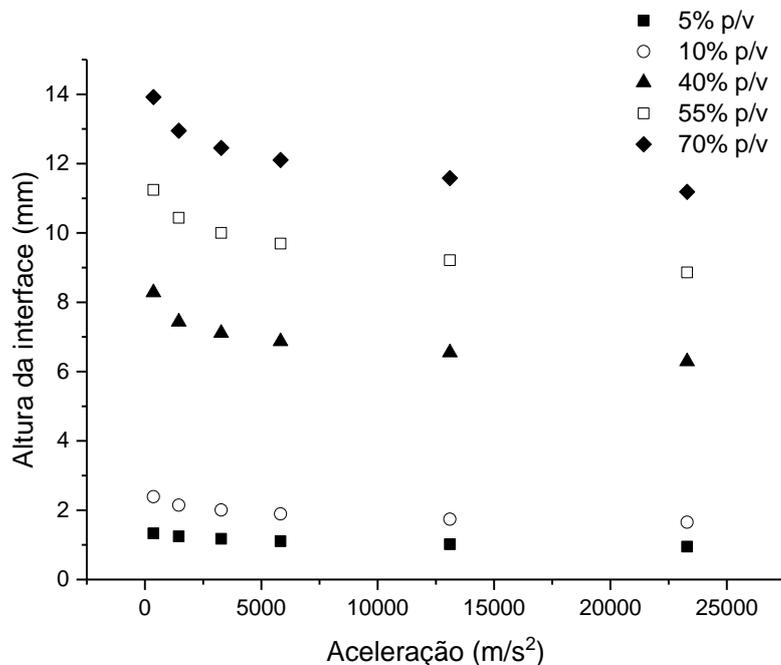


Figura 7.37: Altura de equilíbrio da interface do sedimento de ardósia em função da aceleração.

A Figura 7.37 ilustra que a altura de equilíbrio diminui rapidamente com força centrífuga baixa aplicada, até que um platô é alcançado em alta aceleração. Para as suspensões com menores porcentagens de sólidos a altura da interface varia pouco indicando menor formação de aglomerados e sedimentos mais compactos e fechados. Acima de 10%p/v observa-se a diminuição da altura do leito sugerindo a presença de aglomerados e, portanto, maior capacidade de compressão.

Poli(metacrilato de sódio) - PMANa e poli(cloreto de dialildimetilamônio) - PDADMACDMAC

As Figura 7.38 e 7.39 mostram as curvas de sedimentação obtidas para as suspensões contendo 0,5%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,2%p/v de poli(cloreto de

dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC e 1,0%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,4%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC, respectivamente.

Observa-se que o comportamento é semelhante as amostras de ardósia pura (Figura 7.36). O gráfico mostra uma redução gradual da altura da interface com o tempo sendo que nos primeiros 30 minutos ocorre um empacotamento significativo das partículas.

Para as suspensões com maiores porcentagens de sólidos os valores da altura do sedimento são maiores devido à alta porcentagem de sólidos e eliminação de água presente nos aglomerados.

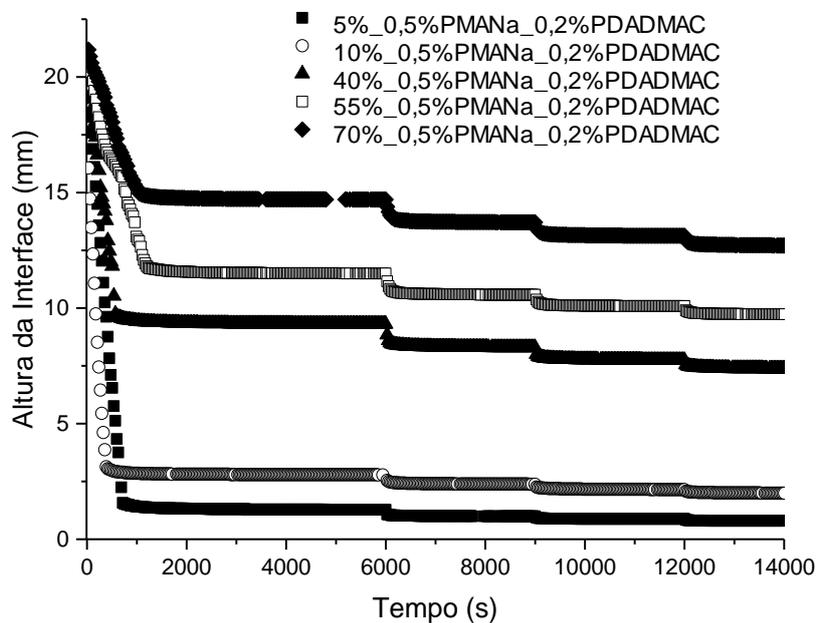


Figura 7.38: Curvas de sedimentação das partículas para amostras de ardósia contendo 0,5%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,2%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC em diferentes concentrações de sólidos.

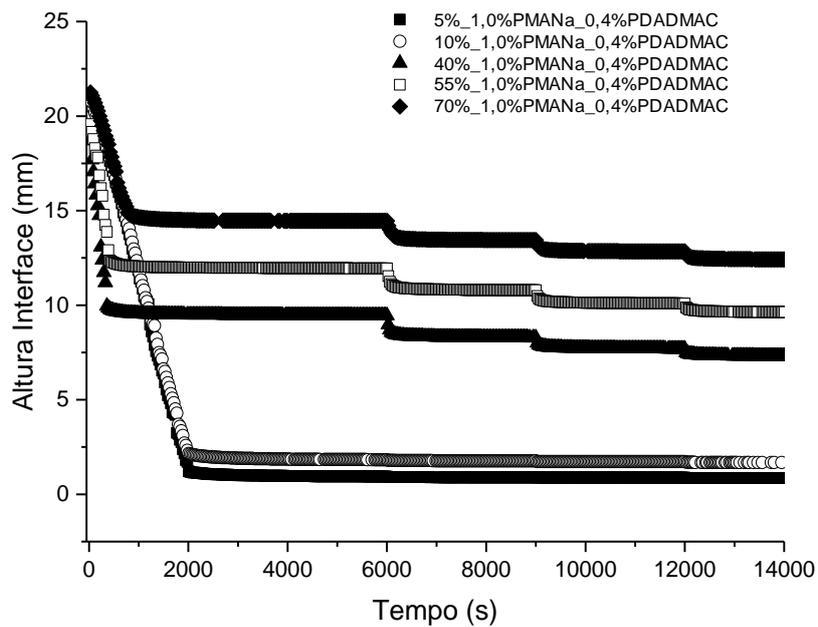


Figura 7.39: Curvas de sedimentação das partículas para amostras de ardósia contendo 1,0%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,4%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC em diferentes concentrações de sólidos.

As Figuras 7.40 até 7.44 ilustram a variação da altura de equilíbrio com a aplicação da força centrífuga para as diferentes suspensões. Em todas nota-se que a altura de equilíbrio diminui rapidamente com força centrífuga aplicada.

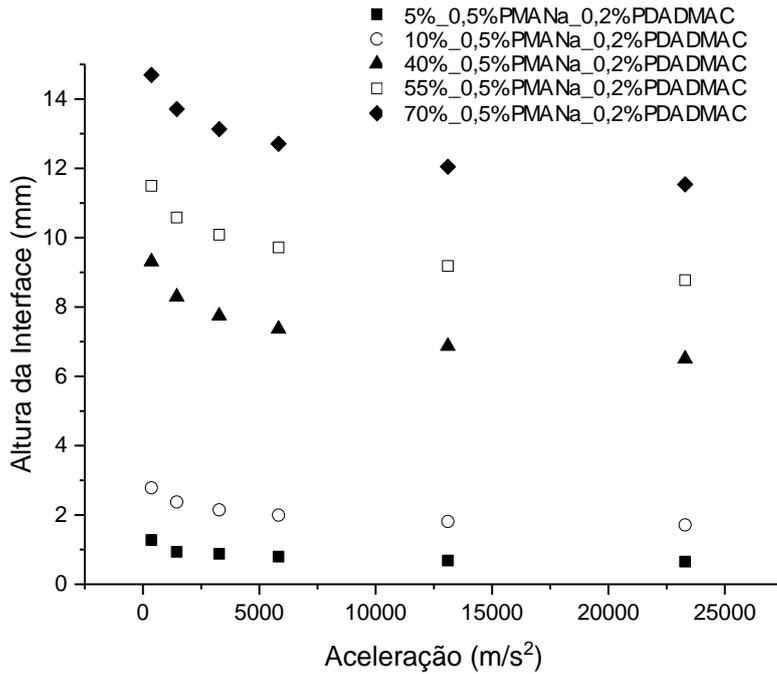


Figura 7.40: Altura de equilíbrio da interface do sedimento de ardósia contendo 0,5%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,2%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC em função da aceleração.

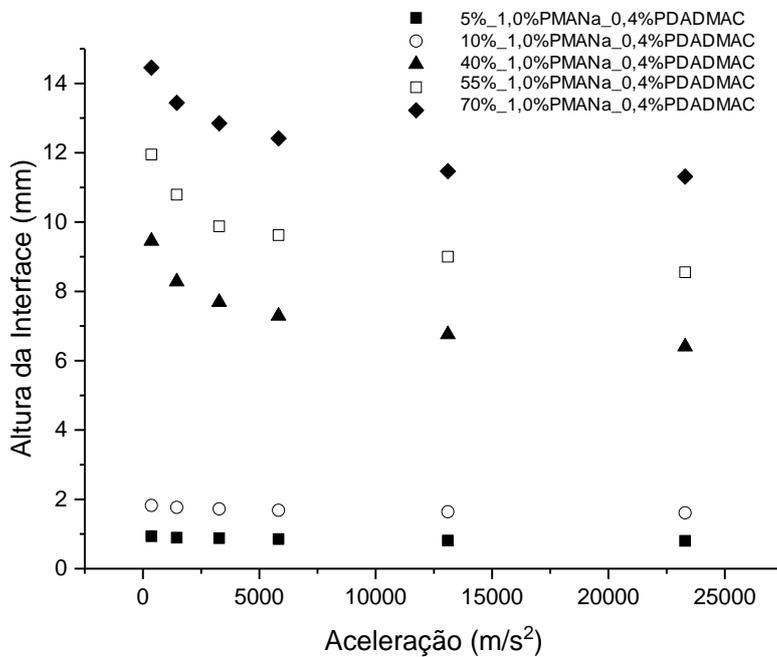


Figura 7.41: Altura de equilíbrio da interface do sedimento de ardósia contendo contendo 1,0%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,4%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC em função da aceleração.

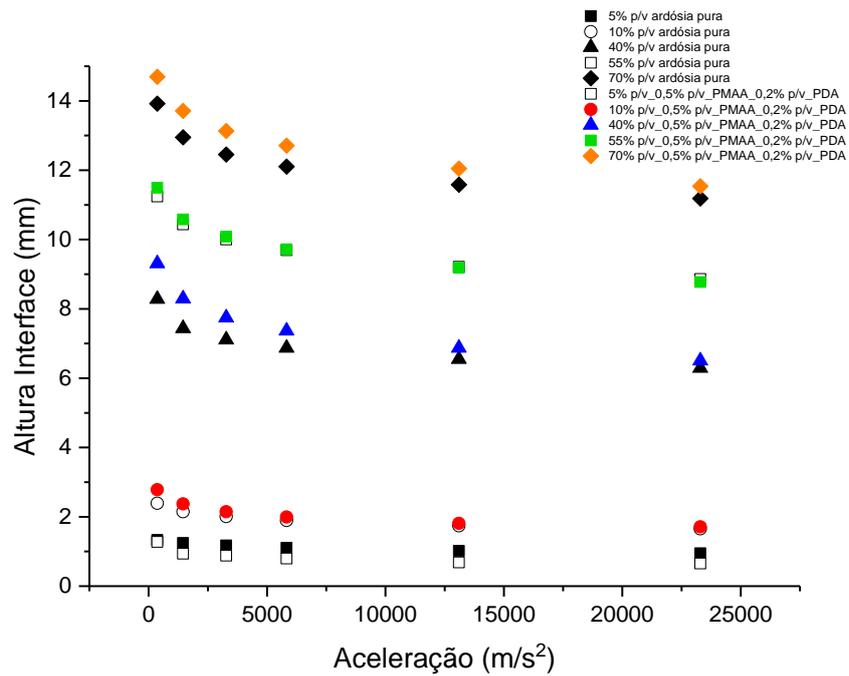


Figura 7.42: Comparação entre a altura de equilíbrio da interface do sedimento de ardósia pura e ardósia contendo 0,5%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,2%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC em função da aceleração.

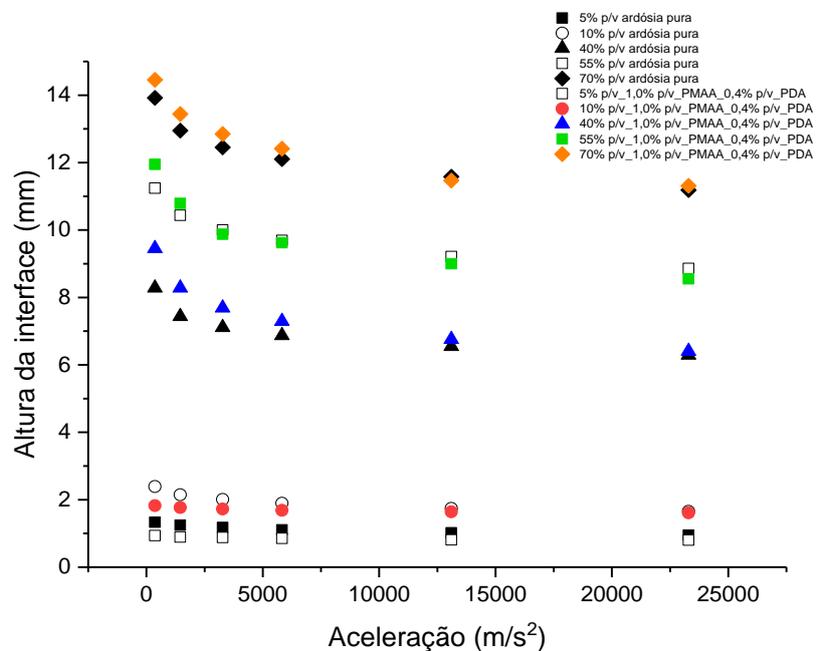


Figura 7.43: Comparação entre a altura de equilíbrio da interface do sedimento de ardósia pura e ardósia contendo 1,0%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,4%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC em função da aceleração.

As Figuras 7.42 e 7.43 mostram uma comparação dos valores obtidos para suspensões com ardósia pura e os dispersantes. Em ambos os casos as curvas são semelhantes e os valores diminuem até uma altura de equilíbrio final onde os sedimentos são maiores para as suspensões contendo os dispersantes indicando maior dificuldade de compressão. O aumento na porcentagem dos dispersantes provoca uma ligeira redução na altura do sedimento formado indicando melhor empacotamento das partículas para suspensões contendo 1,0%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,4%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC, resultado corroborado pelos valores de taxa de sedimentação obtidos e mostrados na Figura 7.45.

Sugere-se aqui que o efeito observado se deve a formação de aglomerados com interações mais fortes entre partícula-partícula e/ou partícula-dispersantes dificultando a compressão, resultado corroborado pelos valores já obtidos de limite de escoamento das suspensões.

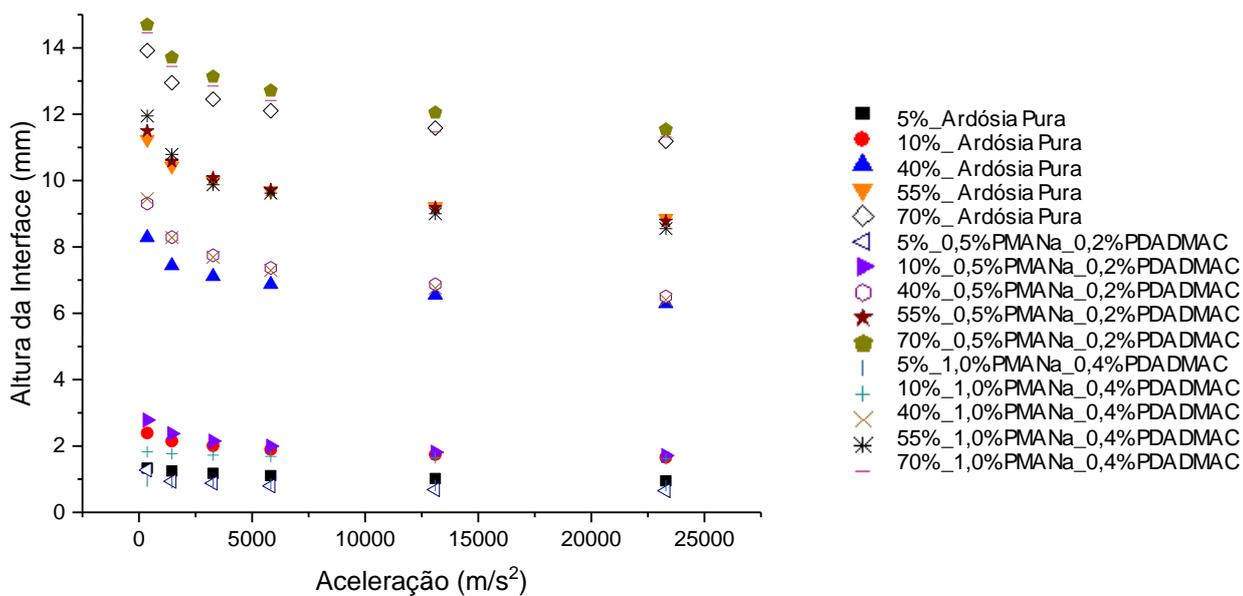


Figura 7.44: Comparação entre a altura de equilíbrio da interface do sedimento de ardósia pura, ardósia contendo 0,5%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,2%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC e ardósia contendo 1,0%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,4%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC em função da aceleração.

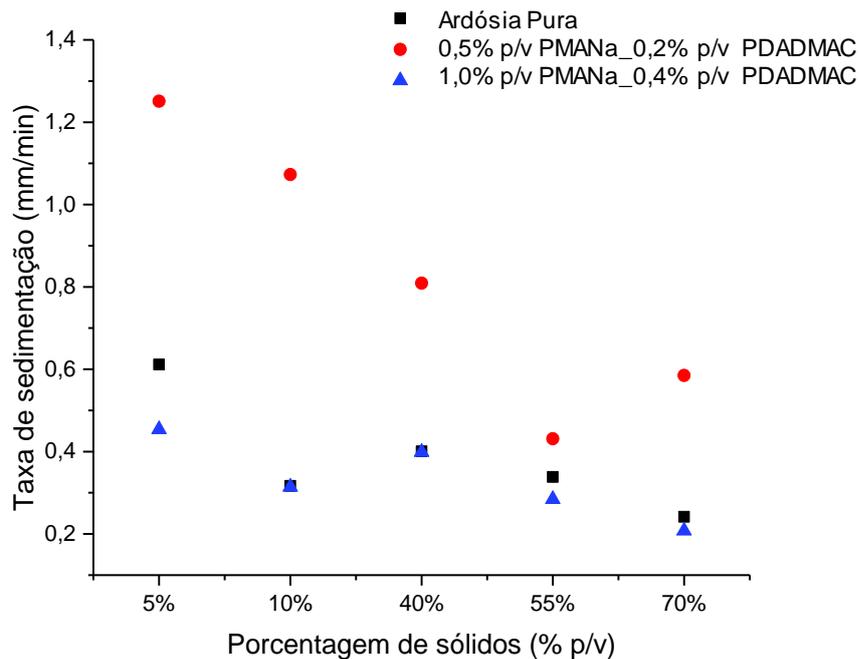


Figura 7.45: Valores das taxas de sedimentação das partículas para todas as suspensões em função da porcentagem de sólidos.

A Figura 7.45 mostra a velocidade de sedimentação das partículas para cada suspensão. De acordo com os resultados já discutidos anteriormente, a taxa de sedimentação diminui com o aumento da porcentagem de sólidos uma vez que a rede de partículas formadas atua impedindo a sedimentação dos agregados e partículas menores (“*hindered settling*”). Esse efeito é menos pronunciado para as suspensões com porcentagens de sólidos mais baixas promovendo maiores taxas de sedimentação. Sugere-se aqui que as suspensões contendo 0,5% p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa e 0,2% p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC levam a formação de aglomerados maiores que aumentam as taxas de sedimentação. Comparando-se os resultados das Figuras 7.45 e 7.42, nota-se que as taxas de sedimentação mais elevadas dessas suspensões levaram a formação de sedimentos maiores e menos compactados.

Diferentes mecanismos podem estar atuando e levando a aglomeração das partículas de ardósia. A variedade mineralógica dificulta a proposição de um mecanismo de atuação. A floculação pode estar ocorrendo devido a formação de pontes poliméricas com as partículas, neutralização de carga, formação de pontes polímero-partícula ou, o mais provável, uma combinação destes mecanismos.

Em geral, para sistemas particulados, as cadeias poliméricas quando estendidas tendem a adsorver as partículas mais finas levando a neutralização de suas cargas e formando pontes com outras cadeias. No caso da ardósia, acredita-se que as partículas mais finas e carregadas negativamente, nos valores de pH utilizados, estejam sendo neutralizadas pelas cargas positivas do polímero catiônico e os sítios positivos restantes nessas cadeias interagindo com polímeros de carga negativa levando a formação de agregados maiores e menos densos.

O aumento da porcentagem de dispersante catiônico leva a saturação da superfície das partículas negativas promovendo maiores interações devido as forças de atração eletrostática. Porém a formação de pontes é dificultado devido a diminuição de sítios disponíveis nas cadeias poliméricas.

A interação entre o polímero aniônico e as partículas, que ocorre por ligações de hidrogênio com os grupos silanol (SiOH^-) e aluminol (AlOH^-) das faces, atua como fator aglomerante, mais de forma menos eficiente devido as menores forças de interação partícula-partícula e a possibilidade do estiramento das cadeias poliméricas negativamente carregadas.

O aumento na porcentagem dos dispersantes mostra a formação de flocos menores e menores taxas de sedimentação. Sugere-se aqui uma possível saturação das superfícies das partículas levando ao aumento da carga superficial positiva e aumento da repulsão entre as cadeias diminuindo o número de pontes formadas. No caso do polímero aniônico o aumento no número de cadeias negativamente carregadas diminui a adsorção com as partículas negativas, permanecendo em suspensão diminuindo o número de pontes formadas com as cadeias positivas uma vez que a concentração de PMANa é maior (Figura 7.46).

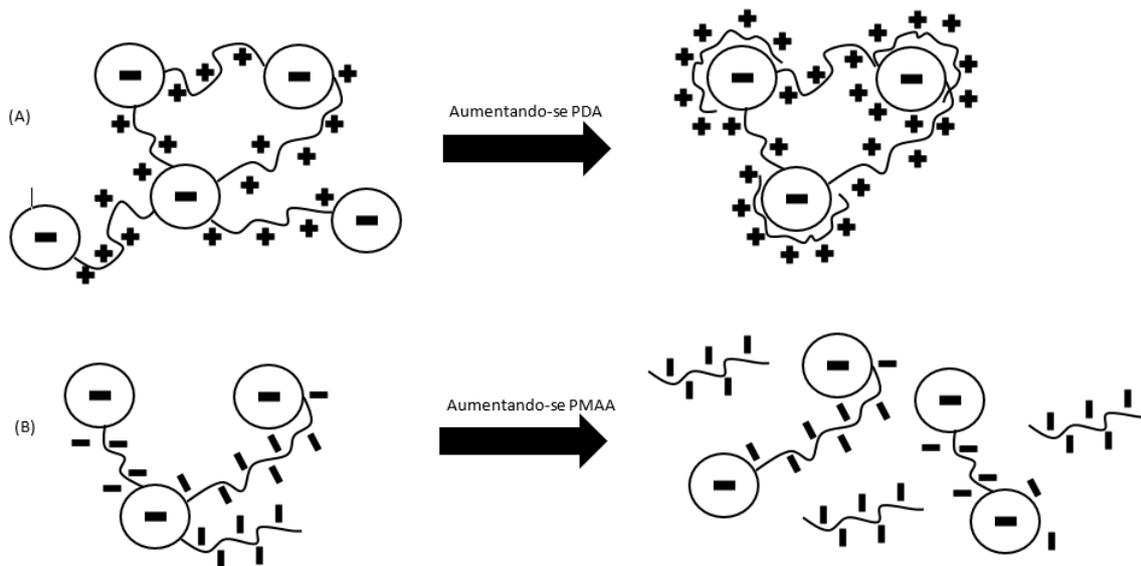


Figura 7.46: Ilustração sugerindo o efeito das cargas superficiais catiônicas e aniônicas na formação de pontes nas suspensões de ardósia.

Para avaliar melhor a influência dos dispersantes, suspensões foram preparadas com porcentagens de sólidos fixa, variando-se as porcentagens do PMANa e PDADMAC separadamente. As Figuras 7.24 e 7.25 mostram a influência do aumento dos dispersantes na viscosidade das suspensões. As Figuras 7.47 e 7.48 mostram os resultados obtidos para os testes de sedimentação por centrifugação que corroboram com as discussões anteriores.

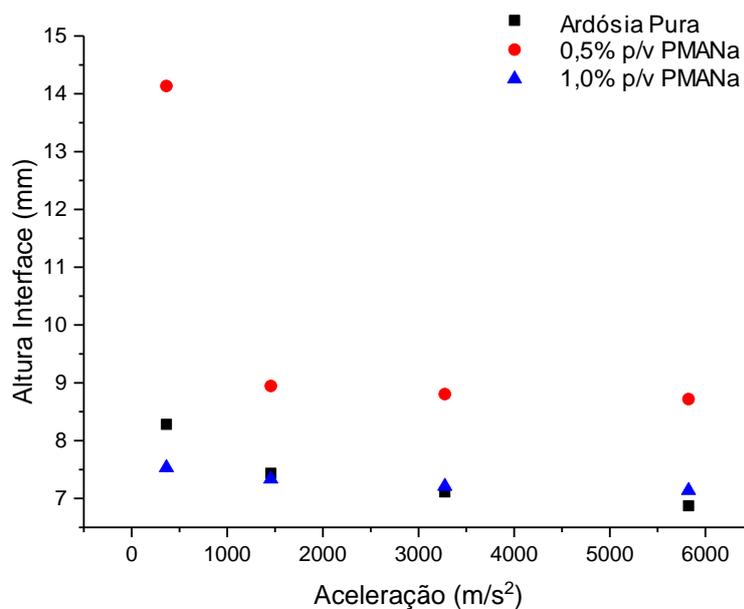


Figura 7.47: Comparação entre a altura de equilíbrio da interface do sedimento de ardósia pura e ardósia contendo 0,5% e 1,0%p/v de poli(metacrilato de sódio) - PMANa

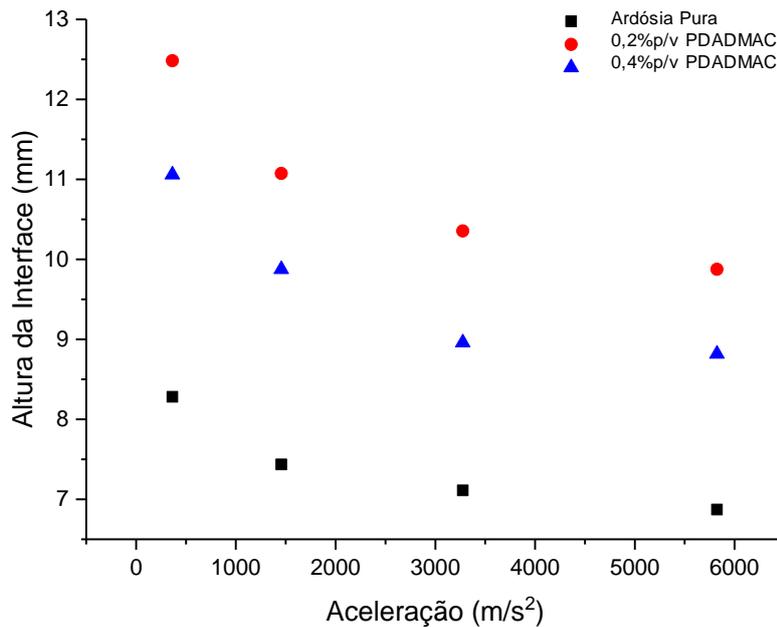


Figura 7.48: Comparação entre a altura de equilíbrio da interface do sedimento de ardósia pura e ardósia contendo 0,2% e 0,4%p/v de poli(cloreto de dialildimetilamônio) – PDADMACDMAC.

O aumento da porcentagem de PMANa em suspensão melhora a dispersão, levando a formação de aglomerados menores e mais compressíveis uma vez que as ligações são mais fracas. Já o aumento da porcentagem de PDADMAC leva a formação de sedimentos maiores, mais volumosos e menos compressíveis quando comparados com a ardósia pura.

Na Figura 7.47 pode-se observar que para a dispersão contendo 1%p/v de PMANa à medida que se aumenta a compressão os valores do sedimento variam ligeiramente. Sugere-se a formação de poucos agregados que tendem a empacotar em uma estrutura mais ordenada e de forma densa. Após a compressão, a rede de partículas torna-se mais forte à medida que a densidade do sedimento aumenta.

7.5. CONCLUSÕES

Dados reológicos são elementos chave para avaliar o comportamento de suspensões cerâmicas. A fração de volume de partículas influencia o comportamento das interações e, portanto, a viscosidade. Em suspensões diluídas, as interações entre partículas são menores, mas em regiões concentradas as interações partícula-partícula se tornam importantes, levando a mudança no comportamento reológico.

As suspensões de ardósia em geral exibiram comportamento pseudoplástico com aumento da viscosidade em função da porcentagem de sólidos nas suspensões. A concentração de dispersantes alterou a disposição das partículas nos sistemas o que provocou tanto a redução quanto aumento das distâncias de interação partícula-partícula levando à agregação. Com o aumento da tensão de cisalhamento os aglomerados foram desfeitos e as viscosidades diminuídas com o tempo. No caso estudado, a adição de diferentes dispersantes afetou ligeiramente o comportamento pseudoplástico sendo menores viscosidades obtidas para os dispersantes poli(acrilato de amônio) e poli(metacrilato de sódio).

Os resultados obtidos para suspensões sob compressão no Lumisizer mostraram que as suspensões contendo ardósia pura apresentam sedimentos floculados e abertos e facilmente compressíveis. Para as suspensões contendo os dispersantes poli(metacrilato de sódio) e poli(cloreto de dialildimetilamônio), os sedimentos mostraram uma maior capacidade de compressão, mas com a presença de agregados de partículas. O dispersante PDADMAC quando utilizado isoladamente apresentou sedimentos mais volumosos e abertos, resultado consistente com os dados mais elevados de viscosidade.

Os valores obtidos para o limite de escoamento são um indicativo da força das interações entre partícula-partículas e/ou partícula-dispersante. Corroborando com os resultados de sedimentação, os valores obtidos para ardósia pura mostraram-se menores nas duas técnicas utilizadas do que os valores das suspensões com dispersante.

As técnicas utilizadas permitiram uma avaliação reológica coerente e com pouca influência dos efeitos provocados pela alta concentração de partículas em suspensão. Os testes de sedimentação utilizados permitiram a confirmação dos testes de viscosidade e limite de escoamento obtidos.

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES FINAIS

A dificuldade de ser obter uma suspensão cerâmica concentrada dispersa depende de vários fatores, entre eles, forma e tamanho das partículas, pH das suspensões, força iônica do meio, concentração de sólidos e dispersantes em suspensão, etc. Quando se estuda estabilização de suspensões com mais de uma fase sólida, como é o caso da ardósia, a dificuldade torna-se ainda maior uma vez que as partículas irão se comportar de forma diferente frente a cada variável do sistema.

A caracterização do pó de ardósia evidenciou a presença dos principais minerais constituintes dessa rocha por difração de raios X: quartzo, moscovita, clinocloro, calcita e feldspatos. As análises químicas mostraram a presença de óxidos de silício e alumínio em maiores quantidades devido a presença de quartzo e minerais sílico-aluminosos, como moscovita e clinocloro.

As análises via MEV mostraram a heterogeneidade de forma e tamanho, com partículas de formato isotrópico, de folhas e lamelares. A partir das imagens pode-se visualizar partículas individuais de tamanhos menores, da ordem de 1 μ m, até aglomerados de partículas com tamanhos próximos de 20 μ m. Esses resultados foram consistentes com os obtidos pelas análises de partículas via difratometria a laser e imagens automatizadas (figura 3.27) onde os tamanhos de partículas variaram de 0,5 até 19,1 μ m, com pico principal em 5 μ m para difratometria e com faixa de tamanhos variando entre 0,6 e 25 μ m e um pico central em aproximadamente 4,5 μ m para as análises automatizadas.

Os valores médios obtidos para os parâmetros morfológicos testados, diâmetro médio 4,16 μ m, circularidade 0,68, convexidade 0,92, alongação 0,24 e razão de aspecto 0,76, aliadas as análises de imagens (figuras 3.28, 3.2, 3.30), indicaram a presença de partículas de formatos variados, arredondados e aciculares, mas também alongadas e lamelares que são características das ardósias.

A análise térmica diferencial evidenciou as principais transformações sofridas pela ardósia quando submetida a variações de temperatura. A transformação alotrópica do quartzo- α para

quartzo- β (570°C), entre 350 e 700°C, as reações de dehidroxilação dos filossilicatos (moscovita e clinocloro) e as mudanças nas estruturas cristalinas em torno de 740°C. Os difratogramas obtidos (figura 3.26) mostram a ausência dos picos característicos desses minerais corroborando o resultado obtido na análise térmica diferencial.

As suspensões de ardósia apresentaram um complexo comportamento uma vez que a variada mineralogia proporciona ao sistema de partículas morfologias e cargas superficiais diferentes. A avaliação das propriedades das suspensões foi feita através de análise de tamanho de partículas, potencial zeta, viscosidade e sedimentação.

Os resultados obtidos para as análises de tamanho de partículas, nos valores de pH naturais das suspensões produzidas, mostraram que o aumento da porcentagem de sólidos ocorreu a formação de aglomerados ($\sim 100\mu\text{m}$) mesmo para as amostras com ardósia pura.

Quando os dispersantes, ácido cítrico, poli(acrilato de amônio) e poli(metacrilato) de sódio e poli(cloreto de dialildimetilamônio) foram adicionados, resultados diferentes foram obtidos em função das características específicas dos mesmos. As distribuições de tamanho de partículas para as suspensões com ácido cítrico e poli(acrilato) de amônio mostraram curvas bimodais com um pico na região submicrométrica e outro na região de maior tamanho de partículas indicando a presença de aglomerados. A suspensão com menor porcentagem de sólidos (40% p/v) e 2,5% p/v de ácido cítrico mostrou melhor resultado.

No caso das suspensões com poli(acrilato) de amônio (pH ~ 9), o polieletrólito apresentou alta dissociação, cadeias com conformação estendida e grande número de sítios de cargas negativas levando a menor adsorção nas partículas menores de ardósia (carga negativa) possibilitando a formação de menor número de interações (partícula-partícula e partícula-dispersante) e maior repulsão. A formação de aglomerados pode ser explicada pelas interações entre os sítios carregados positivamente e/ou defeitos na superfície das partículas de maiores tamanhos de ardósia.

Nas suspensões contendo ácido cítrico (pH entre 5 e 6), dois ou três grupos carboxílicos por molécula apresentaram-se dissociados promovendo as interações com as partículas e levando a repulsão. Esse fato não foi observado para as suspensões com elevadas porcentagens de sólidos devido as menores distâncias entre as partículas do sistema.

A adição dos dispersantes ácido poli(metacrilato) de sódio (PMANa) e poli(cloreto de dialildimetilamônio) – (PDADMACDMAC), tanto individualmente ou combinados, afetaram ligeiramente as curvas de distribuição de tamanho de partículas das suspensões que apresentam-se monomodais com picos variando de 6 e 8,5 μm . Em relação a ardósia pura verificou-se o aumento do número de aglomerados com deslocamento das curvas para esquerda do eixo das abcissas.

Nos valores de pH acima de 8,5 o PMANa apresenta-se com carga negativa e totalmente dissociado com as cadeias poliméricas na forma estendida possibilitando a interação com as partículas de ardósia. Para o PDADMAC, nos valores de pH trabalhados, os grupos amina apresentam-se parcialmente dissociados (50%), predominando a forma molecular dos grupos. Sugere-se que nessa condição o PDADMAC adsorveu nas partículas negativas em diferentes sítios com configuração possivelmente enovelada e posterior interação com as cadeias de PMANa, formando aglomerados.

O potencial zeta foi utilizado como um indicador de carga visando prever a estabilidade de suspensões. Quanto maior o potencial zeta mais provável que a suspensão seja estável, pois as partículas carregadas se repelem umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação.

Os valores de potencial zeta obtidos para todas as suspensões foram, em geral, negativos para as faixas de pH avaliadas. Os valores obtidos para as suspensões com os dispersantes PMANa e PDADMAC isoladamente sugerem uma dominância das cargas superficiais das partículas da ardósia em valores específicos de pH, carga positiva abaixo de pH 4 e carga negativa acima de pH 11.

Os gráficos das figuras 5.18 a 5.22 mostram uma tendência geral para uma possível neutralização de carga superficial para valores de pH entre 2 e 4 e valores mais negativos de potencial zeta entre pH 10 e 11.

Os valores de potencial zeta para ardósia pura, apesar de maiores do que para algumas suspensões, não levaram a obtenção de sedimentos menores, ou seja, a adição dos dispersantes mostrou um grau de defloculação maior exibindo sedimentos menores e mais compactos

sugerindo uma contribuição do efeito estérico proporcionado pela adsorção polimérica sobre a superfície das partículas.

Os testes de sedimentação por gravidade mostraram que para todas as suspensões, quando a fração volumétrica de sólidos em água aumenta, a taxa de sedimentação (tabela VI.2) diminui como esperado devido ao efeito de impedimento (“*hindered settling*”). Esse fenômeno acontece quando há grandes interações entre as partículas e a sedimentação é influenciada de forma a ser atrasada pelas partículas vizinhas. Basicamente a formação de aglomerados durante a sedimentação impede a movimentação das partículas devido ao menor espaço disponível levando ao retardo da sedimentação.

Os valores das taxas de sedimentação foram obtidos a partir da linearização das curvas nos gráficos de sedimentação. As suspensões com ácido cítrico e poli(acrilato) de amônio apresentaram maiores velocidades sugerindo um menor efeito de impedimento e melhor dispersão das partículas, corroborado pelos gráficos de tamanho de partículas no capítulo 4. As suspensões contendo ácido poli(metacrilato) de sódio (PMANa) e poli(cloreto de dialildimetilamônio) – (PDADMAC), nas duas concentrações utilizadas apresentaram valores menores de velocidades de sedimentação evidenciando a formação da rede de partículas.

A avaliação da forma e tamanho feita com cálculos através da relação de Maude e Whitmore mostrou valores elevados de n indicando a influência desses fatores na sedimentação. Para ardósia pura o valor de n foi de 10,6 que sugere partículas e/ou aglomerados de formatos irregulares e alongados. Para partículas próximas da esfera as referências sugerem valores entre 2,71 e 2,81. Comparando com partículas esféricas ou cúbicas, as partículas lamelares e/ou aglomerados de ardósia sedimentam mais inclinadas resultando em menores velocidades de sedimentação sendo esse efeito pronunciado com o aumento da concentração de sólidos.

A avaliação da fração volumétrica de sólidos nos sedimentos formados foi calculada (equação 5.9). A adição dos dispersantes (PMANa e PDADMAC), nas duas concentrações trabalhadas, mostra uma melhora no empacotamento das partículas nos sedimentos para as suspensões contendo (1%, 5% e 40%p/v) sugerindo suspensões com partículas dispersas e menores quantidades de aglomerados. As suspensões contendo 55% e 70%p/v foram próximos dos valores encontrados para ardósia pura. Esse resultado é coerente com os valores de raios

hidrodinâmicos (figura 5.27) que mostra menores tamanhos para os sistemas contendo dispersantes.

Os testes de sedimentação por centrifugação apresentaram resultados que corroboraram os obtidos por gravidade evidenciando a presença de sedimentação impedida. A altura dos sedimentos formados é maior para as suspensões com maiores porcentagens de sólidos devido a maior quantidade de partículas presentes na suspensão

A adição dos dispersantes PMANa e PDADMAC nas duas porcentagens utilizadas diminui a altura da interface sugerindo maior compactação dos sedimentos sendo o efeito foi mais pronunciado para suspensões com maiores porcentagens de sólidos. Esse resultado corrobora a sugestão de efeito estérico sobre a superfície das partículas.

As suspensões contendo porcentagens de 0,5%p/v de PMANa/0,2%p/v de PDADMAC apresentam as maiores taxas de sedimentação e as suspensões contendo porcentagens de 1,0%p/v de PMANa/0,4%p/v de PDADMAC, as menores. O decaimento linear da velocidade para últimas suspensões com o aumento da porcentagem de sólidos mostra o efeito de atraso (impedimento) na sedimentação provocado pela formação da rede de partículas, sendo esse efeito menos pronunciado do que para as outras suspensões.

As suspensões de ardósia exibiram um comportamento pseudoplástico com aumento da viscosidade em função da porcentagem de sólidos nas suspensões. Nos casos estudados, a adição de diferentes dispersantes afetou ligeiramente esse comportamento sendo menores viscosidades obtidas para os dispersantes poli(acrilato de amônio) e poli(metacrilato de sódio).

Os resultados obtidos para suspensões sob compressão no Lumisizer mostraram que as suspensões contendo ardósia pura apresentam sedimentos floculados e abertos e facilmente compressíveis. Para as suspensões contendo os dispersantes poli(metacrilato de sódio) e poli(cloreto de dialildimetilamônio), os sedimentos mostraram uma maior capacidade de compressão, mas com a presença de agregados de partículas. O dispersante PDADMAC quando utilizado isoladamente apresentou sedimentos mais volumosos e abertos, resultado consistente com os dados mais elevados de viscosidade.

Os valores obtidos para o limite de escoamento são um indicativo da força das interações entre partícula-partículas e/ou partícula-dispersante. Corroborando com os resultados de sedimentação, os valores obtidos para ardósia pura mostraram-se menores nas duas técnicas utilizadas do que os valores das suspensões com dispersante.

As técnicas utilizadas permitiram uma avaliação reológica coerente e com pouca influência dos efeitos provocados pela alta concentração de partículas em suspensão. Os testes de sedimentação utilizados permitiram a confirmação dos testes de viscosidade e limite de escoamento obtidos.

A complexa estrutura das partículas de ardósia, formada por diferentes minerais, foi a principal responsável pela dificuldade em manter as suspensões estáveis e evitar a sedimentação das partículas. Apesar disso, suspensões com menores porcentagens de sólidos (entre 40 e 55%p/v) e valores mais baixos de dispersantes (~1%p/v) podem ser utilizadas para produção de peças cerâmicas por colagem de barbotinas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – CAPÍTULO 1

ABIROCHAS. Panorama mundial do setor de rochas. 2014. Disponível em: <http://www.abirochas.com.br/noticia.php?eve_id=3342>. Acesso em: 04/04/15.

FEINAR – Feira Nacional de Ardósia. 2006. Disponível em: <<http://www.jnnoticias.com.br/postagem?id=130066&cat=206>>. Acesso em: 26/03/2016.

CHIODI FILHO, C.; CHIODI, D. K. Plano de Ação para Sustentabilidade do Setor de Rochas Ornamentais – Ardósia em Papagaios. Fundação Estadual do Meio Ambiente – FEAM, 2014.

Arranjos Produtivos Locais (APL). Detalhamento de arranjos produtivos local de base mineral. APL ardósia Papagaios/MG. Realização MDT: FIEMG/IEL. 2006

CHIODI FILHO, C. SAD, J. H. G. CHIODI, D. K. Panorama do Setor de Ardósias de Minas Gerais, Brasil. Belo Horizonte. Cia. Mineradora de Minas Gerais, vol.2, 1998 (versão em CD-ROM, 2002).

CATARINO L, SOUSA J, MARTINS IM, VIEIRA MT, OLIVEIRA M. M. Ceramic products obtained from rock wastes. *Journal of Materials Processing Technology*, v.143-144, N.20, p.843-845, 2003.

CAMBRONERO L.E.F, RUIZ-ROMAN, J.M, RUIZ-PIETRO, J.M. Obtención de espumas a partir de resíduos de pizarra. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 44, N.6, p.368-372, 2003.

PALHARES, L.B, MANSUR, H.S. Production and characterization of ceramic pieces obtained by slip casting using powder wastes. *Journal of Materials Processing Technology*, vol.145, p.14-20, 2004.

PALHARES, L.B, DORNAS, K.G, PRAXEDES, G.B, SATHLER, J.M.J. Development and characterization of bricks using slate powder waste. In: *PROCEEDINGS OF THE X BRAZILIAN MRS MEETING*, 2011; Gramado, Rio Grande do Sul, Brasil. Livro de resumos, vol. único, 2011.

FRÍAS M, GARCIA R. VIGIL DE LA VILLA, R. SOTO, I. MEDINA, C. ROJAS, S. M.I. Scientific and technical aspects of blended cement matrices containing activated slate wastes. *Cement and Concrete Composites*, vol.48, p.19-25, 2014.

SERAGHNI, N., BELATTAR, S., MAMERI, Y., DEBBACHE, N., SEHILI, T. Fe (III) – Citrate-Complex-Induced Photooxidation of 3-Methylphenol in Aqueous Solution. *International Journal of Photoenergy*, vol.2012, p. 1-10, 2012.

HAMADA, Y., CARLSON, B.L., SHANK, J.T. Potentiometric and UV-VIS Spectroscopy Studies of Citrate with the Hexaquo Fe^{+3} and Cr^{+3} Metal Ions. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal Organic Chemistry*, vol. 33, N.8, p. 1425-1440, 2003.

PERES, A.E.C, VALADÃO, F.E.S., VIANA, P.R.M., ARAUJO, A.C. Adsorção de misturas de coletores em silicatos, *Revista Escola de Minas*, vol. 59, N.4, p. 421-425, 2006.

VIANA, P.R.M., PERES, A.E.C, ARAUJO, A.C. Adsorção de coletores aniônicos em silicatos. *Revista Escola de Minas*, vol. 58, N.3, p. 207-212, 2005.

SALES, L.L.M., SOUZA, A.G., SOLEDADE, L.E.B., SANTOS, I.M.G., NETO, J.B.R., LONGO, E., PASKOCIMS, C.A. Influência do pH sobre a Estabilidade de Suspensões de Alumina Estabilizadas Eletrostericamente. *Química Nova*, vol. 30, N.1, p. 70-74, 2007.

ALEMDAR, A., OZTEKIN, N., ERIM, F.B., ECE, O.I., GUNGOR, N. Effects of Polyethyleneimine Adsorption on Rheology of Bentonite Suspensions. *Bulletin Materials Science*, vol. 28, N.3, p. 287-291, 2005.

ZHANG, Y., BINNER, J. G. P. Effect of Dispersants on the Rheology of Aqueous Silicon Carbide Suspensions. *Ceramics International*, vol. 34, N.6, p. 1381-1386, 2008.

HANAOR, D., MICHELAZZI, M., LEONELLI, C., SORRELL, C.C. The Effects of Carboxylic Acids on the Aqueous Dispersion and Electrophoretic Deposition of ZrO_2 . *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, N.1, p.235-244, 2012.

MANSUR, A.A.P., MANSUR, H.S., PALHARES, L.B., PERES, A.E.C. Influence of Organic Dispersants on the Stability of Slate Powder Aqueous Suspensions. In: *INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PROCESSING AND DISPOSAL OF MINERAL INDUSTRY WASTES*, 2nd, 2005, Falmouth, United States. *Proceedings of Processing & Disposal of Minerals Industry Wastes*, v.1, p. 15-22, 2005.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – CAPÍTULO 3

DANA, J. D. *Manual of Mineralogy*. Revisado por HURLBURT, C.S., traduzido por FRANCO, R. R. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1978.

BATES, R.L, JACKSON, J.A. Glossary of Geology. American Geology Institute, 1987.

RODRIGUEZ, M.A., LISO, M.J., RUBIO, F., RUBIO, J. OTEO, J.L. Study of the reaction of γ - methacryloxypropyltrimethoxysilane (γ -MPS) with slate surfaces. Journal of Materials Science, vol. 34, p. 3867-3873, 1999.

CARRUSCA OLIVEIRA, E. Aproveitamento industrial de resíduos de ardósia como insumo mineral na fabricação de cimento. 2001. 227 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) – Escola de Engenharia/ UFMG, Belo Horizonte, 2001.

SILVA, M.E.M de C. Caracterização dos Produtos gerados no Processo de Expansão Térmica de Rejeitos de Ardósia. 2005. 232 folhas. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e Minas) – Escola de Engenharia/UFMG, Belo Horizonte, 2005.

AMAR-MG. Associação dos Mineradores e Beneficiadores de Ardósia de Minas Gerais. Disponível em: <http://www.amarmg.com.br>. Acesso em 13/07/2016.

CRESPO, R. A.; PUIME, A. O. Labrado y conformado de la pizarra. Antequara: Ic Editorial, 2013.

CHIODI FILHO, Cid; RODRIGUES, E. P.; ARTUR, A. C. Ardósias de Minas Gerais, Brasil: características geológicas, petrográficas e químicas. Geociências, São Paulo, v. 22, n. 2, p.119-127, 2003.

YKONLINE. Metamorphic rocks. Disponível em: <http://ykonline.yksd.com/distancedcourses/Courses/EarthScience/lessons/ThirdQuarter/Chapter8/8-4/images/12SlateDiagram.gif> . Acesso em: 28/11/15.

BARBOSA, A.L.M. Curso de Petrologia I – Minerais Petrográficos II, Petrografia Macroscópica. Escola de Minas e Metalurgia, UFOP, Ouro Preto, 1974.

LOPES, M.E. Influência da Xistosidade da Ardósia na Orientação dos Planos de Corte na Pedreira. Boletim de Minas, vol. 37, N.3, p. 187-191, 2000.

GROSSI SAD, J. H., CHIODI FILHO, C. CHIODI, D. K. Panorama do Setor de Ardósias de Minas Gerais, Brasil. Belo Horizonte. Cia. Mineradora de Minas Gerais, vol.2, 1998 (versão em CD-ROM, 2002).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – CAPÍTULO 4

ALMEIDA-PIETRO, S. BLANCO-MENDÉZ, J. OTERO-ESPINAR, F.J. Microscopic image analysis techniques for the morphological characterization of pharmaceutical particles: influence of the *software* and the factor algorithms used in the shape factor estimation. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, vol. 67, p.766-776, 2007.

CAMBRONERO, L.E.F., RUIZ-ROMAN, J.M., RUIZ-PIETRO, J.M. Obtención de espumas a partir de residuos de pizarra. Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, vol.44 (6), p.368-372, 2005.

CAMPOS, P.L., GADEA, J., SORIANO, J., MARTIN, A., CALDERÓN, V. Reactividad álcali-sílice y álcali-silicato en pizarras. Estudios Geológicos, vol.66 (1), p.91-98, 2010.

CAMPOS, M., VELASCO, F., MARTÍNEZ, M.A., TORRALBA, J.M. Recovered slate waste as raw material for manufacturing sintered structural tiles. Journal of the European Ceramic Society, vol.24, p.811-819, 2004.

CHIODI FILHO, C., RODRIGUES, E. P., ARTUR, A.C. Ardósias de Minas Gerais, Brasil: Características Geológicas, Petrográficas e Químicas. 2003. Revista Geociências, vol 22 (2), p. 119-127, 2003.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSMAN, J. Rock-forming minerals: Sheet Silicates. London: Longman Group Limited, 1971.

DOREMUS, R. H., Glass Science. New York: Wiley-Interscience, 1973.

DUNLAP, M.; ADASKAVEG, J.E. Introduction to the Scanning Electron Microscope: Theory, Practice and Procedures. California: U.C. Davis, 1997.

Escubed Limited. Particle Size Analysis by Laser Diffraction. [http://www.escubed.co.uk/sites/default/files/particle_size_analysis_\(an003\)_laser_diffraction.pdf](http://www.escubed.co.uk/sites/default/files/particle_size_analysis_(an003)_laser_diffraction.pdf). Acesso em: 19/10/2014.

FRÍAS M, GARCIA R. VIGIL DE LA VILLA, R. SOTO, I. MEDINA, C. ROJAS, S. M.I. Scientific and technical aspects of blended cement matrices containing activated slate wastes. Cement and Concrete Composites, vol.48, p.19-25, 2014.

GRIM, R.E. Clay Mineralogy. London: McGraw-Hill, London, 1953.

GRIM, R.E; BRADLEY, W.F; BROWN, G. X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, 1951. In: BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. Mineralogical Society Great Britain and Ireland Series. London: G.W. Brindley and G.Brown Editor, Chapter V, 138-172, 1982.

HILL, R. J., TSAMBOURAKIS, G. & MADESEN, I. C. Improved petrological modal analysis from X-ray powder diffraction data by use of the Rietveld method I. Selected igneous, volcanic, and metamorphic rocks. *Journal of Petrology*, v. 35, p.867–900, 1993.

JORDAN, M.F., SANFELIU, T., DE LA FUENTE, C. Firing transformations of tertiary clays used in the manufacturing of ceramic tile bodies. *Applied Clay Science*, vol. 20, p. 87–95, 2001.

KAYA, D., KUMAR, S.R., HOGG, R. Particle shape characterization using an image analysis technique. In: *Changing Scopes in Mineral Processing*. Rotterdam, Balkema, p. 47-52, 1996.

LARSON, A.C. e VON DREELE, R.B. General Structure Analysis System (GSAS), vol. 34, 210-213, 2001.

LEVOGUER, C. Back to basics: Particle Characterisation. Malvern Instruments. <<http://www.labnews.co.uk/features/back-to-basics-particle-characterisation>>. Acessado em 04/03/2015.

LOWELL, S., SHIELDS, J.E. Powder Surface Area and Porosity. New York: Chapman and Hall, 1984.

LUZ, A. B. *et al.* Tratamento de Minérios. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1995.

McCUSKER, L. B., VON DREELE, R. B., COX D. E., LOUER, D., SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, v. 32, p. 36-50, 1999.

PALHARES, L.B., MANSUR, H.S. Production and characterization of ceramic pieces obtained by slip casting using powder wastes. *Journal of Materials Processing Technology*, v.145, p.14-20, 2004.

PALHARES, L.B., MANSUR, H.S., MANSUR, A.A.P. Study of pore size distribution of slate ceramic pieces produced by slip casting of waste powders. *Minerals Engineering*, v.19, p.525-527, 2006.

PALHARES, L. B., DORNAS, K. G., PRAXEDES, G. de B., SATHLER, J. M. J. Development and Characterization of bricks using slate powder waste. In: X BRAZILIAN MRS MEETING – SBPMAT, 2011, Gramado, Brasil. Anais.... 2011. Volume único.

PIMENTA, F. T. Ardósia em Cimentos Pozolânicos. Patente: PI1003671-7. Data da publicação: 28/02/2012.. Instituto Nacional de Patentes Industriais. República Federativa do Brasil.

PONS, M.N., VIVIER, H., BELAROU, K., BERNARD-MICHEL, B., CORDIER, F., OULHANA, D., DODDS, J.A. Particle morphology: from visualisation to measurement. Powder Technology, vol. 103, p.44-57, 1999.

POST, J. E., BISH, D. L. Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy, v. 20, p. 277-308, 1989.

RAWLE, A. Basic Principles of Particle Size Analysis, Malvern Instruments. http://golik.co.il/Data/BasicPrinciplesofParticlesize_1126925513.pdf. Acessado em 19/10/2014.

REED, J.S. Introduction to the Principles of Ceramic Processing. New York: Wiley-Interscience, 1988.

RICHERSON, D. W. Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design. Salt Lake City: CRC Press, 1992.

RUIZ-PIETRO, J.M., CAMBRONERO, L.E.F., RUIZ-ROMAN, J.M. Caracterización de espumas de pizarra com adiciones de clínquer de cemento. Boletín de La Sociedade Española de Cerâmica y Vidrio, vol.46 (2), p.86-90, 2007.

SAAD, M., SAUDOUDI, A. RONDET, E. CUQ, B. Morphological characterization of wheat powders, how to characterize the shape of particles? Journal of Food Engineering, vol 102, p.293-301, 2011.

Shimadzu Excellence in Science. Analytical and Measuring Instruments. Disponível em: http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/elemental/raios_x/eds/edx7000_8000-1.shtml. Acesso em 25/10/2014.

SILVA, M.E.M de C. Caracterização dos Produtos gerados no Processo de Expansão Térmica de Rejeitos de Ardósia. 2005. 232 folhas. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e Minas) – Escola de Engenharia/UFMG, Belo Horizonte, 2005.

SKOOG, D. A., LEARY, J.J. Principles of Instrumental Analysis. 5.ed. Fort Worth, Saunders College Publishing, 2003.

STEVENS, M.S., *et al.* An Appraisal of High Resolution Scanning Electron Microscopy Applied to Porous Materials. JEOL news, v.44, N.1, p.17-22, 2009. Disponível em: <http://gm.jeol.co.jp/publication/en/#vo44>. Acesso em: 25/10/2014.

TANGUY, P.A., THIBAUT, F., DUBOIS, C. AIT-KADI, A. Mixing Hydrodynamics in a double planetary mixer. Chemical Engineering Research and Design, vol. 77 (4), p.318-324, 1999.

The Powder Diffraction File & Related Products. ICDD, 2013

TOLENTINO, E. Avaliação da Microestrutura e de Características Mecânicas e Térmicas de Concretos. 1998. 182 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e Materiais). DEMET/UFMG, 1998.

ULUSOY, U.; KURSUN, I. Comparison of different 2D image analysis measurement techniques for the shape of talc particles produced by different media milling. Minerals Engineering, vol. 24, p.91-97, 2011.

VIEIRA, M.T., CATARINO, L. CORREIA, C., OLIVEIRA, M. SOUSA, J., TORRALBA, J.M., CAMBRONERO, L.E.G., GONZALEZ-MESONES, F.L., VICTORIA, A. Optimization of the sintering process of raw material wastes. Journal of Materials Processing Technology, vol. 92-93, p.97-101, 1999.

WEIDLER, P. G., LUSTER, J., SCHNEIDER, J., STICHER, H., GEHRING, A. U. The Rietveld method applied to the quantitative mineralogical and chemical analysis of a ferralitic soil. European Journal of Soil Science, v. 49, p.95–105, 1998.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – CAPÍTULO 5

ADAMIAN, R., LINS, F.F. Minerais Coloidais, Teoria DLVO Estendida e Forças Estruturais. In: Série Tecnologia Mineral. CETEM. Rio de Janeiro. 2000. 29p.

ADAMSON, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*. 3. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1976. 698 p.

ALAGHA, L., WANG, S., YAN, L., XU, Z., MASLIYAH, J., Probing Adsorption of Polyacrylamide-Based Polymers on Anisotropic Basal Planes of Kaolinite Using Quartz Crystal Microbalance, *Langmuir*, vol. 29, N.12, p.3989–3998, 2013.

AU, PEK-ING; SIOW, SIEW-YEE; AVADIAR, L.; LEE, EE-MEING; LEONG, YEE-KWONG, Muscovite mica and loalin slurries: Yield stress-volume fraction and deflocculation point zeta potential comparison, *Powder Technology*, vol.262, p.124-130, 2014.

BIGGS, S. and DAINTREE, L. Particle-Particle Interactions: The Link between Aggregate Properties and Rheology. *Particle Science and Technology*, v.28, p.404-425, 2010.

BURDUKOVA, E., BECKER, M., BRADSHAW, D.J., LASKOWSKI, J.S., *Journal of Colloid Interface Science*, vol. 315, p.337-342, 2007.

CALLISTER, W.D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. New York: Wiley, 2000. 871p.

CESARANO, J e AKSAY, I.A., Stability of aqueous α -Al₂O₃ suspensions with poly(methacrylic acid) polyelectrolyte, *Journal of American Ceramic Society*, vol.71, N.14, p.250-255, 1988).

FINCH, J.A., ALVAREZ-SILVA, M., URIBE-SALAS, A., MIRNEZAMI, M., The point of zero charge of phyllosilicate minerals using the Mular–Roberts titration technique, *Minerals Engineering*, vol. 23, N.5, p.383-389, 2010.

HANAOR, D., MICHELAZZI, M., LEONELLI, C., SORRELL, C.C. The Effects of Carboxylic Acids on the Aqueous Dispersion and Electrophoretic Deposition of ZrO₂. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, N.1, p.235-244, 2012.

HANEMANN, T. Influence of particle properties on the viscosity of polymer-alumina composites. *Ceramics International*, vol. 34, p. 2099–2105, 2008.

HIDBER, P.C., GRAULE, T.J., GAUCKLER, L.J. Citric Acid – A dispersant for aqueous alumina suspensions. *Journal of American Ceramic Society*, vol.79, N.7, p.1857-1867, 1996.

HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. Principles of Colloid and Surface Chemistry. 3. ed. revisada e ampliada, Nova York: Marcel Dekker, 1997. 650p.

HUSIN, H.; LEONG, YEE-KWONG; LIU, J.; CHOI, H.J.; ZHANG, W.K., Surface force arising from adsorbed graphene oxide in alumina suspensions with different shape and size, *AIChE Journal*, vol.59, N.10, p.3633-3641, 2013.

JIANG, B., ZHOU, S. JI, H., LIAO, B., PANG, H. Dispersion and rheological properties of ceramic suspensions using linear polyacrylate copolymers with carboxylic groups as superplasticizer. *Colloidas and Surfaces A: Phisicochemical and Engeneering Aspects*, vol.396, p.310-316, 2012.

KAR, G.; CHANDER, S.; MIKA, T. S, Potential energy of interaction between dissimilar electrical double layers, *Colloid Interface Science*, vol.44, N.2, p.347-355, 1973.

KUSMOLSKI, M., *Chemical Properties of Material Surfaces: Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2001.

LEJA, J., *Surface Chemistry of Froth Flotation.*, 2ª Edição. Vol.1. New York, Editora: Plenum Press, 1982.

LI, N., THOMAS, R.K. Effect of pH, surface charge and counter-ions on the adsorption of sodium dodecyl sulfate to the sapphire/solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.378, N.1, p.152-158, 2012.

LIU, P. Polymer modified clay minerals: A review. *Applied Clay Science*, vol.38, p.64-76. 2007.

MORENO, R. The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology: Part I: Solvents and Dispersants, *American Ceramic Society Bolletin*, vol. 71, N.10, p.1521-1530, 1992.

MORENO, R. The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology: Part II: Binders e Plasticizers. *American Ceramic Society Bolletin*, vol.71, N.11, p.1647-1657, 1992.

NAPER, D. H. *Polymeric stabilization of coloidal dispersions*. Sydney, Academic Press, 1983.

NDLOVU, B.; BECKER, M.; FORBES, E.; DEGLON, D.; FRANZIDIS, J.P, The influence of phylosilicate mineralogy on the rheology of mineral slurries, *Minerals Engineering*, vol.24, p.1314-1322, 2011.

NDLOVU, B.; FARROKHPAY, S.; BRADSHAW, D., The effect of phyllosilicate minerals on processing industry, *International Journal of Mineral Processing*, vol.125, p.149-156, 2013.

NDLOVU, B., BECKER, M.; FORBES, E.; DEGLON, D.; FARROKHPAY, S.; BRADSHAW, D., A preliminary rheological classification of phyllosilicate group, *Minerals Engineering*, vol.55, p.190-200, 2014.

NETO, J. B. R. Mecanismos de defloculação de suspensões coloidais de argilas. 1999. 138p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

PALHARES, L.B., Mansur, H.S. Production and characterization of ceramic pieces obtained by slip casting using powder wastes. *Journal of Materials Processing Technology*, v.145, p.14-20, 2004.

PANDOLFELLI, V. C., *Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico*. São Paulo: Fazendo Arte, 2000. 195 p.

PARIA, S. KHILAR, K.C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 110, p.75-95, 2004.

PASHLEY, R. M.; KARAMAN, M. E. *Applied Colloid and Surface Chemistry*. Nova York: John Wiley & Sons, 2004. 188p.

POZZI, P; GALASSI, C. *La Reologia dei Materiali Ceramici Tradizionali*, Faenza Editrice, Itália, 1994.

PUGH, R.J., BERGSTRON, L. *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramic Processing*. 1^a edition. New York: Marcel Dekker, 351p., 1994.

REED, J. S. *Principles of Ceramics Processing*. 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1995. 658p.

SANTHIYA, D., SUBRAMANIAN, S., NATARAJAN, K.A., MALGHAN, S.G., Surface chemical studies on alumina suspensions using ammonium poly (methacrylate), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.164, p.143–154, 2000.

SALES, L.L.M., SOUZA, A.G., SOLEDADE, L.E.B., SANTOS, I.M.G., NETO, J.B.R., LONGO, E., PASKOCIMS, C.A. Influência do pH sobre a Estabilidade de Suspensões de Alumina Estabilizadas Eletrostericamente. *Química Nova*, vol. 30, N.1, p.70-74, 2007.

SHAW, D. J. Introduction to colloid and surface chemistry. 4. ed. Grã-Bretanha: Butterworth Heinemann, 1992. 306p.

VIANA, P.R.M., PERES, A.E.C, ARAUJO, A.C. Adsorção de coletores aniônicos em sílica tos. *Revista Escola de Minas*, vol. 58, N.3, p. 207-212, 2005.

YAN, L.; ENGLERT, A.; MASLIYAH, J.; XU, Z., Determination of anisotropic surface characteristics of different phyllosilicates by direct force measurements, *Langmuir*, vol.27, p.12996-13007, 2011.

YIN, X.; DRELICH, J., Surface charge microscopy: Novel technique for mapping charge-mosaic surfaces in electrolyte solutions. *Langmuir*, vol.24, N.15, p.8013-8020, 2008.

ZHAO, H.; BHATTACHARJEE, S.; CHOW, R.; WALLACE, D.; MASLIYAH, J.H.; XU, Z., Probing surface charge potentials of clay basal planes and edges by direct force measurements, *Langmuir*, vol.24, p.12899-12910, 2008.

ZHOU, Z.; GUNTER, W.D., The nature of the surface charge of kaolinite, *Clays clay minerals*, vol.40, p.365-368, 1992.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – CAPÍTULO 6

BIGGS, S., YOW, H.N., Probing the stability of sterically stabilized polystyrene particles by centrifugal sedimentation, *Soft Matter*, vol.9, p.10031-10041, 2013.

DAVIES, L., DOLLIMORE, D. & SHARP, J., Sedimentation of suspensions: implications of theories of hindered settling, *Powder Technology*, vol.13, p.123-132, 1975.

DAVIES, R. & BIRDSELL, K., Hindered settling of semidilute monodisperse and polydisperse suspensions. *AIChE Journal*, vol.34, p.123-129, 1988.

FELICE, R.D., The voidage function for fluid-particle interaction systems, *International Journal Multiphase Flow*, vol.20, p.153-159, 1994.

FREIRE, F.B., PIRES, E.C., FREIRE, J.T., Influência da imobilização de biomassa e do tamanho das partículas na fluidodinâmica de um reator anaeróbico de leito fluidizado, *Acta Science Technology*, v.30, p.73-81, 2008.

GAUTÉRIO, G.V., FERNANDES, S.S., MOLON, F.O., FIGUEIRA, F.S., BUFFON, G.J., KALI, S.J., Purificação da enzima peroxidase de farelo de arroz por cromatografia de troca iônica em leito expandido. In: X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014, Guarujá, Brasil. Anais...2014. Sem paginação.

GLOTZER, S.C.; SOLOMON, M.J., Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures, *Nature Materials*, vol. 6, p.557-562, 2007.

GODINEZ, I. G. & DARNAULT, C.J. G., Aggregation and transport of nano-TiO₂ in saturated porous media: Effects of pH, surfactants and flow velocity, *Water Research*, vol.45, p.839-851, 2011.

HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. Principles of Colloid and Surface Chemistry. 3. ed. revisada e ampliada, Nova York: Marcel Dekker, 1997. 650p.

HOLDICH, R. G., Fundamentals of Particle Technology, Midland Information Technology and Publishing, 2002.

HUNTER, T., PAUL, N., BIGGS, S. EDMONDSON, M., HAMMOND, R.B., Characterising highly active nuclear waste simulants, *Chemical Engineering Research and Design*, vol.9, N.1, p.742-751, 2013.

JIANZHONG, L., XING, S. & ZHENJIANG, Y., Effects of the aspect ratio on the sedimentation of a fiber in Newtonian fluids, *Journal of Aerosol Science*, vol.34, p.909-921, 2003.

LAKEHAL, D. On the modelling of multiphase turbulent flows for environmental and hydrodynamic applications, *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 28, N.5, p.823-863, 2002.

LERCHE, D., SORBISCH, T., Evaluation of particle interactions by in situ visualization of separation behaviour, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol.440, p.122-130, 2014.

LIU, W., SUN, W., BORTHWICK, A. G. L. & NI, J., Comparison on aggregation and sedimentation of titanium dioxide, titanate nanotubes and titanate nanotubes-TiO₂: Influence of pH, ionic strength and natural organic matter, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol.434, p.319-328, 2013.

LIU, X., CHEN, G. & SU, C., Effects of material properties on sedimentation and aggregation of titanium dioxide nanoparticles of anatase and rutile in the aqueous phase. *Journal of colloid and interface science*, vol.363, p.84-91, 2011.

MACMILLAN, R. H., *Mechanics of Fluid-Particle Systems with Special Reference to Agriculture: Theory and Worked Examples, a Book for Engineers and Engineering Students*, University of Melbourne Custom Book Centre, 2010.

MAUDE, A. & WHITMORE, R., A generalized theory of sedimentation. *British Journal of Applied Physics*, vol.9, p.477, 1958.

NASSER, M.S., JAMES, A.E., The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of kaolinite suspensions, *Separation and Purification Technology*, vol. 52, p.241-252, 2006.

NEEPA, P. Characterisation of highly active nuclear waste simulants. 2014. 301folhas. Tese (Doctor of Philosophy) – University of Leeds, U.K, 2014.

PALHARES, L.B., DOS SANTOS, C.G., HUNTER, T.N., Study of citric acid dispersant in the settling behavior of slate powder suspensions, *International Journal of Mineral Processing*, vol.150, p.39-46, 2016.

PETZOLD, G., GOLTZSCHE, C., MENDE, M., SCHWARZ, S., JAEGER, W., Monitoring the stability of nanosized silica dispersions in presense of polycations by a novel centrifugal sedimentation method, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 114, p.696-704, 2009.

QI, G., NATHAN, G. J. & KELSO, R. M., The influence of aspect ratio on distributions of settling velocities and orientations of long fibres, *Powder Technology*, vol.257, p.192-197, 2014.

REED, J. S. *Principles of Ceramics Processing*. 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1995. 658 p.

RICHARDSON, J. F. & ZAKI, W. N., The sedimentation of a suspension of uniform spheres under conditions of viscous flow, *Chemical Engineering Science*, vol.3, p.65-73, 1954.

RICHARDSON, J.F., MIRZA, S., Sedimentation of suspensions of particles of two or more sizes, *Chemical Engineering Science*, vol.34, p.447-454, 1979.

RICHARDSON, J.F., ZAKI, W.N., Sedimentation and Fluidisation: Part I, *Trans IChemE, Jubilee Supplement*, vol.75, p.S82-S100, 1997.

STOKES, G. G., On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums, *Transactions of the Philosophical Cambridge Society* 9, 51-52, 1851.

STOVER, C. A., KOCH, D. L. & COHEN, C., Observations of fibre orientation in simple shear flow of semi-dilute suspensions, *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 238, p.277-296, 1992.

VESARATCHANON, J. S., NIKOLOV, A. & WASAN, D. T., Sedimentation of concentrated monodisperse colloidal suspensions: Role of collective particle interaction forces, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 322, p.180-189, 2008.

VELAMAKANNI, B. V. & LANGE, F. F., Effect of interparticle potentials and sedimentation on particle packing density of bimodal particle distributions during pressure filtration, *Journal of the American Ceramic Society*, vol.74, p.166-172, 1991.

ZHANG, F., DAHLKILD, A. A. & LUNDELL, F., Nonlinear disturbance growth during sedimentation in dilute fibre suspensions. *Journal of Fluid Mechanics*, vol.719, p.268-294, 2013.

ZHU, H.P., ZHOU, Z.Y., YANG, E.Y., YU, A.B., Discrete particle simulation of particulate systems: Theoretical developments, *Chemical Engineering Science*, vol.62, p.3378-3396, 2007.

TURBISCAN, The reference for stability analysis. Disponível em: <<http://www.formulaction.com/en/stability-size/stability>>. Acesso em: 20/10/2015.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS – CAPÍTULO 7

BARNES, H.A., NGUYEN, Q.D. Rotating vane rheometry – a review. *Journal Non-Newtonian Fluid Mech*, vol. 98, p.1-14, 2001.

CROSS, M. M. Rheology of non-Newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems. *Journal of Colloid Science*, vol. 20(5), p.417-437, 1965.

GOODWIN, J. W., HUGHES, R. *Rheology for Chemists: An Introduction*, Royal Society of Chemistry, 2000.

GUIMARÃES, L. K. Singularidades Associadas ao Mecanismo de Estabilização Eletroestérico e seus Efeitos sobre o Comportamento Reológico de Suspensões Concentradas. 2008. 142 p. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

HIRATA, Y., NISHIMOTO, A., ISHIHARA, Y. Effect of addition of polyacrylic ammonium on colloidal processing of α -alumina. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 100, p.972-978, 1992.

JIANG, B., ZHOU, S. JI, H., LIAO, B., PANG, H. Dispersion and rheological properties of ceramic suspensions using linear polyacrylate copolymers with carboxylic groups as superplasticizer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol.396, p.310-316, 2012.

KAMIBAYASHI, M., OGURA, H., OTSUBO, Y. Viscosity behavior of sílica suspensions flocculated by associating polymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 290 (2), p.592-597, 2005.

KRULIS, M. & ROHM, H., Adaption of a vane tool for the viscosity determination of flavoured yoghurt, *European Food Research and Technology*, vol. 218, p. 598-601, 2004.

LEONG, Y.K., SCALES, P.J., HEALY, T.W., BOGER, D.V., Interparticle forces arising from adsorbed polyelectrolytes in colloidal suspensions”, *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, vol.95, p. 43-52, 1995.

LIDDELL, P.V., BOGER, D.V. Yield stress measurements with vane, vol. 63, p.235-261, 1996.

NDLOVU, B., BECKER, M.; FORBES, E.; DEGLON, D.; FARROKHPAY, S.; BRADSHAW, D., A preliminary rheological classification of phyllosilicate group, *Minerals Engineering*, vol.55, p.190-200, 2014.

NEHDI, M. & RAHMAN, M.-A., Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction. *Cement and concrete research*, vol.34, p.1993-2007, 2004.

NGUYEN, Q. D. & BOGER, D. V. Measuring the Flow Properties of Yield Stress Fluids, Annual Review of Fluid Mechanics, vol. 24, p. 47-88, 1992.

NGUYEN, Q. D., AKROYD, T., DE KEE, D. C. & ZHU, L., Yield stress measurements in suspensions: an inter-laboratory study. Korea-Australia Rheology Journal, vol. 18, p.15-24, 2006.

ORTEGA, F.S., PANDOLFELLI, V.C., RODRIGUES, J.A., SEPULVEDA, P.A., A defloculação e propriedades reológicas de suspensões de alumina estabilizadas com dispersantes poliacrílicos, Cerâmica Industrial, vol.(2), Num.(5/6), p.34-37, 1997.

SALES, L.L.M., SOUZA, A.G., SOLEDADE, L.E.B., SANTOS, I.M.G., NETO, J.B.R., LONGO, E., PASKOCIMS, C.A. Influência do pH sobre a Estabilidade de Suspensões de Alumina Estabilizadas Eletroestericamente. Química Nova, Vol. 30, nº01, pp. 70-74, 2007.

SCHRAMM, G. A Practical Approach to Rheology and Rheometry. Karlsruhe: Gebrueder, Haake GmbH, 1998. p.291.

SETZ, L.F.G, SILVA, A.C., SANTOS, S.C., CASTANHO-MELLO, S.R.H., MORELLI, M.R. Análise reológica de suspensões cerâmicas concentradas: uma abordagem viscoelástica. In: 20º CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2012, Joinville – SC. Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, volume único, p. 2246-2252, 2012.

SETZ, L.F.G., SANTACRU, I., COLOMER, M.T., MORENO, R. MELLO-CASTANHO, S.R.H. Comportamento Reológico de Suspensões Aquosas de Cromito de Lantânio. Cerâmica. vol 57. pag.327-243, 2011.

STOKES, J.R., TELFORD, J.H., Measuring the yield behaviour of structured fluids, vol. 124, p.137-146, 2004.

TUINIER, R., RIEGER, J., KRUIF, C.G. Depletion-induced phase separation in colloid-polymer mixtures. Advances in Colloid and Interface Science, vol. 103 (1), p. 1-31, 2003.

ZHANG, Y., BINNER, J. G. P. Effect of Dispersants on the Rheology of Aqueous Silicon Carbide Suspensions. Ceramics International. Vol. 34 (6), pp. 1381-1386, 2008