

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Bruna Michele Arruda de Brito

**ESTUDO COMPARATIVO DE DISPERSANTES QUÍMICOS NA DISTRIBUIÇÃO
GRANULOMÉTRICA A LASER DE ARGILAS**

Campina Grande – PB

2018

Bruna Michele Arruda de Brito

**ESTUDO COMPARATIVO DE DISPERSANTES QUÍMICOS NA DISTRIBUIÇÃO
GRANULOMÉTRICA A LASER DE ARGILAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientador: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves

Orientadora Externa: Dr.^a Juliana de Melo Cartaxo

Agência Financiadora: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Campina Grande – PB

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

B862e Brito, Bruna Michele Arruda de.
Estudo comparativo de dispersantes químicos na distribuição granulométrica a laser de argilas / Bruna Michele Arruda de Brito. – Campina Grande, 2018.
132 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.
"Orientação: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves, Profa. Dra. Juliana de Melo Cartaxo".
Referências.

1. Argilas. 2. Análise Granulométrica. 3. Defloculação. 4. Granulometria a Laser. I. Neves, Gelmires de Araújo. II. Cartaxo, Juliana de Melo. III. Título.

CDU 666.322 (043)

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (2016).

BRUNA MICHELE ARRUDA DE BRITO

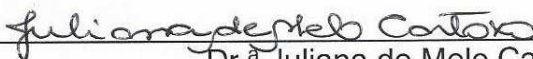
ESTUDO COMPARATIVO DE DISPERSANTES QUÍMICOS NA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA A LASER DE ARGILAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

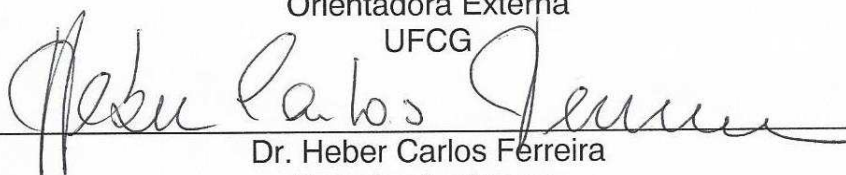
Aprovado em: 16/02/2018



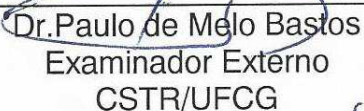
Dr. Gelmiros de Araújo Neves
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



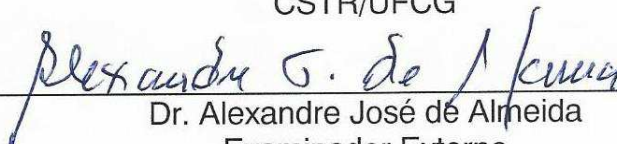
Dr.ª Juliana de Melo Cartaxo
Orientadora Externa
UFCG



Dr. Heber Carlos Ferreira
Examinador Interno
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Paulo de Melo Bastos
Examinador Externo
CSTR/UFCG



Dr. Alexandre José de Almeida
Examinador Externo
UAF/UFCG

Ao grandioso DEUS por possibilitar a minha existência e por estar presente em minha vida me iluminando em todos os momentos. Ao meu esposo JOSUÉ BURITI e aos meus pais, MARIA DO SOCORRO BRITO e CRISÓSTOMO BRITO, pela educação e amor que sempre me dedicaram. Cada meta alcançada será sempre dedicada a vocês.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, por ser o meu rochedo, meu libertador, minha fortaleza, em quem confio, a força da minha salvação. A Ele, seja a honra e a glória pela demonstração de amor incondicional através de Jesus Cristo, e por toda a proteção sobre a minha vida nos momentos mais difíceis.

Ao meu esposo Josué Buriti por todo o apoio, incentivo e amor, pelo fortalecimento nas horas difíceis e por acrescentar razão e beleza aos meus dias.

Aos meus pais, Socorro Arruda e Crisóstomo Brito, fonte de amor, força e coragem, por depositar toda confiança, acreditando em meus sonhos e objetivos e por nunca medirem esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

As minhas irmãs, Kalyne Brito e Maiana Jardelle. A minha querida sobrinha, Lívia Mariáh. Obrigado por tudo, amo muito vocês.

A todos os familiares, tios e tias, primos e primas, meus sogros e avós, em especial, Maria José, aos quais deposito todo amor e confiança. Obrigado pelos conselhos e palavras de incentivo.

Ao professor Gelmires Neves pela orientação, amizade e sugestões fornecidas para a elaboração do presente trabalho.

A minha coorientadora Juliana Cartaxo, pela sua orientação, incentivo, e pelos valiosos conhecimentos transmitidos ao longo desses seis anos de orientação.

A banca, pela sua orientação, incentivo, apoio, amizade e pelos valiosos conhecimentos transmitidos ao longo das defesas.

Aos meus colegas do laboratório de Tecnologia dos Materiais e da turma de mestrado, em especial, Ivna, Isabelle, Ítallo, Maria Eduarda, Vanderlane, Mykaell, Eudes, Adillys, Ester, Anna, Vithória, Fernanda, Camila e Adriano. Enfim, agradeço a todos por estarem presentes em minha vida, pelas horas de animação e pela disponibilidade em sempre me ajudar.

Ao coordenador da Pós-Graduação, Professor Romualdo Menezes.

A André e Márcia, secretários da Coordenação de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Obrigada por tudo.

A Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), que me proporcionou a oportunidade de cursar a Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Enfim, quero agradecer a todos que contribuíram direta e indiretamente para a conquista de mais uma vitória em minha vida.

RESUMO

Devido as elevadas energias superficiais que apresentam os pós cerâmicos, quando em meio líquido, as forças de van der Waals atuam no sentido da desestabilização das suspensões, pela formação de aglomerados. Com o objetivo de eliminar esses efeitos, são utilizadas substâncias que neutralizam essa reatividade entre as partículas, denominadas defloculantes. A eficiência dos defloculantes é investigada através das curvas de defloculação, que determinam a menor quantidade de defloculante necessária para conduzir as suspensões a seus menores valores de viscosidade aparente. Assim, o objetivo deste trabalho foi investigar a influência da concentração e tipo de defloculante nas propriedades físicas, por meio da análise granulométrica a laser, de argilas bentoníticas e cauliníticas, provenientes do Estado da Paraíba e da indústria. As argilas foram caracterizadas física, química e mineralogicamente pelas seguintes técnicas: análise granulométrica por difração a laser, difração de raios X, análise química por fluorescência de raios X, análise térmica e capacidade de troca de cátions. As argilas foram dispersas na concentração de 4% de sólidos com silicato de sódio, hexametáfosfato de sódio, carbonato de sódio, hexametáfosfato de sódio+carbonato de sódio, carbonato de sódio+hexametáfosfato de sódio e silicato de sódio+hexametáfosfato de sódio, a fim de obter as suas respectivas curvas de defloculação. Os resultados confirmaram que o melhor defloculante para as argilas bentoníticas foi o hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio e para as argilas cauliníticas foi o hexametáfosfato de sódio, pois apresentaram maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 μm e menor diâmetro médio, segundo a análise granulométrica. O equipamento Cillas 1064 apresentou maior potencialidade para ser utilizado no estudo da análise de distribuição de tamanho de partículas das argilas do Estado da Paraíba.

Palavras-chave: Argilas. Caracterização. Defloculação. Granulometria a laser.

ABSTRACT

Due to the high surface energies of the ceramic powders, when in liquid medium, the van der Waals forces act in the direction of the destabilization of the suspensions by the formation of agglomerates. In order to eliminate these effects, substances that neutralize this reactivity among the particles, called deflocculants, are used. The efficiency of the deflocculants is investigated through deflocculation curves, which determine the least amount of deflocculant required to drive the suspensions to their lowest apparent viscosity values. Thus, the objective of this work was to investigate the influence of the concentration and type of deflocculant on the physical properties, through the laser granulometric analysis of bentonite and kaolinite clays, from the State of Paraíba and industry. The clays were characterized physically, chemically and mineralogically by the following techniques: granulometric analysis by laser diffraction, X-ray diffraction, chemical analysis by X-ray fluorescence, thermal analysis and cation exchange capacity. The clays were dispersed at 4% solids concentration with sodium silicate, sodium hexametaphosphate, sodium carbonate, sodium hexametaphosphate + sodium carbonate, sodium carbonate + sodium hexametaphosphate and sodium silicate + sodium hexametaphosphate, in order to obtain their respective deflocculation curves. The results confirm that the best deflocculant for bentonite clays was sodium hexametaphosphate + sodium carbonate and for the kaolinite clays was sodium hexametaphosphate, as they presented a higher percentage of accumulated volume with a diameter of less than 2 μm and a smaller average diameter, the granulometric analysis. The Cillas 1064 equipment presented greater potential to be used in the study of particle size distribution analysis of the clays of Paraíba State.

Keywords: Clays. Characterization. Deflocculation. Laser granulometry.

PUBLICAÇÕES

BURITI, B. M. A. B.; PEREIRA, I. D. S.; SILVA, V. C.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A. Influência do silicato de sódio na purificação de argila bentonítica por tratamento de hidrociclonação. **Remap**, 2018 (aceito para publicação).

BRITO, B. M. A.; BASTOS, P. M.; GAMA, A. J. A.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Effect of carboxymethylcellulose on the rheological and filtration properties of bentonite clay samples determined by experimental planning and statistical analysis. **Cerâmica**, 2018 (aceito para publicação).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática da estrutura das lamelas de uma argila esmectita dioctaédrica.....	21
Figura 2 – Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica.....	22
Figura 3 – Estrutura da camada 1:1 da caulinita, com uma folha de tetraedros de SiO_4 e outra de octaedros de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$	24
Figura 4 – Representação esquemática do empilhamento de camadas 1:1 na caulinita.....	24
Figura 5 - Representação de uma curva de defloculação.....	30
Figura 6 – Fluxograma da metodologia utilizada.....	45
Figura 7 – Curva termogravimétrica e térmica diferencial da argila chocolate (AM1), sob razão de aquecimento de $12,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	52
Figura 8 – Curva termogravimétrica e térmica diferencial da argila BSOL (AM2), sob razão de aquecimento de $12,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	53
Figura 9 – Curva termogravimétrica e térmica diferencial da argila “ball clay” (AM3), sob razão de aquecimento de $12,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	53
Figura 10 – Curva termogravimétrica e térmica diferencial da argila caulim (AM4), sob razão de aquecimento de $12,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$	54
Figura 11 – DRX para a amostra chocolate (AM1) em #200 com e sem etilenoglicol.....	55
Figura 12 – DRX para a amostra BSOL (AM2) em #200 com e sem etilenoglicol. ...	56
Figura 13 – DRX para a amostra “ball clay “(AM3) em #200.....	56
Figura 14 – DRX para a amostra caulim (AM4) em #200.....	57
Figura 15 – Curva de defloculação da argila chocolate (AM1) com silicato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.	60
Figura 16 – Curva de defloculação da argila chocolate (AM1) com hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.....	61
Figura 17 – Curva de defloculação da argila chocolate (AM1) com carbonato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.	61
Figura 18 – Curva de defloculação da argila chocolate (AM1) com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.....	62
Figura 19 – Curva de defloculação da argila chocolate (AM1) com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.	62
Figura 20 – Curva de defloculação da argila chocolate (AM1) com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.....	63
Figura 21 – Curva de defloculação da argila BSOL (AM2) com silicato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.	72

Figura 22 – Curva de defloculação da argila BSOL (AM2) com hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.....	72
Figura 23 – Curva de defloculação da argila BSOL (AM2) com carbonato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.	73
Figura 24 – Curva de defloculação da argila BSOL (AM2) com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.	73
Figura 25 – Curva de defloculação da argila BSOL (AM2) com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.	74
Figura 26 – Curva de defloculação da argila BSOL (AM2) com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.	74
Figura 27 – Curva de defloculação da argila “ball clay” (AM3) com silicato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.	83
Figura 28 – Curva de defloculação da argila “ball clay” (AM3) com hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.....	83
Figura 29 – Curva de defloculação da argila “ball clay” (AM3) com carbonato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.	84
Figura 30 – Curva de defloculação da argila “ball clay” (AM3) com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.	84
Figura 31 – Curva de defloculação da argila “ball clay” (AM3) com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.	85
Figura 32 – Curva de defloculação da argila “ball clay” (AM3) com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.	85
Figura 33 – Curva de defloculação do caulim (AM4) com silicato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.	94
Figura 34 – Curva de defloculação do caulim (AM4) com hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.	94
Figura 35 – Curva de defloculação do caulim (AM4) com carbonato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.	95
Figura 36 – Curva de defloculação do caulim (AM4) com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.	95
Figura 37 – Curva de defloculação do caulim (AM4) com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.	96
Figura 38 – Curva de defloculação do caulim (AM4) com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química das amostras estudadas obtidas por espectroscopia por fluorescência de raios X.....	50
Tabela 2 – Capacidade de troca de cátions das amostras chocolate (AM1), BSOL (AM2), “ball clay” (AM3) e caulim (AM4) obtidas pelo método de azul de metileno. .	58
Tabela 3 – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com silicato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.....	64
Tabela 4 – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.	65
Tabela 5 – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com carbonato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.....	66
Tabela 6 – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.....	67
Tabela 7 – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.....	68
Tabela 8 – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.....	69
Tabela 9 – Comparação dos resultados obtidos pelos ensaios granulométricos para a amostra chocolate (AM1).	70
Tabela 10 – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com silicato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.....	76
Tabela 11 – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.	77
Tabela 12 – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com carbonato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.....	78
Tabela 13 – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern...	79
Tabela 14 – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.....	80
Tabela 15 – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.....	81
Tabela 16 – Comparação dos resultados obtidos pelos ensaios granulométricos para a amostra BSOL (AM2).	82
Tabela 17 – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com silicato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.....	87

Tabela 18 – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.	88
Tabela 19 – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com carbonato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.....	89
Tabela 20 – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.....	90
Tabela 21 – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.....	91
Tabela 22 – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.....	92
Tabela 23 – Comparação dos resultados obtidos pelos ensaios granulométricos para a amostra “ball clay” AM3.....	93
Tabela 24 – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com silicato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.....	97
Tabela 25 – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.	98
Tabela 26 – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com carbonato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.....	99
Tabela 27 – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.	100
Tabela 28 – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.....	101
Tabela 29 – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.....	101
Tabela 30 – Comparação dos resultados obtidos pelos ensaios granulométricos para a amostra caulim (AM4).	102

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG - Análise granulométrica por difração a laser

cm - centímetro

CTC - Capacidade de troca de cátions

DRX - Difração de raios X

DTA - Análise térmica diferencial

EDX - Análise química por fluorescência de raios X

g - grama

h - hora

L - litro

K_{ads} - constante de adsorção do processo

m^3 - metro cúbico

meq - miliequivalente

MG - verde de malaquita

min - minuto

mL - mililitro

mm - milímetro

μm - micrômetro

n° - número

NaDIS - Disilicato de sódio

NaHMP - Hexametáfosfato de sódio

PB - Paraíba

PM - Peso molecular

rpm - Rotação por minuto

TG - Análise termogravimétrica

°C - Graus Celcius

LISTA DE SÍMBOLOS

° - graus

% - Porcentagem

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	Bentonitas	20
2.2	“Ball clay”.....	23
2.3	Caulim	26
2.4	Comportamento reológico de suspensões	27
2.4.1.1	Curvas de defloculação.....	29
2.5	Defloculantes.....	30
2.6	Análise granulométrica	33
2.7	Estado da arte	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	Materiais	45
3.2	Metodologia	45
3.2.1	Preparação das amostras	46
3.2.2	Caracterização das amostras <i>in natura</i>	46
3.2.2.1	Análise granulométrica por difração a laser (AG)	47
3.2.2.2	Análise química por fluorescência de raios X (EDX)	48
3.2.2.3	Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA)	48
3.2.2.4	Difração de raios X (DRX)	48
3.2.2.5	Capacidade de troca de cátions (CTC).....	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	Caracterização das argilas naturais (Etapa I)	50
4.1.1	Análise química por fluorescência de raios X (EDX).....	50

4.1.2	Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA).....	52
4.1.3	Difração de raios X (DRX).....	55
4.1.4	Capacidade de troca de cátions (CTC).....	58
4.2	Caracterização das argilas (Etapa II).....	59
4.2.1	Análise granulométrica a laser (AG).....	59
4.2.1.1	Argila chocolate (AM1).....	60
4.2.1.2	Argila BSOL (AM2).....	71
4.2.1.3	Argila “ball clay” (AM3).....	83
4.2.1.4	Caulim (AM4).....	94
5	CONCLUSÃO.....	104
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	105
	REFERÊNCIAS.....	106
	APÊNDICE.....	117

1 INTRODUÇÃO

As argilas que contêm caulinita, esmectita e illita, são matérias-primas naturais envolvidas em uma variedade de aplicações industriais, as quais são selecionadas principalmente com base na composição química e mineralógica (Volzone e Garrido, 2012). Caulins, bentonitas, “ball clay”, argilas refratárias são tipos especiais de argilas que têm definições particulares, quer pelo emprego tecnológico da argila, da origem geológica ou pela composição mineralógica (Sousa, 1989).

Sabe-se que o conhecimento da distribuição granulométrica de sistemas particulados é um pré-requisito fundamental em muitas operações unitárias durante o seu processamento. Sendo assim, a distribuição do tamanho de partículas influencia de maneira significativa em várias etapas de produção cerâmica, afetando a resistência mecânica, a densidade e as propriedades térmicas e elétricas dos produtos acabados, portanto, a sua determinação é uma etapa crítica em todos os processos que de alguma maneira envolvam materiais na forma de pós.

Pode-se dizer que, a maioria das indústrias cerâmicas mundiais, utilizam o processamento via úmida, e faz-se necessário o entendimento das propriedades reológicas das suspensões dos pós, refletindo numa maior homogeneização da massa, redução de defeitos no produto acabado, melhor controle microestrutural e redução dos custos envolvidos na produção (Oliveira *et al.*, 2000). Para tanto, as suspensões devem apresentar elevada estabilidade à formação de aglomerados, traduzindo-se em baixas viscosidades a elevadas concentrações de sólidos.

Conforme a literatura, pode-se dizer que existe um esforço para obter pós dispersos, utilizando agentes dispersantes em meios aquosos e não aquosos (Romagnoli e Andreola, 2007; Lu *et al.*, 2011; Castellini *et al.*, 2013; Vanderlind *et al.*, 2015; Jia *et al.*, 2016; El Hafid *et al.*, 2017; Rebolledo *et al.*, 2017), onde as partículas desses pós podem ser estabilizadas através de efeitos eletrostáticos ou estéricos. Sabe-se também que o comportamento reológico das suspensões concentradas é afetado por uma série de fatores, incluindo distribuição de tamanho de partícula, forma de partícula e fração volumétrica do sólido (Nikumbh e Adhyapak, 2012).

Os agentes dispersantes ou defloculantes são aditivos químicos que conferem a uma dispersão de argila-água uma forte diminuição da viscosidade aparente (Gil *et al.*, 1997; Andreola *et al.*, 2004; Salehpour *et al.*, 2009). A interação com os minerais de argila é de interesse para muitos processos industriais, sendo necessário o

emprego de defloculantes em várias fases do processamento por via cerâmica em pó (Galassi *et al.*, 2001; Roncari *et al.*, 2004; Gaydardzhiev *et al.*, 2006). Como grandes quantidades de silicatos em camadas, incluindo montmorillonita e illita, são encontradas nas matérias-primas cerâmicas, sua interação com o defloculante usado vale a pena investigar. Dentre os defloculantes mais utilizados pela indústria cerâmica, os sais à base de sódio tem importante destaque, por seu baixo custo e considerável efeito defloculante (Ortega *et al.*, 1996).

A eficiência dos defloculantes é investigada através das curvas de defloculação, que objetivam determinar a menor quantidade de defloculante necessária para conduzir as suspensões a menores valores de viscosidade aparente. Diversas metodologias (Sousa, 1989; Gomes *et al.*, 2003; Gomes *et al.*, 2005; Cargnin *et al.*, 2012; Meneghel, 2012; Nikumbh e Adhyapak, 2012; Menezes *et al.*, 2014; Vanderlind *et al.*, 2015) vêm sendo propostas com intuito de determinar o ponto ideal, uma vez que, devido aos diferentes perfis que as curvas podem apresentar, não é tão óbvia a sua determinação.

O ensaio de granulometria por difração a laser é realizado com utilização de um equipamento chamado granulômetro a laser e esse aparelho vem incrementar o campo da pesquisa, pois possibilita agilizar a determinação do tamanho das partículas do solo, quando comparado ao ensaio de sedimentação tradicional para se obter as mesmas informações. Sua simplicidade e rapidez facilitam e estimulam o seu uso.

Vale ressaltar que, há poucos relatos na literatura sobre a defloculação de argilas utilizando diferentes tipos de defloculantes para se obter o melhor dispersante, resultando em uma metodologia para cada tipo de argila específica. Neste sentido, há necessidade de novas pesquisas sobre a defloculação de argilas bentoníticas e caulínicas do Estado da Paraíba com elevadores teores de contaminantes, a fim de aumentar a oferta de matérias-primas em nível nacional, como também novas aplicações industriais. Reforçar a investigação sobre o comportamento reológico de suspensões é muito importante para melhorar a qualidade e o desempenho das mesmas, pois estas dispersões podem ser afetadas por uma série de fatores, sendo inadequadas para a maioria das aplicações industriais.

Assim, o objetivo deste trabalho foi investigar a influência da concentração e tipo de defloculante nas propriedades físicas, por meio da análise granulométrica a laser, de argilas bentoníticas e caulínicas, provenientes do Estado da Paraíba e da Indústria para aplicações industriais mais nobres.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Bentonitas

Pode-se definir bentonita como sendo uma rocha composta principalmente por um argilomineral esmectítico (montmorilonita), formada pela desvitrificação e subsequente alteração química de material vítreo, oriundo da decomposição de rochas vulcânicas, de preferência ácidas, depositadas sobre lagos ou rios de baixa turbulência (Menezes *et al.*, 2008; Barbosa *et al.*, 2012; Abdou *et al.*, 2013).

As argilas bentoníticas são materiais constituídos por um ou mais argilominerais esmectíticos e alguns minerais acessórios (principalmente quartzo, cristobalita, micas, feldspatos e alguns outros argilominerais, como a caulinita). Têm partículas de tamanhos que variam de 2 µm a tamanhos bastante pequenos como 0,1 µm em diâmetro, com tamanho médio de 0,5 µm e com formato de placas ou lâminas (Ferreira *et al.*, 2008; Paiva *et al.*, 2008; Silva e Ferreira, 2008).

As bentonitas receberam essa denominação devido à sua localização, como primeiro depósito comercial de uma argila plástica, encontrada em Fort Benton, no estado de Wyoming, EUA, em 1897, onde essa argila tinha uma propriedade específica e peculiar de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de água e formar géis tixotrópicos em meios aquosos em concentrações muito baixas em torno de 2%. Para esta argila foi proposta a denominação de "taylorite", sugerindo-se em seguida "bentonita", uma vez que a primeira denominação já era utilizada (Sousa, 1989; Ferreira *et al.*, 2008).

A estrutura dos argilominerais montmoriloníticos é composta por duas folhas tetraédricas de sílica (SiO₂) com uma folha octaédrica central de alumina (Al₂O₃), que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas (Porto e Aranha, 2010; Tonnesen *et al.*, 2012) conforme representado na Figura 1.

Nesse tipo de estrutura, as folhas de tetraedros e folhas diferentes encontram-se adjacentes, enquanto os átomos de oxigênio localizam-se em posições opostas, levando a uma fraca ligação entre as camadas. Além disso, existe forte potencial repulsivo na superfície das camadas, resultante do desbalanceamento elétrico (Tonnesen *et al.*, 2012).

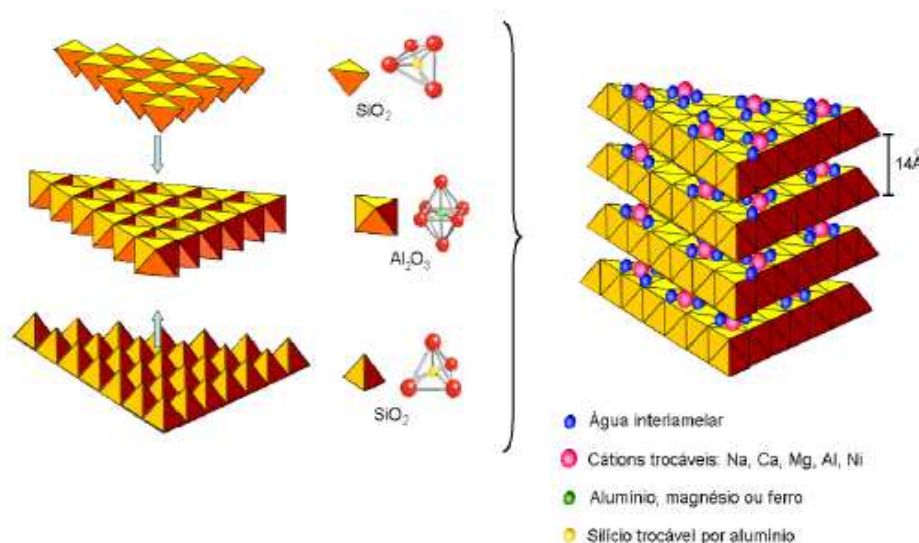


Figura 1 – Representação esquemática da estrutura das lamelas de uma argila esmectita dioctaédrica (Martins, 2009).

Substituições isomórficas na folha tetraédrica (em que o Si^{4+} pode ser substituído por Al^{3+} , Fe^{3+}) e na folha octaédrica (em que o Al^{3+} pode ser trocado por cátions Mg^{2+} , Fe^{2+}) deixam como resultado um desbalanceamento elétrico que é compensado por cátions, como Na^+ e Ca^{2+} , que se posicionam entre as lamelas e são intercambiáveis, dando origem às denominações sódica e cálcica das bentonitas. Estes dois fatores contribuem para o aumento da distância entre as camadas quando em presença de água (Sousa, 1989; Sousa, 2010; Tonnesen *et al.*, 2012). No entanto, o íon Na^+ tem maior facilidade de hidratação que o íon Ca^{2+} , assim, quando as lamelas têm suas cargas compensadas pelo íon sódio, de menor valência, ficam mais afastadas devido a menor energia de interação, de modo a permitir a penetração de uma maior quantidade de água no espaço entre as lamelas (Baltar *et al.*, 2003). Esta diferença está representada na Figura 2.

Os argilominerais montmoriloníticos exibem uma alta capacidade de troca de cátions (CTC), isto é, os íons fixados na sua superfície, entre as camadas e dentro dos canais do retículo cristalino podem ser trocados numa reação química por outros íons presentes em uma solução aquosa, sem que isto venha trazer uma modificação de sua estrutura cristalina (Odom, 1984). A CTC desses materiais varia de 80 a 150 meq/100g, sendo superior aos demais argilominerais que geralmente não ultrapassa 40 meq/100g (Sousa, 1989).

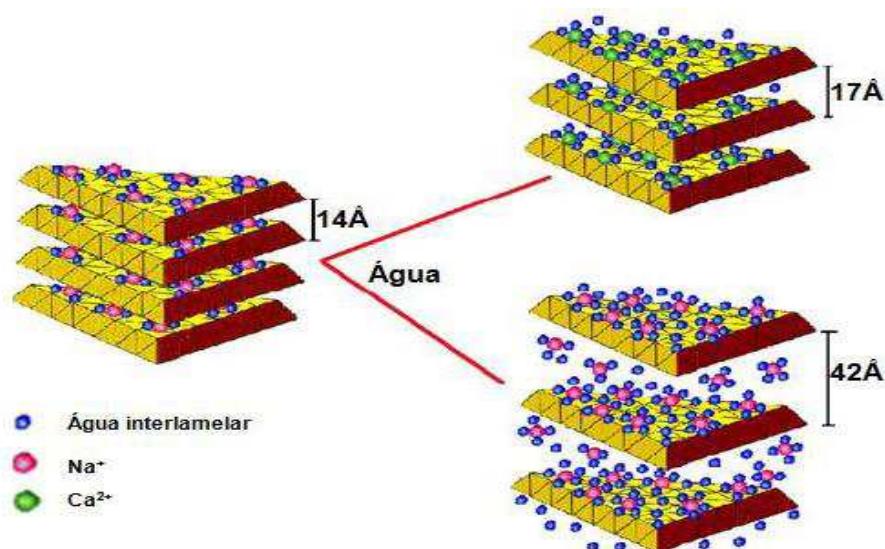


Figura 2 – Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica (Martins, 2009).

Como as argilas bentoníticas admitem grandes modificações planejadas em sua microestrutura, permitindo assim obter propriedades específicas, faz com que esses materiais sejam as argilas com uma imensa gama de usos industriais (Silva *et al.*, 2012).

Os principais usos das bentonitas podem ser divididos em três categorias. Na primeira estão incluídas as aplicações como em fundições, materiais de vedação em engenharia civil, pelotização de minérios de ferro e em fluidos de perfuração, sendo estas as que apresentam maior consumo. Na segunda, estão as aplicações de menor consumo, como em tintas, adesivos, usos farmacêuticos, cosméticos, como cargas e na purificação de águas. E na terceira, são as novas tendências, como nanocompósitos, engenharia de nanopartículas e heteroestruturas porosas (Lagaly e Ziesmer, 2003).

O mercado de bentonita está muito concentrado nos EUA, sendo considerado o maior produtor de bentonitas do mundo, e o Brasil figura entre os dez principais produtores mundiais, explorando depósitos relativamente pequenos, sendo que os mais importantes estão localizados no Nordeste, no Município de Boa Vista, no Estado da Paraíba, representando cerca de 90% da produção nacional.

No entanto, o elevado volume de extração de forma desordenada dessas jazidas por mais de 50 anos ocasionou o esgotamento das variedades de boa qualidade (Menezes *et al.*, 2009). Dessa forma houve a necessidade de descobrir

novos depósitos, mas as argilas obtidas apresentam em sua constituição elevadas quantidades de quartzo, caulinita, mica e carbonatos. A presença desses minerais acessórios compromete em muito sua aplicação industrial, principalmente em uso mais nobre (Menezes *et al.*, 2009; Pereira *et al.*, 2014; Figueirêdo *et al.*, 2015), sendo dessa forma necessário a purificação dessas argilas.

2.2 “Ball clay”

Argilas “ball clays” são definidas como argilas caulínicas sedimentares de elevada plasticidade, refratárias, de coloração variada de creme-clara a branca, após queima em ambiente atmosférico oxidante e granulometria muito fina, com cerca de 80% em peso abaixo de 2 μm (Menezes *et al.*, 2014). Argilas sedimentares (ou argilas secundárias) são materiais que foram transportados geologicamente do local de sua formação para outros locais por ação do meio ambiente (Dodd, 1994). No Brasil as argilas do tipo “ball clay” são denominadas argilas plásticas para cerâmica branca.

Os depósitos mais abundantes de argilas do tipo “ball clay” estão localizados nos Estados Unidos, Inglaterra, Alemanha e Ucrânia. Esses depósitos apresentam formas lenticulares, são originados da deposição de material sedimentar em pântanos, lagos, deltas de rios e planícies que sofreram inundações (Murray, 2007), estão associados a bacias terciárias formando, geralmente, várias camadas de argila alternadas com matéria-orgânica e areias (Motta *et al.*, 2004; Reeves *et al.*, 2006).

A expressão “ball clay” (argila bola em tradução literal) é atribuído a forma de exploração dessa argila na Inglaterra há 50 anos, onde a argila era cortada no piso da cava da mina na forma de cubos que por manuseio transformavam essas argilas, altamente plásticas, em bolas em torno de 15 kg (Mccuiston, 1997; Wilson, 1998).

O principal constituinte das “ball clays” é a caulinita, no entanto, outros argilominerais e minerais acessórios também são observados, incluindo haloisita, illita, esmectitas, quartzo, feldspatos e, ocasionalmente, calcita e gibsita (Santos, 1992; Murray, 2007), onde a forma, o tipo e quantidades destes, podem influenciar o uso, as rotas de processo e a aplicação da argila na indústria cerâmica. O argilomineral caulinita é um sílico-aluminato com estrutura em camadas (ou lamelar), formado pelo empilhamento regular de camadas constituídas por uma folha de tetraedros de SiO_4 , ordenados em forma hexagonal, e uma folha de octaedros de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ligadas entre si por oxigênios em comuns. As folhas tetraédricas e octaédricas são contínuas nas

direções dos eixos cristalográficos a e b e estão empilhadas umas sobre as outras na direção do eixo cristalográfico c. A Figura 3 ilustra as folhas de tetraedros e octaedros dentro da camada de caulinita e a Figura 4 o empilhamento dessas camadas. Como esse argilomineral possui camadas formadas por duas folhas diz-se que se trata de silicatos em camadas 1:1 ou difórmicos (Santos, 1992; Bergaya *et al.*, 2006).

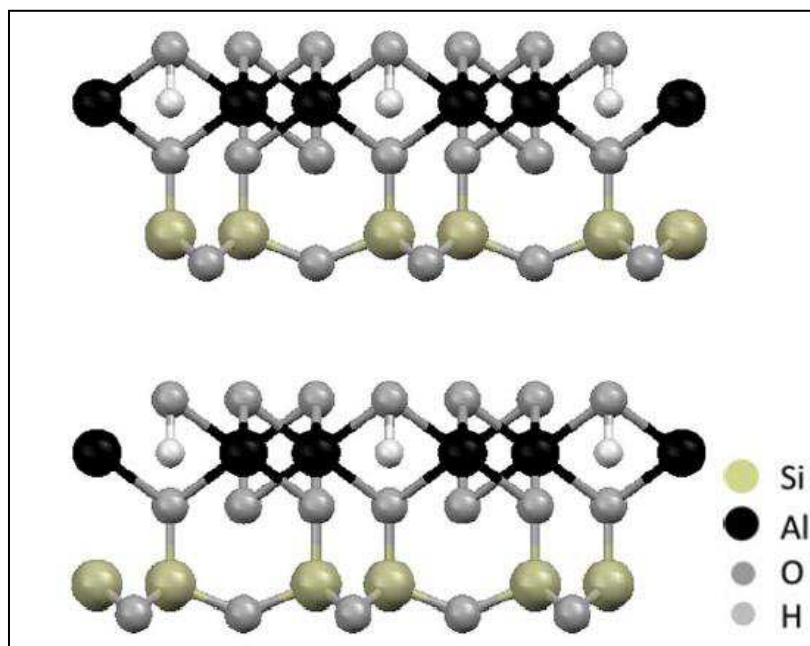


Figura 3 – Estrutura da camada 1:1 da caulinita, com uma folha de tetraedros de SiO_4 e outra de octaedros de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ (Menezes *et al.*, 2014).

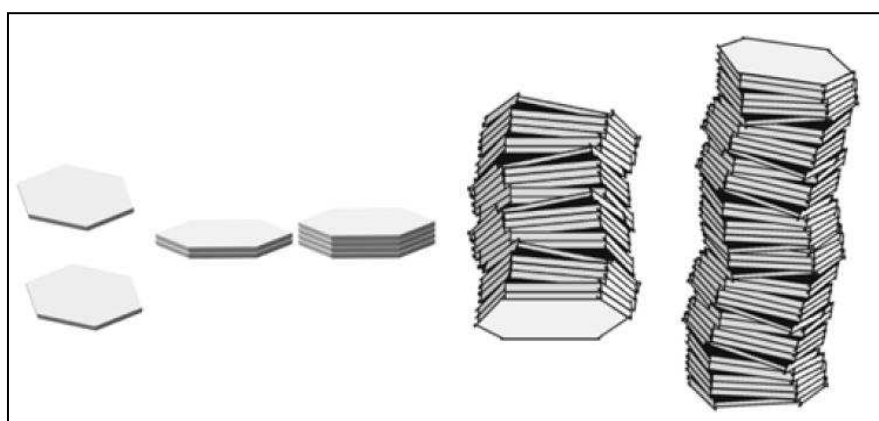


Figura 4 – Representação esquemática do empilhamento de camadas 1:1 na caulinita (Menezes *et al.*, 2014).

O quartzo encontrado nas “ball clays” não é o mesmo material, grosseiro e angular, que o observado nos caulins, apresentando granulometria mais fina e arredondada, em virtude das várias diferentes sequências de transporte que sofre o material sedimentar (Wilson, 1998). Assim, esse quartzo comporta-se de maneira

distinta durante o processamento, possibilitando um empacotamento mais eficiente do sistema e reagindo de forma mais intensa durante a queima.

A montmorilonita presente nas “ball clay”, mesmo em pequenas quantidades, como material acessório, possui uma significativa influência no comportamento desse material quando utilizado no processamento cerâmico. A presença de montmorilonita aumenta a resistência a verde do material e sua plasticidade, mas também a retração de secagem e de queima. No entanto, o principal efeito da presença de montmorilonita é no comportamento reológico das argilas, desestabilizando o desempenho de deflocação no que se refere ao aumento da viscosidade (Menezes *et al.*, 2014).

A montmorilonita também contém ferro, o que é danoso para a cor de queima e responsável pela maior retração de queima nas argilas contendo montmorilonita. Nesse sentido, as “ball clays” de melhor qualidade são as que apresentam baixos teores de ferro e óxido de titânio e que queimam branco ou com cores claras.

As argilas “ball clay” apresentam variada gama de coloração, indo desde o cinza clara ao negro, conforme o teor de material carbonáceo. As “famosas” argilas inglesas de Devon e Dorset, utilizadas em todo o mundo como agentes ligantes, apresentam colorações azuladas e negras devido ao elevado teor de matéria-orgânica presente, como lignina e ácidos húmicos, já as “ball clays” nacionais apresentam uma maior variabilidade de coloração, observando-se argilas cremes, cinzas, esverdeadas, etc (Menezes *et al.*, 2014).

A cor escura, comum a essas argilas, deve-se à presença de matéria orgânica, que pode ser encontrada em teores de até 16% (em massa), porém em geral não ultrapassa 1 a 2%. A matéria orgânica nestas argilas pode estar presente desde a forma de fragmentos de lignina até como ácido húmico na forma de colóide protetor nas partículas argilosas, que é oxidado facilmente durante a queima (Sánchez *et al.*, 1997; Wilson, 1998). O material carbonáceo tem um profundo efeito na resistência a verde da argila, com seu módulo de ruptura aumentando diretamente com a quantidade de matéria-orgânica.

Historicamente, as duas regiões com depósitos clássicos brasileiros correspondem a São Simão (SP) e Oeiras (PI). Mais, com aumento da demanda e a tendência de regionalização do parque cerâmica brasileiro, entraram em produção mais de duas dezenas de novas minas.

O tamanho médio, forma e distribuição das partículas constituintes das argilas são importantes propriedades físicas intimamente relacionadas com suas aplicações.

Tais características afetam muitas das propriedades tecnológicas das argilas, como viscosidade, absorção de água, plasticidade, resistência após conformação, taxa de colagem, resistência após queima, entre outras (Murray, 2000).

As principais funções das “ball clays” no corpo cerâmico são: conferir plasticidade e resistência a verde, ajudando a manter a coesão da massa cerâmica após a conformação da peça. Outras propriedades do corpo cerâmico também são muito dependentes das características da “ball clay” utilizada na formulação da massa, como resistência após queima, cor, refratariedade, controle de retração de secagem e de queima e propriedades reológicas durante a conformação da peça (como facilidade de colagem, comportamento tixotrópico, etc.). As propriedades reológicas são governadas em grande parte pela mineralogia, tamanho de partícula, carga superficial e teor e tipo de matéria-orgânica presente na argila (Reeves *et al.*, 2006; Murray, 2007), e dessa forma suas propriedades reológicas são ideais para colagem e usadas na preparação de massas cerâmicas para a produção de placas (revestimentos - pisos e azulejos), porcelanas e louça de mesa, peças sanitárias e isolantes elétricos (Motta *et al.*, 1993; Menezes *et al.*, 2003; Mccuistion e Wilson, 2006).

2.3 Caulim

O caulim é uma importante matéria-prima industrial que tem uma grande variedade de aplicações para vários campos da indústria, como papel, borracha, plásticos, cimento, vidro, cerâmica e refratários. Esta matéria-prima amplamente utilizada é comumente uma mistura complexa de diferentes minerais por causa de sua origem natural (Konta, 1995; Harvey e Murray, 1997; Murray, 2000; Castelein *et al.*, 2001). Ocorre como um produto de alteração das rochas granitóides e consiste principalmente de caulinita, um silicato de alumínio hidratado, cuja célula unitária é expressa por $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ e pequenas quantidades de impurezas como micas, outros filossilicatos, óxidos de ferro / titânio e quartzo (Gruner, 1932; Silva *et al.*, 2011).

A caulinita é um filossilicato (argilo-mineral) com composição química teórica de 39,50% de Al_2O_3 , 46,54% de SiO_2 e 13,96% de H_2O ; no entanto, podem ser observadas pequenas variações em sua composição. Normalmente, a caulinita apresenta partículas hexagonais (Santos, 1975).

Entre suas características cerâmica mais comuns destacam-se a cor branca de queima, refratariedade, plasticidade média a baixa e baixa resistência mecânica a verde. Devido a estas últimas características são utilizadas em conjunto com as argilas plásticas para formar as diversas massas de cerâmica branca (Motta *et al.*, 2004). Além disso, o caulim apresenta uma granulometria fina, baixa abrasividade, estabilidade química e forma específica das partículas do mineral de argila componente (Cheng *et al.*, 2012).

O caulim pode ser de origem primária (residual) ou secundária (transportado ou sedimentar), sendo que o primeiro tipo é o mais comum em se tratando de matéria-prima cerâmica produzida no Sudeste brasileiro. Nesta região, a rocha-mãe é geralmente ígnea e metamórfica e o porte dos depósitos primários varia de pequenos bolsões pegmatíticos a maciços granitóides de grande porte.

Na região Sul, importantes jazidas estão relacionadas com a alteração de rochas vulcânicas ácidas (SC) e anortositos (RS); no Nordeste, associados aos pegmatitos (PB/RN), a sedimentos cretácicos e terciários (BA) e; no Norte, ocorrem os grandes depósitos sedimentares terciários da região amazônica, estes últimos lavrados para abastecimento da indústria mundial de papel (Motta *et al.*, 2004).

Luz e Chaves (2000) relatam que o caulim geralmente contém acessórios, que podem representar de 40 a 50% no volume do material extraído e às vezes até mais do que isso. A presença de tais minerais, dependendo de sua aplicação, pode afetar negativamente o valor industrial do depósito, como a alvura, brancura, viscosidade e a abrasividade. Assim, argilas e caulins precisam ser beneficiadas para eliminar tais minerais acessórios, com o objetivo de melhorar as propriedades de brancura e abrasividade, resultando em um produto mais competitivo, com maior qualidade.

2.4 Comportamento reológico de suspensões

Os parâmetros que influenciam o comportamento reológico de suspensões dependem da concentração de sólidos (Oliveira *et al.*, 2000). Para baixa concentração (< 5% em volume), onde se verifica baixa frequência de colisões entre as partículas, a viscosidade da suspensão é normalmente constante em função da taxa (ou tensão) de cisalhamento e a suspensão comporta-se como um fluido newtoniano. Neste caso, os principais fatores que afetam a viscosidade são a concentração volumétrica de

sólidos e características do meio líquido (viscosidade, densidade e temperatura). A medida que a concentração de sólidos é aumentada e as partículas passam a interagir entre si, o comportamento reológico da suspensão se desvia do modelo newtoniano e passa a depender não só dos fatores mencionados acima, como também de uma série de outras variáveis, destacando-se os seguintes fatores: forças de repulsão e atração, tamanho, distribuição granulométrica, densidade, área específica e características morfológicas das partículas (Chander, 1998).

Suspensões são misturas do tipo sólido/líquido formadas por um conjunto de partículas distribuídas de forma relativamente uniforme através de um meio líquido. As partículas em suspensões podem adquirir cargas elétricas na superfície quando em contato com o meio líquido. Esta carga superficial pode ter várias origens, dependendo da natureza da partícula e do meio circundante. Para partículas dispersas em líquidos as principais contribuições para a carga elétrica são a ionização de grupos químicos superficiais e a adsorção diferencial de íons com cargas diferentes, a partir da solução (Oliveira *et al.*, 2000).

A estabilidade de uma suspensão é mantida quando se instaura a barreira energética que impede a aglomeração de suas partículas. Em uma suspensão estável há uma distribuição aleatória de partículas no interior de sua fase líquida, se essas partículas atuam individualmente, a suspensão é dita como defloculada. Por outro lado, se as partículas tendem a formar aglomerados, a fase sólida deve ser tratada como um todo, já que suas partículas formam uma estrutura tridimensional e/ou uma fase independente, então a suspensão é definida como floculada (Delavi, 2011). As partículas de argilomineral podem existir em quatro diferentes estados: a) disperso-defloculado, b) disperso-floculado, c) agregado-defloculado e d) agregado-floculado (Chilingarian e Vorabutr, 1983).

No estado a) disperso-defloculado as forças de atração entre as partículas de argilomineral são mínimas, aumentando a área superficial e resultando no aumento da viscosidade plástica. Esse estado de suspensão resulta em alta viscosidade plástica, porém baixa força gel.

No estado b) disperso-floculado há uma redução da área superficial e como consequência, tem-se uma viscosidade plástica baixo que a do primeiro caso discutido. Nesse estado, as plaquetas do argilomineral também exibem forças atrativas mais fortes, resultando em maior força gel.

No estado c) agregado-defloculado, ocorre a redução da área superficial das plaquetas de argilomineral. Essa diminuição de forças atrativa inter-partícula resulta em viscosidade plástica mais baixa e força gel maior que os dois casos anteriores.

No estado d) agregado-floculado, possui uma menor área superficial de plaquetas de argilomineral. Consequentemente, exibe viscosidade plástica mais baixa e força gel mais alto dentre os quatro estados. Em todos os quatro casos, a densidade de argila por unidade de volume de fluido é assumida como sendo a mesma.

Quando uma solução não se encontra suficientemente defloculada ou desaglomerada, as partículas primárias permanecem unidas, constituindo flocos ou aglomerados com água aprisionada em seu interior. Essa água aprisionada não está disponível para o escoamento, de modo que a suspensão se comporta como se a fração volumétrica de sólidos fosse maior. Em consequência, a viscosidade aparente de suspensões de partículas floculadas ou aglomeradas é mais elevada do que com partículas dispersas (Ortega *et al.*, 1997).

Como as partículas de uma suspensão coloidal de argila estão sujeitas a ocorrência de colisões entre si devido ao movimento browniano, as partículas estão sujeitas a dois tipos de interação simultaneamente: (1) forças de atração de van der Waals, (2) forças de ordem repulsivas (Hunter, 1993). Em oposição às forças atrativas, se manifestam as forças repulsivas, que podem ser de dois tipos:

- forças de ordem eletrostática: devido à sobreposição dos campos elétricos existentes em torno de toda partícula coloidal de argila. A presença da dupla camada iônica em torno das partículas impede que estas 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;
- forças de origem estérica: quando sobre a superfície de partículas coloidais estão adsorvidas moléculas orgânicas poliméricas, surge um novo tipo de força de repulsão entre as partículas.

2.4.1.1 Curvas de defloculação

A escolha crescente, por parte das indústrias cerâmicas mundiais, pelo processamento via úmida faz com que seja cada vez mais necessário o entendimento das propriedades reológicas das suspensões de pós cerâmicos. Para tanto, as

suspensões devem apresentar elevada estabilidade à formação de aglomerados, traduzindo-se em baixas viscosidades a elevadas concentrações de sólidos (Dinger, 2002).

Em virtude das elevadas energias superficiais que apresentam os pós cerâmicos, quando em meio líquido, as forças de van der Waals atuam no sentido da desestabilização das suspensões, pela formação de aglomerados (Staneva *et al.*, 1995), como descrito anteriormente. Com o objetivo de eliminar esses efeitos, são utilizadas substâncias que buscam neutralizar essa reatividade entre as partículas.

Tais substâncias, denominadas defloculantes, podem atuar segundo três mecanismos básicos: estabilização eletrostática, estérica e eletroestérica (Ortega *et al.*, 1997). Em laboratório, a eficiência dos defloculantes é, comumente, investigada através das curvas de defloculação, que objetivam determinar a menor quantidade de defloculante necessária para conduzir as suspensões a seus menores valores de viscosidade aparente, como mostra a curva típica da Figura 5.

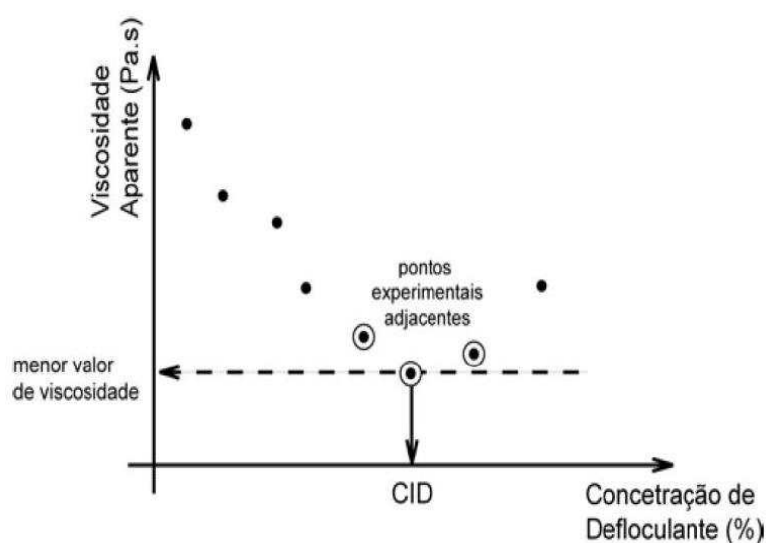


Figura 5 - Representação de uma curva de defloculação (Gomes *et al.*, 2005).

2.5 Defloculantes

Quase todos os campos de aplicação de argila envolvem dispersões em água ou outro fluido. Em tecnologia é frequentemente necessário usar suspensões de argila bastante concentradas, que devem ser suficientemente fluidas para serem vertidas ou bombeadas e, portanto, requerem a adição de produtos químicos, incluindo sais

inorgânicos, alcalis e compostos orgânicos, que são capazes de liquefazer argila rígida e suspensão floculada (Eyring, 1960).

A defloculação de uma suspensão de argila é o resultado de troca de íons entre o íon básico de defloculante e um íon básico de argila (Dias, 2004). A curva de defloculação pode ser obtida por técnicas de química analítica, ou por medida de viscosidade da suspensão variando-se o teor de defloculante adicionado à amostra em suspensão.

O defloculante é uma substância que, adicionada em pequena quantidade a uma massa cerâmica fluida, tem a capacidade de impedir o aglomeramento das partículas coloidais e por consequência a sua precipitação. Os defloculantes podem também ser divididos em orgânicos e inorgânicos. Os inorgânicos são de base eletrolítica (bases monovalentes, eletrólitos básicos, carbonato de sódio, silicato de sódio e fosfato de sódio). Os orgânicos podem ser eletrolíticos e não eletrolíticos e como exemplos podem ser citados os ácidos húmicos e derivados, compostos de tanino, derivados acrílicos, derivados de amônio e os oxalatos.

Na indústria é comum o uso de carbonato de sódio, silicatos de sódio, boratos de sódio, pirofosfato de sódio e hexametáfosfato de sódio, devido ao seu baixo custo e seu razoável poder de defloculação, o silicato de sódio tem sido um dos defloculantes mais utilizados na indústria (Dinger, 2002).

As argilas que possuem o Na^+ como cátion predominante, apresentam a propriedade de inchar na presença de água, aumentando várias vezes o seu volume inicial, isto porque o Na^+ permite que várias moléculas de água sejam adsorvidas, aumentando a distância entre as camadas e, conseqüentemente, separando as partículas de argila umas das outras. No caso das argilas policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas e de massa. Esta diferença pode ser observada quando as argilas sódicas e policatiônicas estão em meio aquoso. Após agitação e repouso, as sódicas apresentam-se em um sistema homogêneo, com todas as partículas dispersas no meio líquido (defloculado) (Amorim *et al.*, 2006).

As substâncias ácidas exercem um forte poder floculante sobre as suspensões de argila, pois o pH ácido favorece a formação de uma carga positiva sobre a aresta da partícula de argila, 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. Como resultado forma-se uma

estrutura tipo “cartas de baralho” e a suspensão se torna em um gel rígido, com baixo valor de índice de empacotamento, onde o líquido fica retido nos interstícios entre as partículas (Neto, 1999).

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:

- base monovalente e seus sais derivados: Com íons de metal alcalino do tipo Na^+ e Li^+ , sua adição provoca 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. Deste 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. Este fenômeno é conhecido como “hiperdefloculação” ou “sobredefloculação”, ou seja, a defloculação possui um ponto máximo que, quando ultrapassado, torna a suspensão novamente instável (Ravaglioli e Zannini, 1989; Pozzi, 1994; Neto, 1999);
- bases polivalentes e seus sais derivados: normalmente conduzem a uma forte floculação, pois seus cátions apresentam uma alta relação carga/diâmetro (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) (Zerrouk *et al.*, 1990; Neto, 1999). 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 (Barak, 1989). 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).

Assim, os defloculantes agem na superfície das partículas inibindo a aglomeração causada pelas forças de atração, de forma a neutralizá-las. Essa interação repulsiva é produzida por três mecanismos diferentes: eletrostático, estérico e eletrostérico.

2.6 Análise granulométrica

Um dos aspectos que mais influencia os fenômenos físicos e químicos que ocorrem no solo é a composição mineralógica. A mineralogia das frações areia e silte é constituída, em geral, por minerais resistentes ao intemperismo, como quartzo, além de outros minerais primários em quantidades variáveis, como olivinas, anfibólios, piroxênios, feldspatos e micas. Já a fração argila constitui-se, via de regra, por minerais de natureza secundária, resultantes de processos de alteração física, química e biológica, independentemente de terem sido formados *in situ* ou transportados (Allen e Hajek, 1989; Fontes, 2002).

Dentre os minerais não silicatados, os óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de Fe e Al, que por simplificação são genericamente chamados de óxidos, são minerais de natureza secundária de importância muito significativa para os solos de regiões tropicais em geral e dos solos brasileiros em particular. Em análises de solo, onde a dispersão das partículas é fundamental para obtenção acurada de resultados, esses minerais não silicatados têm forte influência na eficiência da dispersão. Atuando como agentes cimentantes, fazem com que a utilização de pré-tratamentos na análise granulométrica se torne necessária, removendo os óxidos através da utilização de solução de ácido clorídrico 0,05 mol/L, como indica Barreto (1986).

Considerando solos representativos de regiões áridas e semi-áridas, caracteristicamente, eles possuem mineralogia de natureza secundária rica em silício, formando estruturas laminares capazes de fornecer elevadas quantidades de cargas elétricas negativas. As substituições isomórficas são responsáveis pela geração dessa carga, onde a troca de um elemento de maior valência por outro de menor valência irá disponibilizar carga elétrica líquida negativa ao mineral. Minerais como montmorilonita e vermiculita são bons exemplos representativos desta classe (Vieira, 1988).

A análise granulométrica consiste na determinação das dimensões das partículas que constituem as amostras (presumivelmente representativas dos sedimentos) e no tratamento estatístico dessa informação. Basicamente, o que é necessário fazer, é determinar as dimensões das partículas individuais e estudar a sua distribuição, quer pelo peso de cada classe dimensional considerada, quer pelo seu volume, quer ainda pelo número de partículas integradas em cada classe. Na realidade, estas três formas têm sido utilizadas (Dias, 2004).

Assim, para efetuar a descrição adequada de um sedimento, torna-se necessário proceder a uma análise pormenorizada, utilizando classes granulométricas com pequena amplitude. Quanto menor for a amplitude das classes, melhor é a descrição da variabilidade dimensional das partículas que constituem o sedimento (Dias, 2004).

Classicamente, a granulometria dos sedimentos muito grosseiros (cascalhos, seixos, balastros, etc.) é efetuada medindo (ou pesando) individualmente cada um dos elementos e contando-os. Contudo, para sedimentos menos grosseiros (cascalhos finos, areias), tal forma de mensuração não é prática, sendo nas areias muito difícil e extremamente morosa, e praticamente impossível nos siltes e argilas. Para estes sedimentos, a análise clássica recorre à separação mecânica em classes dimensionais e à determinação do seu peso. No que se refere aos sedimentos lutíticos (siltes e argilas), a forma de determinar a distribuição granulométrica de forma compatível com as das outras classes texturais é ainda mais difícil e problemática (Dias, 2004).

Os principais métodos de determinação de tamanho de partículas são: peneiramento, sedimentação, difração a laser. A técnica de análise granulométrica por sedimentação das partículas no seio de um fluido não é, basicamente, um método novo. Assim, apesar do reconhecimento da utilidade deste método, diretamente complementar dos que eram mais utilizados na granulometria de finos não se verificou adesão significativa da comunidade científica (Dinger, 2002).

Existem dois tipos básicos de aparelhagens que se socorrem de técnicas de sedimentação: aparelhos que utilizam métodos de acumulação, nos quais a quantidade de material em sedimentação vai sendo medido volumetricamente e aparelhos que utilizam métodos de decréscimo de concentração, nos quais a concentração do material em queda é medida por pressão, por absorção de radiação luminosa ou de raios X.

O ensaio de difração a laser é realizado com utilização de um equipamento chamado granulômetro a laser. Esse aparelho vem incrementar o campo da pesquisa. Possibilita agilizar a determinação do tamanho das partículas do solo, quando comparado ao ensaio de sedimentação tradicional para se obter as mesmas informações. Sua simplicidade e rapidez facilitam e estimulam o seu uso (Manso, 1999). O resultado final dá uma curva bem suavizada, sem a descontinuidade que a combinação do ensaio de peneiramento e sedimentação pode provocar.

Essa técnica utiliza o espalhamento ou difração da luz que incide na suspensão coloidal, sendo correlacionável, com o tamanho de partícula. A luz incidente sofre uma interação ao atingir uma quantidade de partículas segundo quatro diferentes fenômenos (difração, refração, reflexão e absorção) formando um invólucro tridimensional de luz. O índice de refração relativo da partícula no meio dispersante, pelo comprimento de onda da luz, e pelo tamanho e formato da partícula acabam por afetar o formato e o tamanho do invólucro e então detectores convenientemente posicionados medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada. Esses dados são enviados para softwares matemáticos que os convertem em tamanho da partícula (Ribeiro, 2014).

Apresentam-se duas teorias utilizadas para interpretação dos resultados obtidos pelo granulômetro: a teoria pelo espalhamento Mie considera previamente os índices de refração do material em análise e do meio dispersivo e pode ser aplicada a diferentes formatos e tamanho de partícula por considerar o diâmetro esférico equivalente por volume e peso. Para a teoria Fraunhofer segundo Jilavenkatesa *et al.* (2001) o tamanho mínimo para determinação das partículas é de 1 a 2 μm . Isso se deve ao tamanho do feixe do laser que geralmente com fonte de luz de Neon e Hélio para o equipamento Mastersizer 2000, equipamento da Malvern Instruments Ltda que apresenta comprimento de onda de 0,632 μm sendo maior que certas partículas de argila encontradas nos solos (Farias *et al.*, 2010).

Farias *et al.* (2010) observou que geralmente o efeito Fraunhofer superestima a fração silte enquanto que o efeito Mie melhor determina a fração argila, considerando os dados das metodologias tradicionais e segundo Lima *et al.* (2009) a teoria de Mie exige que se saiba algumas informações específicas sobre as partículas como o seu índice de refração e o de absorção, porém é mais refinada.

Além dessas teorias, outra opção para análise que é disponível no equipamento é a utilização de ultrassom, que é uma ferramenta de dissipação. Tendo a intenção de desagregar os grãos de solo uma maneira mecânica e não química como o hexametáfosfato de sódio.

O equipamento Cilas (modelo 1064) apresenta faixa analítica de 0,04 μ a 500 μ , 64 detectores e 100 classificações de tamanho de partículas, e dois emissores de laser para uma melhor precisão na faixa do submícron. No funcionamento do equipamento, um laser de He-Ne produz um feixe de luz monocromático, com

comprimento de onda de 830 nm e outro de 635 nm, que iluminam uma célula de medida onde se encontram o fluido com as partículas.

O equipamento Cilas (modelo 1064) opera por via seca e por via úmida (DL) e trata-se de um equipamento simplificado processando os dados segundo o algoritmo de Fraunhofer, sendo os resultados explicitados na forma de curvas granulométricas simples e acumuladas na faixa de 0,04 a 500 μ m.

2.7 Estado da arte

Os principais trabalhos ou pesquisas, nos quais foram utilizados agentes dispersantes para separação ou defloculação de partículas, estão apresentados abaixo.

Várias pesquisas sobre mecanismos de defloculação já foram conduzidas, relatando o mecanismo de atuação do silicato de sódio sobre a superfície dos argilominerais. Van Olphen (1964) citou que uma maneira de atingir a defloculação seria a reversão da carga positiva da aresta da superfície do argilomineral e criar uma dupla camada de arestas negativas. Assim, a atração aresta positiva – face negativa seria eliminada, e uma forte repulsão aresta-aresta como também aresta-face seriam criadas, resultando em uma quebra da estrutura gel.

Segundo Worrall (1986), para os minerais do grupo do caulim, os íons sódio favorece a estabilidade e completam a defloculação, enquanto que os íons hidrogênio e cálcio causam afeito contrário, a flocculação.

Manfredini *et al.* (1990) estudaram a capacidade de defloculação de alguns fosfatos, com diferentes proporções molares de P_2O_5/Na_2O , para suspensões aquosas muito concentradas (62,5% em peso) de três argilas amplamente utilizadas nas fábricas de Sassuolo (Itália), por meio de medidas reológicas na ausência e presença de íons de cálcio (II). Foi possível observar que os fosfatos oligoméricos são defloculantes muito eficientes para suspensões de argila, atuando por um mecanismo de estabilização essencialmente eletrostático, tornando-se muito apropriados para suspensões industriais de argila e argila.

Ortega *et al.* (1997) realizaram um estudo comparativo entre defloculantes de diferentes fabricantes, nacionais e importados, levando-se em consideração o efeito de parâmetros como pH e peso molecular sobre as propriedades reológicas de suspensões cerâmicas à base de alumina. Os testes realizados com defloculantes

comerciais resultaram em desempenhos semelhantes, mostrando que estes produtos são adequados para a dispersão da alumina contida na matriz dos concretos refratários de alto desempenho. O trabalho também orientou quanto aos produtos disponíveis e sua adequada especificação, bem como aumentou o conhecimento acerca dos mecanismos de atuação de polieletrólitos na defloculação.

Hotza *et al.* (1998) estudaram o efeito da adição de defloculante, ligante e partículas cristalinas de alumina no comportamento reológico de suspensões de esmaltes, usados na fabricação de pisos cerâmicos vidrados e observaram que as suspensões apresentaram comportamento pseudoplástico, limite de escoamento e tixotropia, com ou sem a presença de defloculante e que o carboximetilcelulose aumenta a viscosidade aparente das suspensões de esmalte e interage complexamente com o defloculante que no caso foi o silicato de sódio. Dessa forma, também concluíram que a adição de partículas cristalinas de dois tipos de alumina também altera fortemente o comportamento reológico das suspensões.

Andreola *et al.* (2000) investigaram o comportamento reológico de misturas de defloculantes comumente usados para corpos de grés porcelanato e foi comparado com o de cada agente dispersante único; este estudo mostrou que as respostas de viscosidade aparente e o comportamento dependente do tempo observado usando o defloculante único mais eficiente podem ser produzidos também com uma mistura apropriada.

Menezes *et al.* (2000) investigaram a influência da utilização de resíduos de granito e caulim no comportamento reológico de barbotinas cerâmicas, no que se refere às suas curvas de defloculação e os resultados mostraram que aparentemente a alteração da viscosidade das composições provocada pela adição de resíduos está diretamente relacionada com o tipo de argila “ball clay” utilizada na formulação da massa e que de forma geral a adição de resíduos diminui o valor da viscosidade mínima das barbotinas.

Neto e Oliveira (2002) analisaram as alterações das propriedades reológicas das suspensões de argila coloidal, causadas pela introdução de substâncias defloculantes, e dessa forma concluíram que cada tipo de defloculante atuou de acordo com um mecanismo de defloculação preferencial, onde o tripolifosfato de sódio tem sido usado como defloculante para estudar o mecanismo de estabilização eletrostática, fosfonato de sódio para o mecanismo de captação de cátions e poliacrilato de sódio para o mecanismo de estabilização de impedimento estérico e

pelas análises observou que cada tipo de defloculante possui desempenho semelhante e específico em suspensões de argila.

Andreola *et al.* (2004) determinaram como os processos de dissolução da argila na presença de hexametáfosfato de sódio podem influenciar a capacidade de defloculação e, em geral, a reologia da suspensão de argila e concluíram que o hexametáfosfato de sódio exerce um efeito direto e importante sobre a dissolução do caulim e da caulinita e que a concentração dos íons liberados em solução depende do material de argila e da concentração de hexametáfosfato de sódio, mesmo que o efeito seja quantitativamente diferente para os diferentes cátions. A diferença de composição entre o caulim e a caulinita é a presença de minerais acessórios e o processo de dissolução é mais pronunciado no caulim do que na caulinita.

Castellini *et al.* (2005) estudaram a adsorção do íon hexametáfosfato a partir de soluções aquosas para a caulina em diferentes temperaturas. A isoterma de adsorção seguiu o modelo de Langmuir. Além disso, a dependência do comportamento de adsorção na fração do volume da caulinita foi estudada e discutida em termos de processos de associação entre as partículas de argila.

Estudos realizados por Gomes *et al.* (2005) avaliaram a defloculação de massas cerâmicas triaxiais (argila/feldspato/quartzo) obtidas a partir do delineamento de misturas, através da obtenção de um modelo matemático que representou a concentração ideal de defloculante apresentada por cada composição cerâmica do diagrama triaxial e dessa forma os resultados mostraram que o aumento na fração argilosa das composições estudadas conduziu a um aumento no consumo de defloculante.

Andreola *et al.* (2006) estabeleceram como a eficiência de um defloculante é alterada quando atua sobre uma caulinita cuja superfície foi modificada por contato temporário com outro defloculante e observaram que a capacidade de dispersão de cada defloculante é notavelmente influenciada pelo tipo de tratamento. Em particular, no que diz respeito à caulinita não tratada, a eficiência do dissilicato de sódio é dramaticamente aumentada quando a argila foi previamente tratada com uma solução de hexametáfosfato de sódio. Por outro lado, observa-se uma diminuição da capacidade dispersante de hexametáfosfato de sódio a partir da caulinita não tratada para a que foi previamente tratada com dissilicato de sódio.

Andreola *et al.* (2007) realizaram um estudo para explicar como um tratamento superficial pode modificar as propriedades de liberação de uma caulinita na luz para

correlacionar esses resultados com os reológicos e os resultados obtidos indicaram que o tratamento da caulinita com dissilicato de sódio reduz fortemente a acessibilidade dos sítios Al na superfície da argila para moléculas de hexametáfosfato de sódio devido a uma presença competitiva de derivados de Si adsorvidos. Por outro lado, como consequência do tratamento da caulinita com hexametáfosfato de sódio, uma certa quantidade de hexametáfosfato de sódio é retida na superfície da argila e a adsorção/precipitação de derivados de Si de uma solução dissilicato de sódio não é notavelmente afetada pela presença de hexametáfosfato de sódio.

Romagnoli e Andreola (2007) estudaram a eficácia de três dos defloculantes mais utilizados na produção de cerâmica em relação a três argilas típicas e definida por modelos matemáticos, dessa forma os aditivos reológicos mais comuns mostram comportamento diferente dependendo da argila e o design da mistura foi usado com sucesso para o estudo de defloculantes orgânicos e inorgânicos. As interações sinérgicas foram destacadas como função da família da argila.

Castellini *et al.* (2008) investigaram a adsorção de verde malaquita sobre a caulinita trocada com cálcio e sobre a mesma argila tratada com dois defloculantes amplamente utilizados, hexametáfosfato de sódio e dissilicato de sódio e dessa forma os resultados indicam que as defloculantes afetam o processo de adsorção, onde em particular, o tratamento com dissilicato de sódio melhora a adsorção, enquanto o tratamento com hexametáfosfato quase o impede completamente.

Amorós *et al.* (2010) analisaram um caulim industrial o qual foi preparado diferentes dispersões com frações de volume de sólidos entre 0,20 e 0,47 na presença de silicato de sódio para determinar o processo eletrocinético e propriedades reológicas. A mobilidade eletroforética foi negativa para todas as dispersões estudadas, e tornou-se mais negativa após a adição de dispersante e menos negativa com o aumento da fração de sólidos. As propriedades reológicas das dispersões foram analisadas e redefiniu as plaquetas de caulim como novas partículas duras efetivas, permitindo calcular uma fração volumétrica efetiva que descreveu o efeito combinado da fração de volume de sólidos e a adição de dispersante nas propriedades reológicas de dispersão.

Delavi (2011) investigou o consumo de defloculante, a base de lítio, sódio e potássio, e o comportamento reológico de suspensões argilosas em função das propriedades das argilas, do tipo de defloculante e da avaliação do equilíbrio químico estabelecido na troca catiônica e concluiu que o consumo de defloculante, expresso

em termos de número de moles dos cátions monovalentes presentes do sistema (K^+ , Na^+ , Li^+) por área de superfície específica, variou entre $0,08 \cdot 10^{-5}$ a $0,37 \cdot 10^{-5}$ mol/m², sendo maior para o caso das argilas caulínicas e menor para as argilas ílíticas. Todas as argilas deflocularam bem, porém houve diferenças significativas nas viscosidades, sendo os valores maiores para as argilas que apresentaram maior fração de caulinita, maior área de superfície específica e maior fração abaixo de 0,2 e 2 μm , e dessa forma observou-se que as propriedades que afetam o consumo de defloculante estão relacionadas com a natureza e quantidade da fase mineralógica presente nas matérias-primas.

Lu *et al.* (2011) estudaram sistematicamente a influência do hexametáfosfato de sódio na flotação e dispersão da serpentina e pirita e observaram que o hexametáfosfato de sódio poderia reduzir significativamente o efeito adverso da serpentina na flutuação da pirita e tornar a amostra mista de pirita e serpentina mais dispersa em condições alcalinas, melhorando assim a adsorção de xantato na pirita. O mecanismo de ação do hexametáfosfato de sódio é que ele diminui o valor do pH no ponto isoelétrico da serpentina e aumenta a carga negativa através da dissolução do magnésio da superfície da serpentina e adsorvendo na superfície da serpentina.

Rodrigues *et al.* (2011) avaliaram pré-tratamentos, métodos de dispersão e agentes químicos dispersantes, isoladamente ou de forma combinada, na determinação dos teores de argila de algumas classes de solos selecionadas com base na sua natureza mineralógica e observaram que há a necessidade de que sejam dados tratamentos diferenciados na determinação de argila, levando-se em consideração a natureza mineralógica do solo; o hidróxido de lítio não é eficiente para dispersar solos eletropositivos com baixa CTC, mas muito eficiente na dispersão de solos eletronegativos com elevada CTC.

Cargnin *et al.* (2012) estudaram dois métodos para obtenção da curva de defloculação de uma argila plástica e outra de baixa plasticidade. O primeiro método utilizou a matéria-prima seca passante em malha # 32 mesh e agitação mecânica para homogeneização da barbotina. O segundo método utilizou a matéria-prima in natura e o processo de moagem para obtenção da suspensão cerâmica. Observaram que a obtenção da curva de defloculação das matérias-primas pelo processo de moagem reproduz as condições industriais de utilização da matéria-prima e que neste método a quantidade de defloculante utilizada foi sempre maior do que o método por agitação mecânica, demonstrando a influência da interação das partículas da argila in natura.

Mafioletti *et al.* (2012) investigaram dois métodos para obtenção da curva de deflocação de uma argila plástica e outra de baixa plasticidade, onde o primeiro método utilizava a matéria-prima seca passante em malha 32 mesh e agitação mecânica para homogeneização da barbotina e o segundo método utilizava a matéria-prima in natura e o processo de moagem para obtenção da suspensão cerâmica. Os resultados mostram que a obtenção da curva de deflocação das matérias-primas pelo processo de moagem reproduz as condições industriais de utilização da matéria-prima, e observou-se também que neste método a quantidade de defloculante utilizada foi sempre maior do que o método por agitação mecânica, demonstrando a influência da interação das partículas da argila in natura.

Meneghel (2012) avaliou a eficiência do silicato de sódio em relação ao poliacrilato de sódio em massa com características tixotrópicas, foi determinada a concentração ideal desses dois defloculantes tanto na massa como nas argilas, avaliando o menor tempo de escoamento. Os resultados obtidos mostraram que para a massa que apresenta característica tixotrópica, o poliacrilato de sódio apresentou melhores resultados em relação à redução da viscosidade com a barbotina em repouso. Observou-se também que houve saturação da barbotina quando adicionadas pequenas quantidades de silicato de sódio em relação a concentração ideal de defloculante, apresentando aumento de viscosidade, e o poliacrilato de sódio ofereceu maior estabilidade às barbotinas no uso dessa classe de defloculantes.

Castellini *et al.* (2013) investigaram a interação do hexametáfosfato de sódio com amostras de illita e montmorilonita de origens diferentes analisando a absorção de hexametáfosfato e os mecanismos de liberação de íons e observaram que para illita, a absorção de hexametáfosfato é substancialmente um fenômeno de adsorção e é mais pronunciada na forma tratada com sódio e pelo contrário, para a montmorilonita, os fenômenos de intercalação devem ser predominantes. Sendo a HMP intercalada em Mt localizada dentro do espaço intercalar, deve resultar ser quase ineficaz no aumento do valor absoluto do potencial na superfície das partículas e, portanto, inútil para a deflocação. Explicando por que a presença de pequenas frações de montmorilonita em suspensões de cerâmica pode causar um aumento dramático da viscosidade também após a adição de um defloculante eficiente.

Link (2013) avaliou a eficiência de quatro silicato de sódio distintos quanto à razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ empregados como defloculante em uma suspensão de argila, outra de caulim e uma terceira suspensão de uma massa de cerâmica triaxial, quanto à

variação da viscosidade e do pH em função do teor de defloculante empregado. Os resultados mostraram uma forte influência da relação $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ na defloculação de argilas e da massa cerâmica, mas pouca influência na defloculação do caulim. Constatou-se também uma relação entre o aumento de pH e a redução da viscosidade mínima aparente. O silicato de sódio com razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 2,43 apresentou a melhor relação de desempenho de defloculação.

Sun *et al.* (2013) apresentaram um novo método para a purificação de três tipos diferentes de diatomita da China pela técnica de lavagem usando o hexametáfosfato de sódio como dispersante combinado com a centrifugação e concluíram que a distribuição do tamanho dos poros, o conteúdo de impurezas e a densidade aparente da diatomite purificada foram significativamente melhorados.

Caetano (2014) estudou a influência da variação granulométrica de argilas bentoníticas utilizadas como agentes viscosificantes em fluidos de perfuração base água, nas propriedades reológicas e de filtração, no qual foram selecionadas seis argilas bentoníticas provenientes de jazidas do município de Boa Vista-PB. As argilas foram moídas e peneiradas em diferentes peneiras ABNT n° 80, 200 e 325 (180, 75 e 45 μm), sendo determinadas as distribuições granulométricas de suas suspensões por difração laser e posteriormente realizado o tratamento com solução com carbonato de sódio determinando-se as propriedades reológicas e de filtração de suas suspensões aquosas. A variação das aberturas das peneiras influenciou, em geral, apenas na massa acumulada abaixo de 2 μm que se apresentou maior para as argilas peneiradas na abertura de 45 μm e todas as análises granulométricas apresentaram distribuição monomodal. Observou-se que, em geral, com diminuição no diâmetro médio das partículas e aumento na massa acumulada abaixo de 2 μm , ocorre diminuição na VA, mas não foi possível generalizar a influência apresentada pelo tamanho de partículas na VP e no VF.

Cunha *et al.* (2014) investigaram a eficiência de soluções NaOH , $[(\text{NaPO}_3)_n + \text{NaOH}]$ e $[(\text{NaPO}_3)_n + \text{Na}_2\text{CO}_3]$ como dispersantes químicos na análise granulométrica de amostras de dois horizontes de 26 solos de referência do Estado de Pernambuco e observaram que não houve semelhança entre os dispersantes e concluíram que hidróxido de sódio foi o dispersante mais adequado na determinação da textura das amostras analisadas, representativas de 82% da área total do Estado.

Gonçalves *et al.* (2014) avaliaram os rejeitos da mineração de bauxita que apresentam teor de sólido de 33,5% e granulometria muito fina com D50 abaixo de 5

µm. Foi realizada análise granulométrica e determinadas as composições químicas e mineralógicas do material. Identificou-se 21,28% de alumina aproveitável e como principais minerais gipsita, hematita, quartzo e caulinita. Avaliou-se também a influência da granulometria do rejeito na ação do dispersante hexametáfosfato de sódio. Os resultados mostraram-se favoráveis ao uso do hexametáfosfato como dispersante na amostra sem tratamento. Entretanto a redução da granulometria apesar de potencializar a ação do aditivo não reduziu a viscosidade aparente a valores inferiores aos obtidos na amostra não tratada.

Vanderlind *et al.* (2015) estudaram as curvas de defloculação de três floculantes diferentes, comparando seu tempo de escoamento a frio e 24 horas depois, e percebeu que os defloculantes iônicos tendem a ser mais eficientes nas duas situações. Por outro lado, destacaram-se o comportamento dos poliacrilatos que mantêm o tempo de escoamento mesmo depois de 24 horas em repouso.

Han *et al.* (2016) investigaram o mecanismo de dispersão de hexametáfosfato de sódio em partículas de caulinita, foi simulada a interação entre as cadeias de polifosfato lineares e caulinita por dinâmica molecular, bem como a interação entre o ânion $[\text{HPO}_4]^{2-}$ e caulinita por teoria funcional de densidade (DFT). Os resultados calculados demonstram que o hexametáfosfato pode ser adsorvido pela superfície da caulinita e que os átomos de oxigênio dos ânions de hexametáfosfato podem receber muitos elétrons da superfície de Al-OH e formar ligações de hidrogênio com os átomos de hidrogênio dos grupos hidroxilo de superfície. Portanto, após a adsorção de hexametáfosfato na superfície da caulinita, as partículas de caulinita carregam mais carga negativa e a repulsão eletrostática entre partículas aumenta.

Oliveira, T. G. *et al.* (2016) realizaram um estudo sobre os métodos de preparação de diferentes amostras e suas interferências nas classificações granulométricas e concluíram que os dados gerados pelo equipamento (Granulômetro a laser – Mastersizer 2000) produzem resultados eficazes, visto que este atinge leituras em faixas granulométricas mais estendidas enquanto o método convencional limita-se até 1 micrômetro, o granulômetro a laser atinge 0,01 micrômetro, fornecendo uma maior segurança nos resultados, a qual se dá, também, pela repetibilidade, visto que ele gera três resultados e a média entre eles a cada amostra ensaiada. Os resultados também demonstraram que, para alguns materiais analisados, as curvas obtidas pela análise realizada no granulômetro aproximam-se mais daquelas construídas pelo método convencional.

Araujo *et al.* (2017) realizaram um estudo comparativo entre o ensaio de sedimentação, adotado pela norma brasileira, e o ensaio do granulômetro a laser, aplicado em um solo tropical e observaram que a composição granulométrica é influenciada pelo grau de intemperismo, bem como pode verificar-se que o uso do granulômetro a laser causa uma desagregação do solo de forma diferente ao ensaio convencional.

Sagrilo *et al.* (2017) compararam diferentes metodologias de estabilizações químicas do solo local e a sua eficiência em termos de ganho de resistência, através dos ensaios de compressão axial para amostras estabilizadas quimicamente com a inserção de porcentagens de cal e cimento pozolânico CPIV. Os resultados mostraram que a eficiência das adições de cimento pozolânico se mostrou superior em comparação às adições de cal, principalmente a partir de 4% de adição.

Landrou *et al.* (2018) realizaram estudos para identificar os mecanismos de direção na origem da ação de defloculação de dispersantes inorgânicos e estudar suas consequências sobre o comportamento de uma pasta de argila densa ao longo do tempo e observou-se que o hexametáfosfato de sódio se dispersa através de forças repulsivas eletrostáticas, enquanto o silicato de sódio atua através de forças repulsivas eletrostéricas. Os resultados também revelaram que a reorganização das partículas de argila e a disponibilidade de carga positiva residual são a origem do comportamento tixotrópico e a rigidez do sistema ao longo do tempo.

Liu *et al.* (2018) investigaram as mudanças nos limites Atterberg de argilas com conteúdo dispersante e seu mecanismo eletroquímico na avaliação da abordagem de condicionamento de argila para o tunelamento EPB escudo, e para isso utilizou solos consistindo em bentonita, caulim e suas misturas com dois dispersantes diferentes incluindo hexametáfosfato de sódio e poliácrilato de sódio. Os resultados mostraram que o limite líquido e o índice de plasticidade diminuiram significativamente devido à adição de dispersantes, onde o efeito do hexametáfosfato de sódio foi mais significativo do que o de poliácrilato de sódio nas argilas. A redução do potencial Zeta induzida pelo hexametáfosfato de sódio foi maior do que a induzida pelo poliácrilato de sódio com o mesmo teor de dispersante.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

As amostras das argilas utilizadas nesta pesquisa foram provenientes dos jazimentos localizados no Município Boa Vista-PB (chocolate – AM1), Olivedos-PB (BSOL – AM2), João Pessoa-PB (“ball clay” – AM3) e da Indústria ARMIL-RN (caulim – AM4).

Para preparação das dispersões foram utilizados os defloculantes: silicato de sódio (Na_2SiO_3 ; Vetec; PM: 122,06 g/mol), hexametáfosfato de sódio P.A. [$(\text{NaPO}_3)_6$; Dinâmica Química Contemporânea Ltda; PM: 101,96 g/mol] e carbonato de sódio Anidro P.A. (Na_2CO_3 ; Synth; PM: 105,99 g/mol). Os defloculantes foram utilizados em soluções com concentrações de 0,5 mol/L; 0,34 mol/L e 1,0 mol/L; respectivamente. Posteriormente foram preparadas soluções de silicato de sódio tamponado com hexametáfosfato de sódio, hexametáfosfato de sódio tamponado com carbonato de sódio e carbonato de sódio tamponado com hexametáfosfato de sódio, atingindo-se o pH entre 8 e 9.

3.2 Metodologia

As etapas da pesquisa foram desenvolvidas de acordo com o fluxograma da Figura 6.

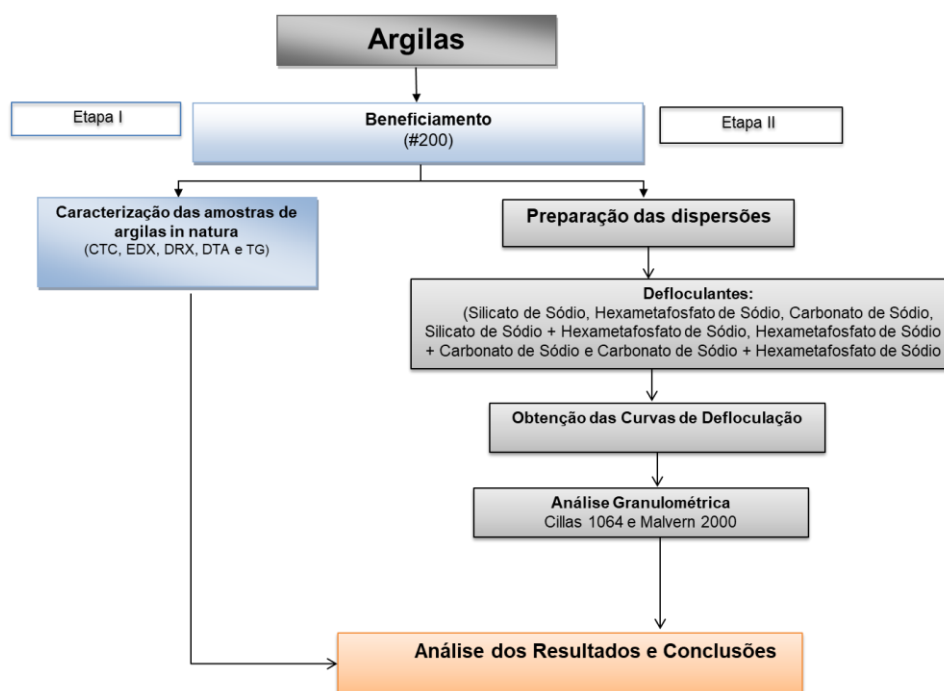


Figura 6 – Fluxograma da metodologia utilizada.

Na etapa I foram realizados os ensaios de caracterização das amostras em #200. Na etapa II foram realizados estudos de bancada afim de obter a curva de defloculação e análise granulométrica.

3.2.1 Preparação das amostras

As amostras das argilas naturais foram secas em estufa à $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Posteriormente, as amostras foram desagregadas e passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074 mm). Foram retiradas alíquotas para as diferentes etapas de caracterização física, química e mineralógica.

A preparação das dispersões para construir a curva de defloculação foi realizada com e sem o uso dos defloculantes, variando o tipo (silicato de sódio, hexametáfosfato de sódio, carbonato de sódio, silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio, hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio e carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio) e o volume (cada defloculante com variações diferentes nos volumes, partindo de 0,01 mL). A dispersão utiliza 20 g de argila num volume de 500 mL de água destilada e volume do defloculante estabelecida. Logo após a agitação foram determinadas a viscosidade das dispersões utilizando-se dispersões com percentagem de sólido de 4% e viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm. A partir da curva de defloculação foi obtido o melhor volume do defloculante e seus pontos adjacentes para preparação das dispersões para análise granulométrica.

Já a preparação das dispersões para análise granulométrica foi obtida misturando-se 20 g de argila com um volume de 30 mL e volumes de defloculantes relativas a curva de defloculação, deixando em repouso por 24 h, em seguida preparou-se as dispersões adicionando 470 mL de água destilada e foram agitadas a uma velocidade de 17.000 rpm por 20 min. Após a agitação foi determinada a distribuição de tamanho de partículas pelos granulômetros a laser, Cillas 1064 e Malvern 2000.

3.2.2 Caracterização das amostras *in natura*

A caracterização das amostras das argilas em #200 foi efetuada por meio das seguintes técnicas: análise granulométrica por difração a laser (AG), análise química

por fluorescência de raios X (EDX), análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA), difração de raios X (DRX), capacidade de troca de cátions (CTC).

Os ensaios de AG, TG, DTA e CTC foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Materiais e os ensaios EDX e DRX foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais ambos da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB.

3.2.2.1 Análise granulométrica por difração a laser (AG)

A análise granulométrica por difração a laser utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptico através de difração a laser. Neste método, é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas. Para realização desta caracterização, as argilas estudadas foram passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074 mm), e dispersas em 30 mL e no dia seguinte adiciona-se 470 mL de água destilada, em um agitador Hamilton Beach N5000 a velocidade de 17.000 rpm por 20 min. Após agitação, as dispersões são colocadas em um equipamento CILAS modelo 1064, em modo úmido, até atingir a concentração ideal que é de 170 unidades de difração/área de incidência e procedimento idêntico foi adotado utilizando o equipamento Mastersizer 2000 da Malvern, em modo úmido, até atingir concentração ideal de 5 unidades de difração/área.

O Cilas 1064 opera por via seca e por via úmida (DL) e foi adquirido no início da década de 90 e trata-se de um equipamento simplificado processando os dados segundo o algoritmo de Fraunhofer, sendo os resultados explicitados na forma de curvas granulométricas simples e acumuladas na faixa de 0,04 a 500 μm . O Mastersizer 2000 da Malvern também opera por via seca e por via úmida (DL), e foi adquirido recentemente e trata-se de um equipamento consagrado na análise de pós processando os resultados segundo os algoritmos de Mie e Fraunhofer, sendo os resultados explicitados na forma de curvas granulométricas simples e acumuladas na faixa de 0,02 a 2000 μm . Nesse trabalho os dois granulômetros foram operados por via úmida.

3.2.2.2 Análise química por fluorescência de raios X (EDX)

A espectroscopia por fluorescência de raios X é uma técnica utilizada para determinar, a composição química dos materiais, fornecendo os percentuais de óxidos presentes e também os valores de perda ao fogo. As amostras de argilas estudadas foram passadas em peneira ABNT nº 200 (0,074 mm) e submetidas à análise química por fluorescência de raios X. O espectrômetro de fluorescência de raios X determina semi quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra, mediante a aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos raios X fluorescentes emitidos em equipamento EDX 720 da Shimadzu. A geração de raios X é feita por meio de um tubo com alvo de Rh.

3.2.2.3 Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) indica as faixas de temperaturas em que ocorrem transformações endotérmicas e exotérmicas e a análise termogravimétrica (TG) fornece as perdas de massa em função do aumento da temperatura. As curvas termogravimétricas foram obtidas por meio de um sistema de Análises Térmicas Shimadzu TA 60 h, com razão de aquecimento 12,5 °C/min. Para as curvas térmicas diferenciais foi utilizado um sistema de Análises Térmicas Modelo RB-3000 da BP Engenharia. A temperatura máxima para ambos os casos foram de 1000 °C e o padrão utilizado na DTA foi óxido de alumínio (Al_2O_3) calcinado em atmosfera de ar.

3.2.2.4 Difração de raios X (DRX)

As argilas estudadas foram passadas em peneira ABNT nº 200 (74 μ m) e acondicionadas em porta amostra de alumínio para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi a $K\alpha$ do Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro foi de 2 °/min e passo de 0,02°; na faixa de 2° a 60°.

3.2.2.5 Capacidade de troca de cátions (CTC)

As CTC das amostras foram determinadas através do método de adsorção de azul de metileno, conforme Ferreira *et al.* (1972).

Para calcular a CTC das argilas determinadas pelo método de azul de metileno, utiliza-se a seguinte fórmula:

$$CTC = \frac{V * C * 100}{massa da amostra seca} \quad (1)$$

onde: V = volume total (mL) e C = concentração (N) de azul de metileno.

Os resultados de CTC são apresentados em meq/100g de argila.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados de EDX, TG, DTA, DRX e CTC das argilas estudadas. Serão também apresentadas as curvas de defloculação, obtidas para cada argila e defloculante e as análises granulométricas.

4.1 Caracterização das argilas naturais (Etapa I)

4.1.1 Análise química por fluorescência de raios X (EDX)

Na Tabela 1 estão apresentadas as composições químicas das argilas chocolate (AM1), BSOL (AM2), “ball clay” (AM3) e caulim (AM4).

Tabela 1 – Composição química das amostras estudadas obtidas por espectroscopia por fluorescência de raios X.

Amostra	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	CaO (%)	Fe₂O₃ (%)	TiO₂ (%)	MgO (%)	K₂O (%)	Outros Óxidos (%)	PF (%)
AM1	53,74	16,49	4,11	10,51	0,93	2,96	0,56	0,49	10,20
AM2	49,17	22,96	3,95	6,78	0,75	2,72	1,42	0,42	11,81
AM3	44,98	37,56	--	0,41	--	0,88	1,35	0,12	14,70
AM4	45,39	37,94	--	0,53	0,04	--	1,14	0,10	14,87

PF – Perda ao fogo.

Observando a Tabela 1, verificou-se que as argilas esmectitas apresentaram elevados teores de óxido de silício, sendo o maior para a AM1 (53,74%) e o menor para a AM2 (49,17%), que se referem tanto ao óxido presente na folha tetraédrica do argilomineral como também à sílica livre, ou seja, mineral acessório. O óxido de alumínio variando de 22,96% para AM2 até 16,49% para AM1, que definem a alumina presente na camada octaédrica e minerais acessórios. Segundo Santos (1992), os argilominerais do grupo da esmectita são formados pelo empilhamento de camadas 2:1, em que cada camada é constituída por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. A fórmula teórica do grupo da montmorilonita é $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$ (n=água

interlamelar). Portanto, de acordo com as análises químicas, as amostras estudadas, provavelmente podem ser consideradas como sendo do grupo da montmorilonita.

Para o teor de Fe_2O_3 observou-se que os valores foram de 6,78% para AM2 e 10,51% para a AM1, e podem ser decorrentes da camada octaédrica do argilomineral montmorilonita ou de minerais acessórios na forma de hematita (Menezes *et al.*, 2009). Estes valores estão associados às substituições isomórficas na camada octaédrica de bentonitas, com minerais acessórios e cátions trocáveis nas camadas basais de argilominerais esmectíticos e caulíníticos. Os teores de ferro por volta de 7,00% são típicos das argilas do Município de Boa Vista – PB (Amorim *et al.*, 2004; Amorim *et al.*, 2006; Brito *et al.*, 2016; Bastos *et al.*, 2017).

Os óxidos alcalino-terrosos CaO e MgO apresentaram teores consideráveis, podendo ser uma indicação da presença de carbonatos (Gaidzinski *et al.*, 2009; Gaidzinski *et al.*, 2011). Os teores de óxido de magnésio variaram de 2,72% para AM2 e 2,96% para AM1, podem ser provenientes da camada octaédrica da esmectita ou do carbonato de magnésio. Verificou-se também que as amostras bentoníticas apresentaram teores de óxido de cálcio, variando entre 3,95% para AM2 até 4,11% para AM1, que é do mineral calcita.

Ao observar a Tabela 1, verificou-se que as argilas caulíníticas apresentaram teores de óxido de silício, sendo (44,98%) para a AM3 e 45,39% para a AM4, que se referem tanto ao óxido presente na folha tetraédrica do argilomineral como também à sílica livre. O óxido de alumínio foi de 37,56% para AM3 e 37,94% para AM4, que definem a alumina presente na camada octaédrica e minerais acessórios. Segundo Santos (1992), o argilomineral caulinita é um sílico-aluminato com estrutura em camadas (ou lamelas), formado pelo empilhamento regular de camadas constituídas por uma folha de tetraedros de SiO_4 , ordenados em forma hexagonal e uma folha de octaedros de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ ligadas entre si por oxigênios em comuns. Dessa forma, conforme os valores apresentados na Tabela 1, as amostras AM3 e AM4 são consideradas do grupo da caulinita, pois os valores de sílica e alumina são próximos, sendo de 1:1 de acordo com sua estrutura.

A perda ao fogo corresponde ao somatório da perda dos seguintes componentes: água livre e adsorvida, água coordenadas, intercalada entre as camadas e hidroxilas presente nos argilominerais, matéria orgânica e carbonatos existentes na argila. Observando a Tabela 1 conclui-se que os teores deste parâmetro variaram entre 10,20 e 14,87%.

Os teores apresentados foram similares aos obtidos nos estudos de bentonitas do Estado da Paraíba (Menezes *et al.*, 2009; Silva *et al.*, 2013; Pereira *et al.*, 2014; Pereira *et al.*, 2015; Silva *et al.*, 2015; Brito *et al.*, 2016; Bastos *et al.*, 2017; Gama *et al.*, 2017; Gonçalves *et al.*, 2017; Silva *et al.*, 2017).

Comparando os valores determinados com as argilas estudadas por (Menezes *et al.*, 2003; Figueirêdo *et al.*, 2016; Gonçalves *et al.*, 2017), verifica-se que as amostras em estudo possuem valores similares às argilas caulínicas.

4.1.2 Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA)

Nas Figuras 7, 8, 9 e 10 estão apresentadas as curvas das análises termodiferenciais (DTA) e termogravimétricas (TG), simultaneamente, das argilas estudadas.

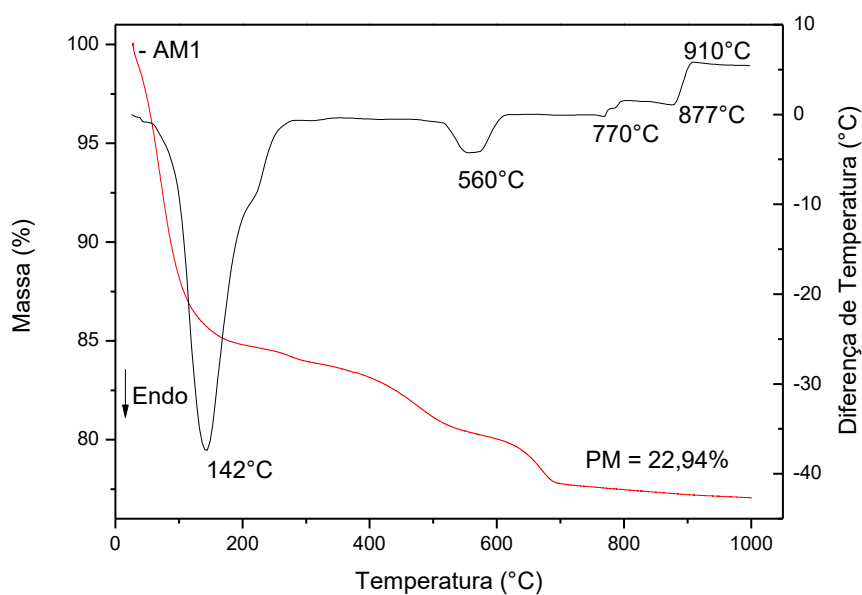


Figura 7 – Curva termogravimétrica e térmica diferencial da argila chocolate (AM1), sob razão de aquecimento de 12,5 °C/min.

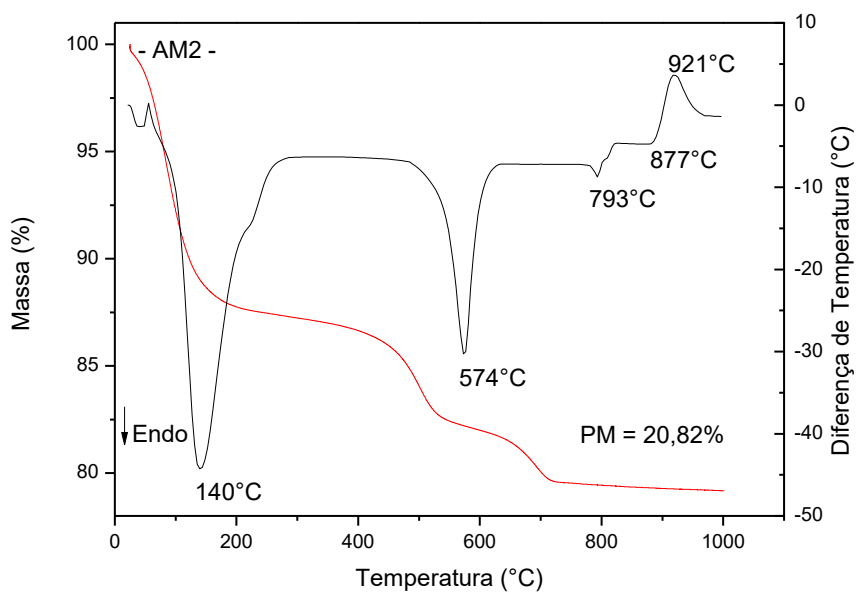


Figura 8 – Curva termogravimétrica e térmica diferencial da argila BSOL (AM2), sob razão de aquecimento de 12,5 °C/min.

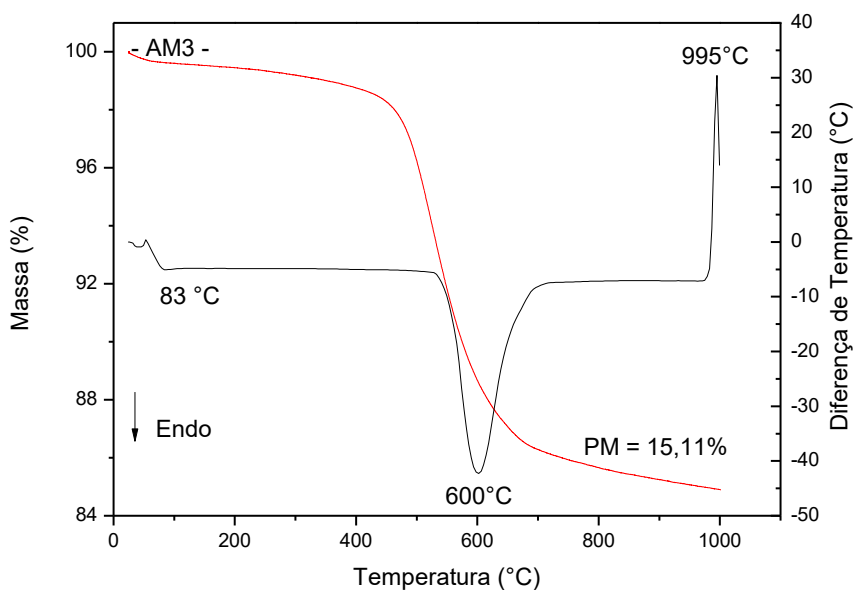


Figura 9 – Curva termogravimétrica e térmica diferencial da argila “ball clay” (AM3), sob razão de aquecimento de 12,5 °C/min.

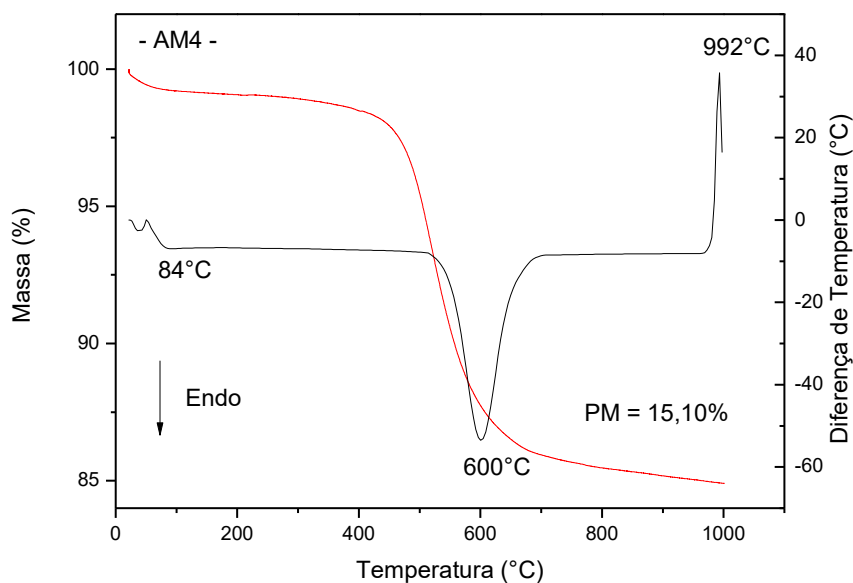


Figura 10 – Curva termogravimétrica e térmica diferencial da argila caulim (AM4), sob razão de aquecimento de 12,5 °C/min.

Observando as curvas DTA das argilas bentonitas em estudo (Figura 7 e Figura 8) verificou-se as seguintes transformações térmicas: grande pico endotérmico com máximo em 142 °C, caracterizando a presença de água livre e adsorvida intercalada entre as camadas; pico endotérmico em torno de 574 °C caracterizando a presença de hidroxilas da folha octaédrica da esmectita e caulinita; pico em torno de 793 °C é do carbonato de magnésio; pico endotérmico em aproximadamente 877 °C relacionado à presença do carbonato de cálcio; um pico exotérmico com máximo de 910 °C, para a amostra chocolate (AM1), associado à mudança da linha de base possivelmente relacionado a mudança da capacidade calorífica do material; e um pico exotérmico, para a amostra BSOL (AM2), com máximo de 921 °C relacionado à nucleação da mulita. Estes resultados estão de acordo com os dados observados pela composição química das argilas estudadas (Tabela 1), onde se observa que a argila AM1 apresentou maior concentração de MgO e de CaO. Em resumo, as amostras estudadas apresentaram termogramas bastante similares e típicos de argilas esmectitas, de natureza policatiônica, com presença do argilomineral montmorilonita, muito provavelmente nontronita, na forma dioctaédrica.

Nas curvas DTA das argilas caulínicas em estudo (Figura 9 e Figura 10) observou-se as seguintes transformações térmicas: pequeno pico endotérmico com máximo em 84 °C, caracterizando a presença de água livre e adsorvida; pico endotérmico em torno de 600 °C caracterizando a presença de hidroxilas da folha

octaédrica da caulinita; e um pico exotérmico com máximo de 992 °C associados à nucleação de mulita. Todas as curvas de DTA são extremamente semelhantes e características de materiais caulíníticos.

Em relação às curvas de TG das amostras em estudo observa-se que a perda total de massa foram similares, 15,11 e 15,10% para as amostras caulinitas AM3 e AM4, respectivamente, e para as bentonitas variou 20,82 a 22,94% para AM2 e AM1, respectivamente, correspondente às perdas de água, de matéria orgânica, hidroxilas e carbonatos.

Comparando os resultados dos termogramas em estudo com os encontrados em pesquisas anteriores (Pereira *et al.*, 2014; Brito *et al.*, 2016; Bastos *et al.*, 2017; Gama *et al.*, 2017; Gonçalves *et al.*, 2017; Silva *et al.*, 2017) observou-se um comportamento típico de argilas bentoníticas do estado da Paraíba, Brasil. E para as caulinitas, os resultados apresentados corroboram os verificados pelos trabalhos de Menezes *et al.* (2003); Figueirêdo *et al.* (2016); Gonçalves *et al.* (2017).

4.1.3 Difração de raios X (DRX)

As Figuras 11, 12, 13 e 14 apresentam os padrões de difração de raios X das argilas chocolate (AM1), BSOL (AM2), “ball clay” (AM3) e caulim (AM4). Para as amostras bentonitas estão apresentados na forma natural e aditivada com etilenoglicol.

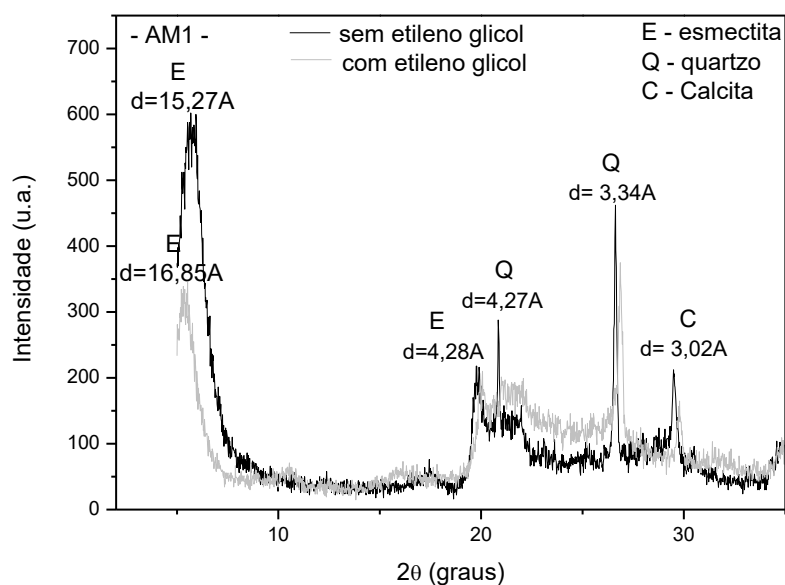


Figura 11 – DRX para a amostra chocolate (AM1) em #200 com e sem etilenoglicol.

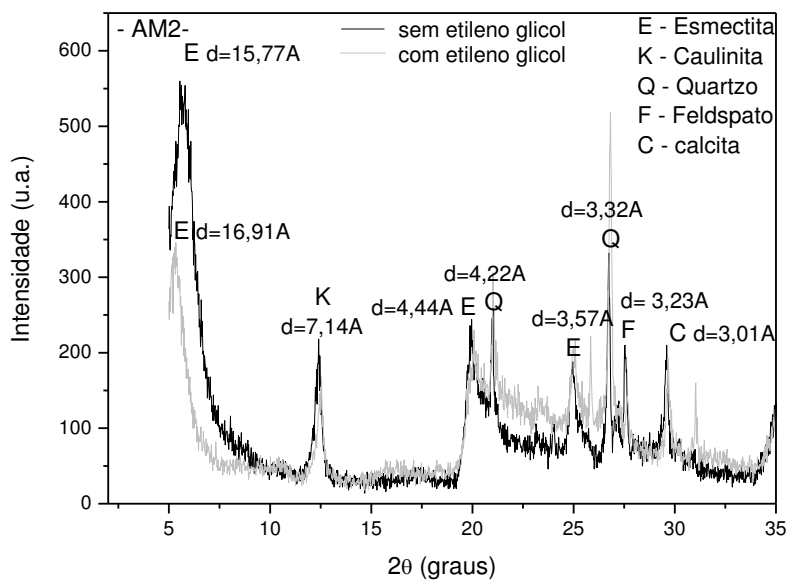


Figura 12 – DRX para a amostra BSOL (AM2) em #200 com e sem etilenoglicol.

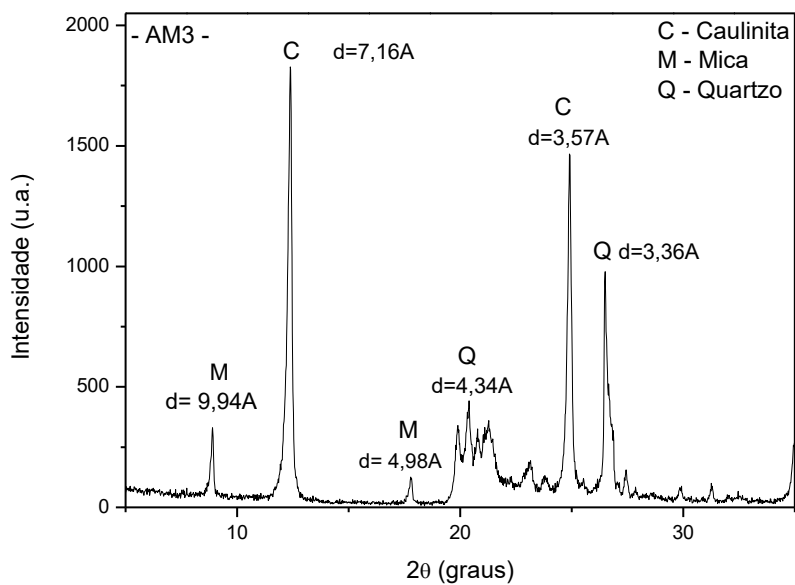


Figura 13 – DRX para a amostra "ball clay" (AM3) em #200.

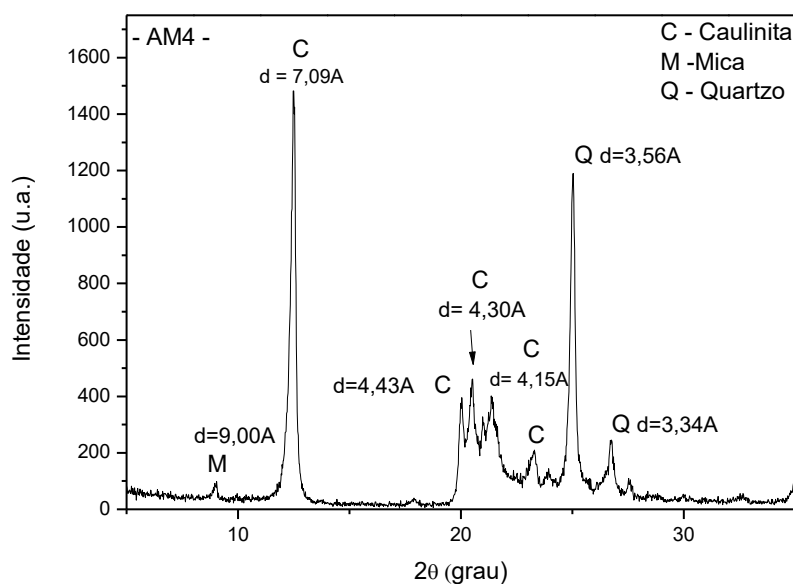


Figura 14 – DRX para a amostra caulim (AM4) em #200.

Observou-se que a amostra AM1 (Figura 11) apresentou a seguinte composição mineralógica: argilomineral esmectítico (JCPDS 29-1497) caracterizado pelas distâncias interplanares basais de 15,27 e 4,28 Å, que foi confirmado pelo uso do etilenoglicol que aumentou a distância interplanar de 15,27 para 16,85 Å; presença de minerais acessórios, como: quartzo (JCPDS 46-1045), caracterizado pelas distâncias interplanares basais de 4,27 e 3,34 Å; e calcita (JCPDS 05-0586) caracterizado pela distância interplanar basal de 3,02 Å. O que vem ao encontro dos resultados obtidos da análise térmica diferencial (DTA) (Figura 7).

Para a amostra AM2 (Figura 12) a composição mineralógica foi: argilomineral esmectítico (JCPDS 29-1497) caracterizado pelas distâncias interplanares basais de 15,77; 4,44 e 3,57 Å, que foi confirmado pelo uso do etilenoglicol que aumentou a distância interplanar de 15,77 para 16,91 Å; presença do argilomineral caulínítico (JCPDS 14-0164) caracterizado pela distância interplanar basal de 7,14 Å; presença de minerais acessórios, como: quartzo (JCPDS 46-1045), caracterizado pelas distâncias interplanares basais de 4,22 e 3,32 Å; feldspato (JCPDS 13-0294) caracterizado pela distância interplanar basal de 3,23 Å; e calcita (JCPDS 05-0586) caracterizado pela distância interplanar basal de 3,01 Å. Esses resultados evidenciaram que a argila desse novo depósito apresentou semiquantitativamente

elevados teores de minerais acessórios, como constatados nos valores da sua composição química.

Observou-se nas Figuras 13 e 14 que os padrões das amostras AM3 e AM4, possui picos indicativos da presença de caulinita caracterizada pela distância interplanar de 7,16 e 3,57 Å para AM3 e 7,09; 4,43; 4,30 e 4,15 Å para AM4, quartzo caracterizada pela distância interplanar de 4,34 e 3,36 Å para AM3 e 3,56 e 3,34 Å para AM4 e mica caracterizada pela distância interplanar de 9,94 e 4,98 Å para AM3 e 9,00 Å para AM4. Os padrões DRX também indicam o significativo teor de K₂O nas amostras, estando esse provavelmente associado à presença de mica.

No geral, os espectros da difração de raios X confirmaram, qualitativamente, que as argilas apresentaram curvas típicas das argilas bentoníticas com outros minerais acessórios, sendo similares aos estudos realizados por Menezes *et al.* (2008); Silva *et al.* (2012); Brito *et al.* (2016); Oliveira, C. D. *et al.* (2016); Bastos *et al.* (2017); (Gama *et al.*, 2017); Gonçalves *et al.* (2017); Silva *et al.* (2017). Os resultados apresentados pelas argilas cauliníticas corroboram os obtidos por Menezes *et al.* (2003); Menezes *et al.* (2014); Figueirêdo *et al.* (2016); Gonçalves *et al.* (2017).

4.1.4 Capacidade de troca de cátions (CTC)

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de capacidade de troca de cátions, determinadas através do método de azul de metileno (Ferreira *et al.*, 1972) das amostras estudadas.

Tabela 2 – Capacidade de troca de cátions das amostras chocolate (AM1), BSOL (AM2), “ball clay” (AM3) e caulim (AM4) obtidas pelo método de azul de metileno.

Amostra	CTC (meq/100g argila seca)
AM1	72,0
AM2	68,0
AM3	3,2
AM4	3,8

Analisando os valores da Tabela 2, verificou-se que as amostras bentonitas (AM1 e AM2) apresentaram valores de CTC praticamente similares, sendo inferiores a faixa dos argilominerais do grupo das esmectitas (80 a 150 meq/100g) (Santos,

1992; Amorim *et al.*, 2004; Carrera *et al.*, 2008), em virtude da presença de minerais acessórios em grande quantidade (Santos, 1992; Menezes *et al.*, 2009). Já as amostras AM4 e AM3 apresentaram valores 3,8 e 3,2 meq /100g, respectivamente, onde as amostras apresentaram valores dentro da faixa (3 a 15 meq/100g).

As argilas bentonitas apresentaram CTC de 68,0 e 72,0 meq/100g de argila seca, para AM2 e AM1, respectivamente, sendo valores típicos para as argilas bentoníticas, do Estado da Paraíba, submetidas à metodologia de azul de metileno (Ferreira *et al.*, 1972), os quais são compatíveis com dados encontrados por Amorim (2003); Barbosa *et al.* (2012); Silva *et al.* (2013); Oliveira, C. D. *et al.* (2016). O caulim (AM4) apresentou valor de 3,2 meq/100g de argila seca, típico de argila caulínica, compatível com o trabalho de Menezes *et al.* (2003); Figueirêdo *et al.* (2016).

Através dos resultados, observou-se que a amostra de argila chocolate (AM1) foi a que apresentou maior CTC. Este comportamento deve-se ao fato de que esta argila, uma vez na forma sódica, apresenta maior capacidade de dispersão e maior área específica, facilitando assim os mecanismos de adsorção das moléculas de azul de metileno com os argilominerais montmoriloníticos (Amorim, 2003).

As argilas caulínicas apresentaram CTC menor que as argilas esmectitas. O empilhamento das placas da montmorilonita é regido por forças de van der Waals, e entre essas placas existem lacunas denominadas de camadas intermoleculares nas quais residem cátions trocáveis fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, por isso as esmectitas apresenta maior capacidade de trocar cátions. Já as caulinitas, apresentam quase nenhuma substituição isomórfica e as moléculas são ligadas por pontes de hidrogênio sendo mais fortemente ligadas e conseqüentemente tem menor capacidade de trocar cátions, como pode-se observar pelos resultados da Tabela 2.

4.2 Caracterização das argilas (Etapa II)

4.2.1 Análise granulométrica a laser (AG)

Serão apresentadas nesta seção as curvas de defloculação para se determinar a concentração ideal de defloculante, obtendo-se assim um valor mínimo para a viscosidade, para cada argila em estudo. As viscosidades foram determinadas

utilizando-se dispersões com porcentagem mássica de sólido de 4% e viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

Neste item também estão apresentados os resultados do comparativo das análises granulométricas das argilas em estudo com as suas curvas de defloculação tanto no equipamento CILAS modelo 1064, como também no equipamento Mastersizer 2000 da Malvern.

Os resultados da composição granulométrica das argilas foram obtidos através da dispersão composta de 20 g de argila, 500 mL de água destilada e volume de silicato de sódio, hexametáfosfato de sódio, carbonato de sódio, silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio, hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio, carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio, respectivamente, ilustrada pelas curvas de defloculação. As curvas de distribuição granulométrica podem ser observadas no Apêndice deste trabalho.

4.2.1.1 Argila chocolate (AM1)

As Figuras 15, 16, 17, 18, 19 e 20 ilustram o comportamento de defloculação de dispersões de chocolate (AM1) com a adição da solução de silicato de sódio, hexametáfosfato de sódio, carbonato de sódio, silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio, hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio e carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio como agentes defloculantes.

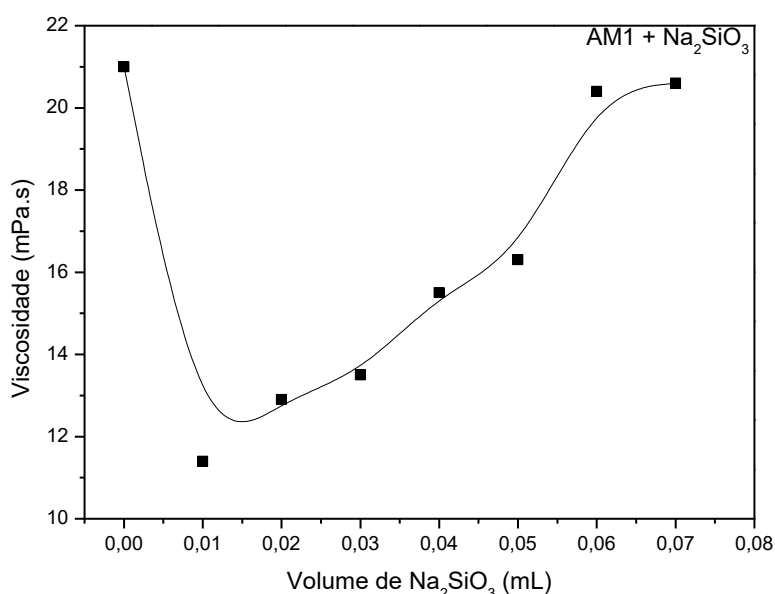


Figura 15 – Curva de defloculação da argila chocolate (AM1) com silicato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

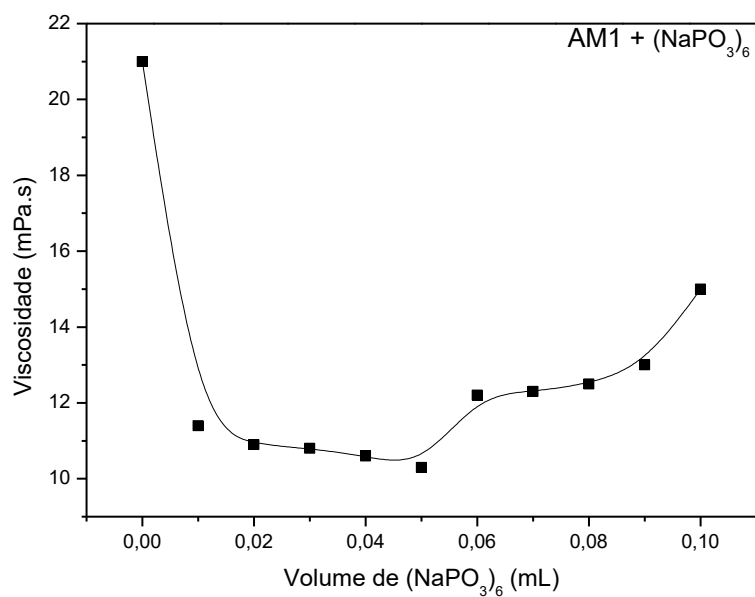


Figura 16 – Curva de defloculação da argila chocolate (AM1) com hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

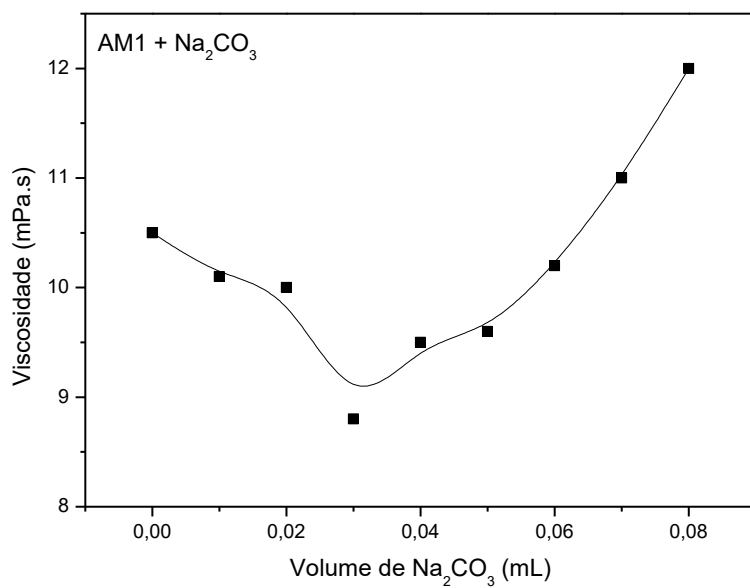


Figura 17 – Curva de defloculação da argila chocolate (AM1) com carbonato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

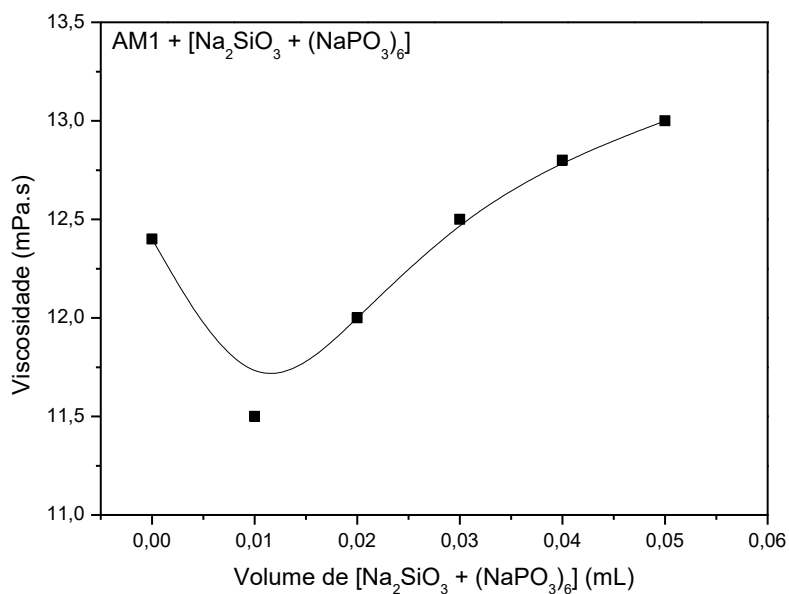


Figura 18 – Curva de defloculação da argila chocolate (AM1) com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

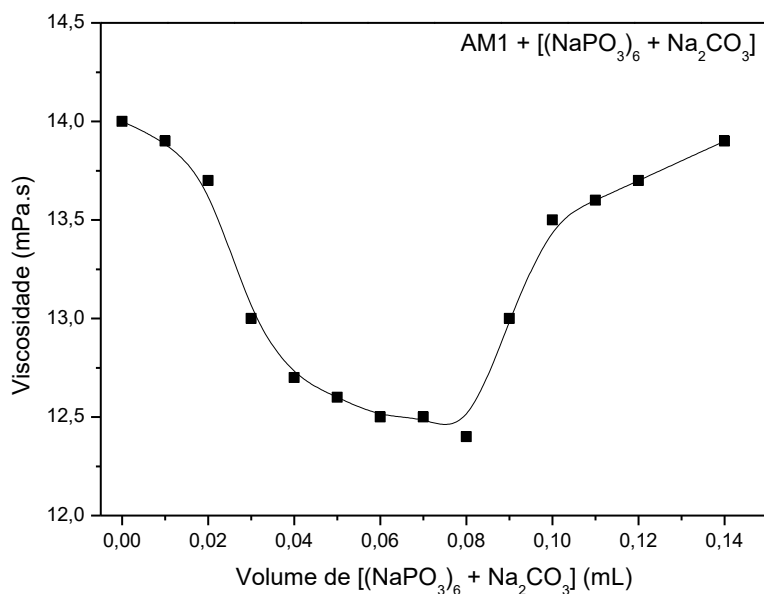


Figura 19 – Curva de defloculação da argila chocolate (AM1) com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

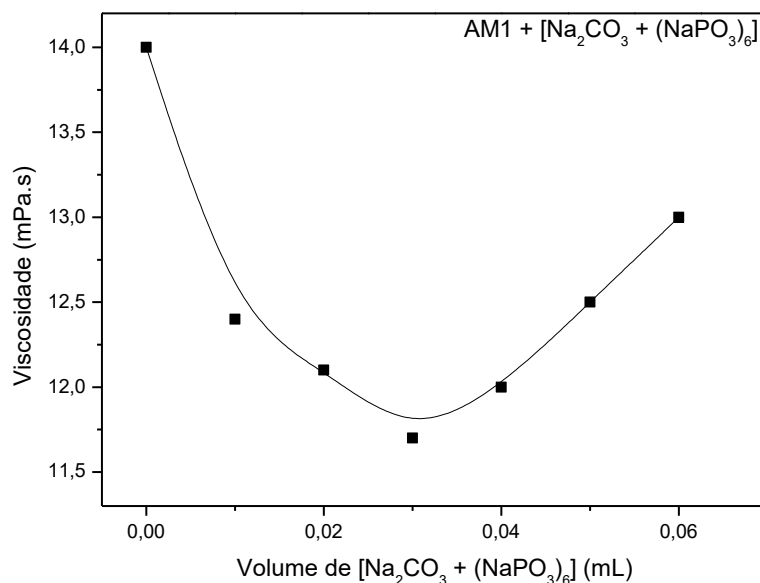


Figura 20 – Curva de defloculação da argila chocolate (AM1) com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

Analisando as curvas das Figuras 15 a 20 verificou-se que a argila apresentou facilidade de defloculação, sendo necessário pouco defloculante para se atingir o ponto mínimo de viscosidade. Observou-se que os volumes do defloculantes adicionados foram distintos para a amostra chocolate, onde para a dispersão com silicato de sódio e silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio, o volume ideal de defloculação foi de 0,01 mL; com hexametáfosfato foi de 0,05 mL; com carbonato de sódio e carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio foi de 0,03 mL e com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio foi de 0,08 mL.

Com as curvas de defloculação, verifica-se que todos os defloculantes apresentaram características de inverter a curva quando adicionada um pequeno volume a mais em relação ao volume ideal de defloculação, mostrando que estes defloculantes saturam rapidamente a dispersão passando para um estado de flocação.

Os defloculantes mais utilizados pela indústria cerâmica são aqueles à base de sódio. Modesto e Felisbino (2009) explicam que com a adição de sódio na suspensão ocorre a troca catiônica; o sódio fica adsorvido na superfície das partículas no lugar de cátions divalentes (Ca^{+2} ou Mg^{+2}), que anulam a carga das mesmas. Com a adsorção do sódio, estas cargas deixam de ser anuladas e as partículas ficam carregadas negativamente, provocando repulsão e a conseqüente defloculação. A

parte aniônica do defloculante ainda pode sequestrar os cátions divalentes e aumentar a ação defloculante. Fatores que afetam a defloculação são o percentual de sólidos, temperatura, tamanho de partículas, matéria orgânica, água utilizada no processo (alcalinidade, sulfatos e dureza), entre outros.

É importante destacar que a eficiência destes defloculantes estudados foram confirmados pela análise granulométrica, onde foi possível quantificar maior valor da fração com diâmetro menor que 2 μm . A determinação do valor de argila é de extrema importância nos mais diversos ramos da ciência do solo. Em alguns trabalhos (Al Majou *et al.*, 2008; Klein *et al.*, 2010; Medeiros *et al.*, 2014) tem-se utilizado desta propriedade de argila para correlação com outras variáveis de interesse na pesquisa em solos.

A Tabela 3 ilustra os resultados da composição granulométrica da argila chocolate dispersa com silicato de sódio.

Tabela 3 – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com silicato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM1+0 mL	18,95	1,18	5,43	16,97	7,42
AM1+0,01 mL	22,85	0,97	4,82	14,74	6,47
AM1+0,02 mL	19,51	1,15	5,39	17,32	7,48
AM1+0,03 mL	22,06	1,02	4,89	15,43	6,66
AM1+0,04 mL	20,01	1,13	5,17	15,68	6,91
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM1+0 mL	14,26	1,65	5,70	23,77	9,69
AM1+0,01 mL	17,06	1,47	5,06	21,01	8,52
AM1+0,02 mL	14,04	1,65	5,96	25,67	10,80
AM1+0,03 mL	16,19	1,50	5,47	21,92	9,56
AM1+0,04 mL	15,34	1,58	5,32	20,22	8,76

Verificou-se na Tabela 3 que a argila chocolate dispersa com silicato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 μm na dispersão com volume de 0,01 mL de Na_2SiO_3 (22,85% para o Cillas e 17,06% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (6,47 μm para o Cillas e 8,52 μm para o Malvern), corroborando os resultados mostrados na curva de defloculação. É no ponto mínimo de viscosidade que se tem melhor dispersão das partículas e conseqüentemente maior volume acumulado da fração argila e menor diâmetro

médio. Em relação ao volume acumulado, observou-se na dispersão com 0,01 mL do defloculante um D10 0,97 μm e 1,47 μm , D50 4,82 μm e 5,06 μm , D90 14,74 μm e 21,01 μm para o Cillas e Malvern respectivamente.

Observando a Tabela 3, verifica-se uma alta concentração de minerais acessórios, o qual foi confirmado pelas análises: química (item 4.1.1) e difração de raios X (item 4.1.3). O comportamento foi observado nos dois equipamentos utilizados.

Os Apêndices A e B ilustram as curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo e volume incremental) de todas as dispersões verificadas a fim de obter, segundo a curva de defloculação, a melhor dispersão da amostra chocolate com silicato de sódio. Verificou-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais, nas quais é possível observar que as amostras apresentaram concentração de partículas similares e tamanhos médios de partículas próximos.

A Tabela 4 ilustra os resultados da composição granulométrica da argila chocolate dispersa com hexametáfosfato de sódio.

Tabela 4 – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM1+0 mL	18,95	1,18	5,43	16,97	5,85
AM1+0,04 mL	25,36	0,89	4,33	12,29	5,54
AM1+0,05 mL	27,11	0,83	4,08	11,69	5,24
AM1+0,06 mL	25,60	0,88	4,32	12,50	5,57
AM1+0,07 mL	19,94	1,10	5,34	15,98	7,08
AM1+0,08 mL	25,40	0,87	4,36	13,96	5,99
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM1+0 mL	14,26	1,65	5,70	23,77	7,19
AM1+0,04 mL	18,83	1,35	4,75	15,21	6,53
AM1+0,05 mL	19,91	1,29	4,54	14,56	6,53
AM1+0,06 mL	18,81	1,34	4,82	16,31	7,35
AM1+0,07 mL	14,99	1,58	5,70	22,47	9,31
AM1+0,08 mL	18,87	1,35	4,77	19,48	8,68

Verificou-se na Tabela 4 os valores da argila chocolate dispersa com hexametáfosfato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com

diâmetro inferior a 2 μm na dispersão com volume de 0,05 mL de $(\text{NaPO}_3)_6$ (27,11% para o Cillas e 19,91% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (5,24 μm para Cillas e 6,53 μm para o Malvern). Os resultados obtidos na Tabela 4 estão de acordo com a curva de defloculação. É no ponto mínimo de viscosidade que se tem melhor dispersão das partículas e conseqüentemente maior volume acumulado da fração argila e menor diâmetro médio. Em relação ao volume acumulado, observou-se na dispersão com 0,05 mL do defloculante um D10 0,83 μm e 1,29 μm , D50 4,08 μm e 4,54 μm , D90 11,69 μm e 14,56 μm para o Cillas e Malvern respectivamente.

Os Apêndices C e D ilustram as curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo e volume incremental) de todas as dispersões verificadas a fim de obter, segundo a curva de defloculação, a melhor dispersão da amostra chocolate com hexametáfosfato de sódio. Observou-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais, nas quais é possível observar que as amostras apresentaram concentração de partículas similar e tamanhos médios de partículas próximos.

A Tabela 5 ilustra os resultados da composição granulométrica da argila chocolate dispersa com carbonato de sódio.

Tabela 5 – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com carbonato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM1+0 mL	18,95	1,18	5,43	16,97	7,42
AM1+0,02 mL	22,92	0,97	4,75	14,49	6,36
AM1+0,03 mL	25,51	0,89	4,28	12,20	5,49
AM1+0,04 mL	24,51	0,90	4,46	13,28	5,90
AM1+0,05 mL	20,82	1,07	5,18	17,24	7,33
AM1+0,06 mL	19,70	1,13	5,31	15,76	7,01
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM1+0 mL	14,26	1,65	5,70	23,77	9,69
AM1+0,02 mL	16,21	1,50	5,49	30,55	8,06
AM1+0,03 mL	18,99	1,35	4,65	14,67	6,57
AM1+0,04 mL	17,46	1,42	5,05	17,36	7,69
AM1+0,05 mL	15,34	1,56	5,55	24,86	9,85
AM1+0,06 mL	14,53	1,62	5,62	21,27	9,02

Analisando os valores da Tabela 5 observou-se que a argila chocolate dispersa com carbonato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 μm na dispersão com volume de 0,03 mL de Na_2CO_3 (25,51% para o Cillas e 18,99% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (5,49 μm para Cillas e 6,57 μm para o Malvern). Os resultados obtidos na Tabela 5 estão de acordo com a curva de defloculação. Em relação ao volume acumulado, observou-se em D10 0,83 μm e 1,35 μm , D50 4,28 μm e 4,65 μm , D90 12,20 μm e 14,67 μm para o Cillas e Malvern respectivamente.

Observou-se também que amostra apresentou uma elevada concentração de minerais acessórios comprovado também pelas análises: química (item 4.1.1) e difração de raios X (item 4.1.3). O comportamento foi o mesmo observado nos dois equipamentos utilizados.

Os Apêndices E e F ilustram as curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo e volume incremental) de todas as dispersões verificadas a fim de obter a melhor dispersão da amostra chocolate com carbonato de sódio. Observou-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais, onde as amostras apresentaram concentração de partículas similares e tamanhos médios de partículas próximos.

A Tabela 6 ilustra os resultados da composição granulométrica da argila chocolate dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio.

Tabela 6 – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM1+0 mL	12,81	1,63	6,86	18,9	8,80
AM1+0,01 mL	28,44	0,73	3,93	13,97	5,86
AM1+0,02 mL	27,78	0,76	4,02	14,01	5,93
AM1+0,03 mL	12,94	1,62	6,88	20,51	9,27
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM1+0 mL	8,39	2,20	8,17	31,05	12,90
AM1+0,01 mL	21,76	1,20	4,36	20,25	7,84
AM1+0,02 mL	21,51	1,22	4,34	17,63	8,48
AM1+0,03 mL	8,91	2,13	7,67	29,78	12,30

Observando os valores da Tabela 6 verificou-se que a argila chocolate dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 μm na dispersão com volume de 0,01 mL de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + (\text{NaPO}_3)_6$ (28,44% para o Cillas e 21,76% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (5,86 μm para Cillas e 7,84 μm para o Malvern). Os resultados obtidos na Tabela 6 estão de acordo com a curva de defloculação apresentado no item 4.2.1.1. Em relação ao volume acumulado, observou-se em D10 0,73 μm e 1,20 μm , D50 3,93 μm e 4,36 μm , D90 13,97 μm e 20,25 μm para o Cillas e Malvern respectivamente.

Os Apêndices G e H ilustram as curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo e volume incremental) das dispersões, verificadas no ponto ideal e nos pontos adjacentes, a fim de obter a melhor dispersão da amostra chocolate com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio. Observou-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais, onde as amostras apresentaram concentração de partículas similares e tamanhos médios de partículas próximos.

A Tabela 7 ilustra os resultados da composição granulométrica da argila chocolate dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio.

Tabela 7 – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM1+0,07 mL	13,39	1,56	6,97	20,59	9,33
AM1+0,08 mL	27,23	0,78	4,10	14,04	6,00
AM1+0,09 mL	14,86	1,43	6,44	18,44	8,42
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM1+0,07 mL	9,09	2,11	7,74	28,31	11,92
AM1+0,08 mL	20,74	1,25	4,51	19,79	8,43
AM1+0,09 mL	9,33	2,08	7,80	29,65	12,32

Avaliando os valores da Tabela 7 verificou-se que a argila chocolate dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 μm na dispersão com volume de 0,08 mL

de $(\text{NaPO}_3)_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (27,23% para o Cillas e 20,74% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (6,00 μm para Cillas e 8,43 μm para o Malvern). Os resultados obtidos estão de acordo com a curva de defloculação. Em relação ao volume acumulado, observou-se em D10 0,78 μm e 1,25 μm , D50 4,10 μm e 4,51 μm , D90 14,04 μm e 19,79 μm para o Cillas e Malvern respectivamente.

Observou-se também que amostra apresentou uma elevada concentração de minerais acessórios comprovado também pelas análises: química (item 4.1.1) e difração de raios X (item 4.1.3). O comportamento foi o mesmo observado nos dois equipamentos utilizados.

Os Apêndices I e J apresentam as curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo e volume incremental) das dispersões, verificadas no ponto ideal e nos pontos adjacentes, a fim de obter a melhor dispersão da amostra chocolate com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio. Observa-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais, onde as amostras apresentam concentração de partículas similares e tamanhos médios de partículas próximos.

A Tabela 8 ilustra os resultados da composição granulométrica da argila chocolate dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio.

Tabela 8 – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM1+0,02 mL	18,35	1,12	6,20	19,20	8,47
AM1+0,03 mL	19,76	1,03	5,76	17,20	7,65
AM1+0,04 mL	18,22	1,13	6,09	17,75	7,97
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM1+0,02 mL	13,94	1,62	6,68	27,76	11,20
AM1+0,03 mL	14,67	1,55	6,32	25,28	10,46
AM1+0,04 mL	14,05	1,60	6,53	26,00	10,71

Observando os valores da Tabela 8 verificou-se que a argila chocolate dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 μm na dispersão com

volume de 0,03 mL de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + (\text{NaPO}_3)_6$ (19,76% para o Cillas e 14,67% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (7,65 μm para Cillas e 10,46 μm para o Malvern). Os resultados obtidos na Tabela 8 estão de acordo com a curva de defloculação. Em relação ao volume acumulado, observou-se em D10 1,03 μm e 1,55 μm , D50 5,76 μm e 6,32 μm , D90 17,20 μm e 25,28 μm para o Cillas e Malvern respectivamente.

Observou-se também que amostra apresentou uma elevada concentração de minerais acessórios comprovado também pelas análises: química (item 4.1.1) e difração de raios X (item 4.1.3). O comportamento foi o mesmo observado nos dois equipamentos utilizados.

Os Apêndices K e L ilustram as curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo e volume incremental) das dispersões, verificadas no ponto ideal e nos pontos adjacentes, a fim de obter a melhor dispersão da amostra chocolate com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio. Observou-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais, onde as amostras apresentam concentração de partículas similares e tamanhos médios de partículas próximos.

Como discutido, sabe-se que no ponto mínimo de viscosidade se tem melhor dispersão das partículas, estado de maior defloculação, conseqüentemente terá maior volume acumulado da fração com diâmetro menor que 2 μm e menor diâmetro médio. Por conseguinte, a discussão a seguir ilustra a relação entre o ponto ideal do defloculante e a fração de diâmetro menor que 2 μm para a amostra chocolate (AM1), conforme mostra a Tabela 9.

Tabela 9 – Comparação dos resultados obtidos pelos ensaios granulométricos para a amostra chocolate (AM1).

Amostra + Defloculante	CILLAS		MALVERN	
	(D<2 μm) (%)	Diâmetro médio (μm)	(D<2 μm) (%)	Diâmetro médio (μm)
AM1 + 0,01 mL Na_2SiO_3	22,85	6,47	17,06	8,52
AM1 + 0,01 mL ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 + (\text{NaPO}_3)_6$)	28,44	5,86	21,76	7,84
AM1 + 0,05 mL $(\text{NaPO}_3)_6$	27,11	5,24	19,91	6,53
AM1 + 0,08 mL ($(\text{NaPO}_3)_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3$)	27,23	6,00	20,74	8,43
AM1 + 0,03 mL Na_2CO_3	25,51	5,49	18,99	6,57
AM1 + 0,03 mL ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + (\text{NaPO}_3)_6$)	19,76	7,65	14,67	10,46

Tomando como base o maior valor médio na proporção de partículas com diâmetro inferior a 2 μm e menor diâmetro médio, observou-se que $(\text{Na}_2\text{SiO}_3 + (\text{NaPO}_3)_6) > ((\text{NaPO}_3)_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3) > (\text{NaPO}_3)_6 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{SiO}_3 > (\text{Na}_2\text{CO}_3 + (\text{NaPO}_3)_6)$, como mostra a Tabela 9.

Os defloculantes analisados têm estas características: Na_2SiO_3 , pH elevado; $(\text{Na}_2\text{SiO}_3 + (\text{NaPO}_3)_6)$, pH entre 8 e 9; $(\text{NaPO}_3)_6$, o menor pH; $((\text{NaPO}_3)_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3)$, pH entre 8 e 9; Na_2CO_3 , pH elevado; e $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + (\text{NaPO}_3)_6)$, pH entre 8 e 9. Considerando essas características, o pH entre 8 e 9 favoreceu a dispersão de partículas das argilas, onde a fração de partículas com $D < 2 \mu\text{m}$ foi maior para soluções com esse pH $((\text{Na}_2\text{SiO}_3 + (\text{NaPO}_3)_6) > \text{Na}_2\text{SiO}_3; ((\text{NaPO}_3)_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3) > (\text{NaPO}_3)_6)$, com exceção para o $(\text{Na}_2\text{CO}_3 + (\text{NaPO}_3)_6)$, que foi menor que o Na_2CO_3 .

Conclusões parciais

É importante destacar que, na comparação entre os métodos de análise granulométrica, considera-se mais efetivo aquele que permita determinar a maior proporção de partículas com diâmetro abaixo de 2 μm , indicativa de menor proporção de pseudocomponentes. Dessa forma, pela Tabela 9, observa-se maior proporção de partículas com diâmetro abaixo de 2 μm quando a amostra é dispersa por $((\text{NaPO}_3)_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3)$, frente à dispersão utilizando os outros defloculantes, mas conforme os resultados, os defloculantes $(\text{NaPO}_3)_6$ e $(\text{Na}_2\text{SiO}_3 + (\text{NaPO}_3)_6)$ poderia ser utilizado como alternativa, por apresentar valores próximos, desde que calibrado adequadamente para permitir referir seus valores aos obtidos com $((\text{NaPO}_3)_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3)$.

O equipamento Cillas 1064 apresentou valores mais elevados quando comparado ao Malvern 2000, mostrando-se mais eficiente para dispersão dessa argila em estudo.

4.2.1.2 Argila BSOL (AM2)

As Figuras 21, 22, 23, 24, 25 e 26 ilustram o comportamento de defloculação de dispersões de BSOL (AM2) com a adição da solução de silicato de sódio, hexametáfosfato de sódio, carbonato de sódio, silicato de sódio + hexametáfosfato de

sódio, hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio e carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio como agentes defloculantes.

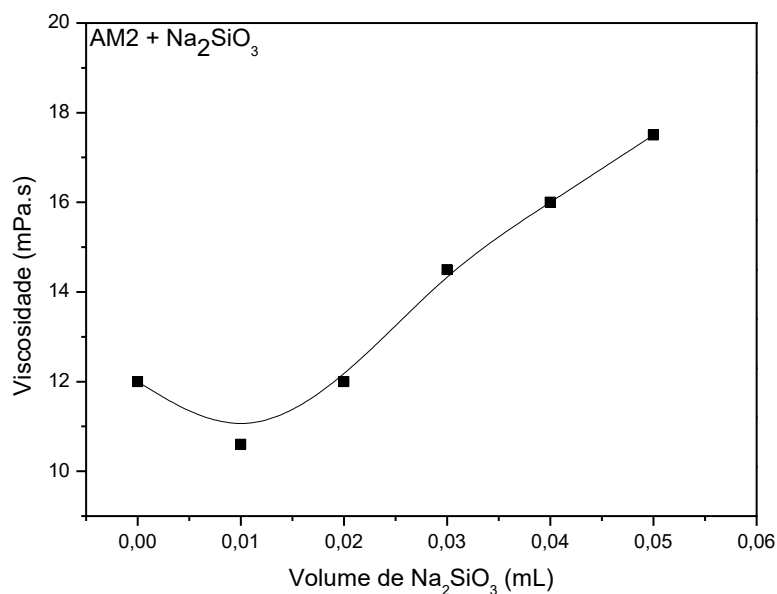


Figura 21 – Curva de defloculação da argila BSOL (AM2) com silicato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

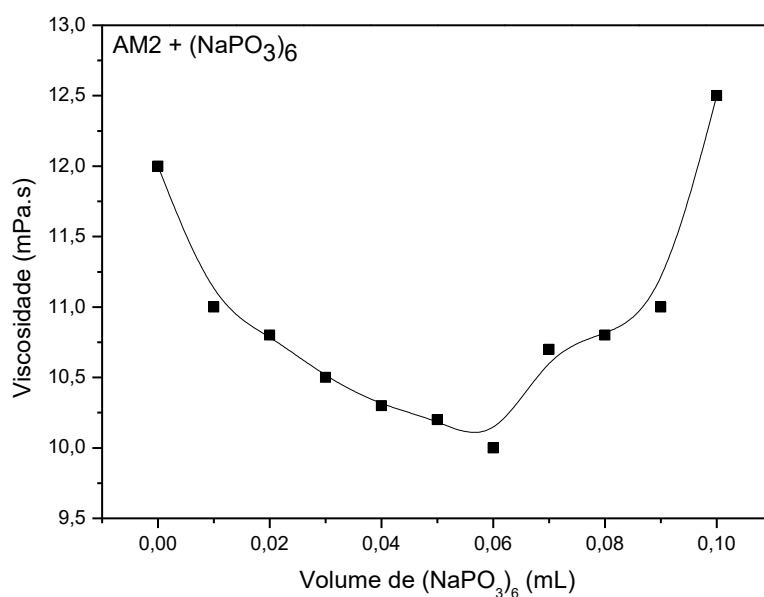


Figura 22 – Curva de defloculação da argila BSOL (AM2) com hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

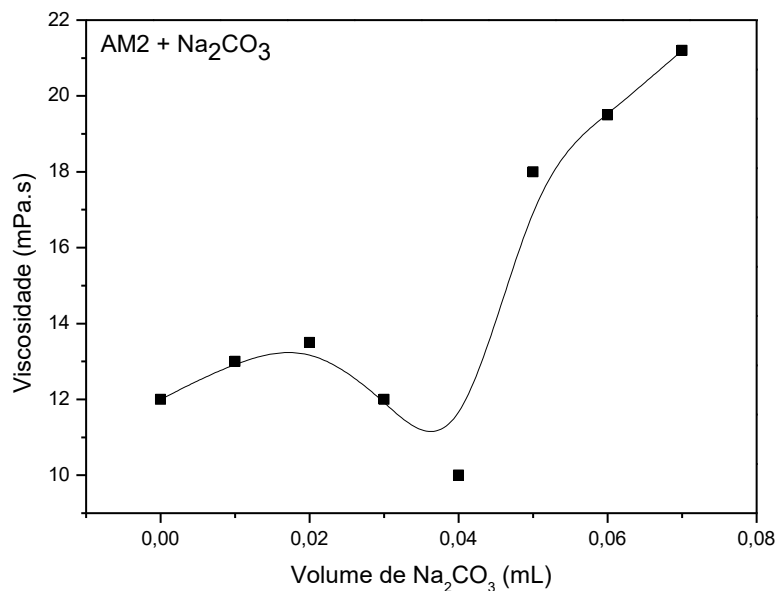


Figura 23 – Curva de deflocação da argila BSOL (AM2) com carbonato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

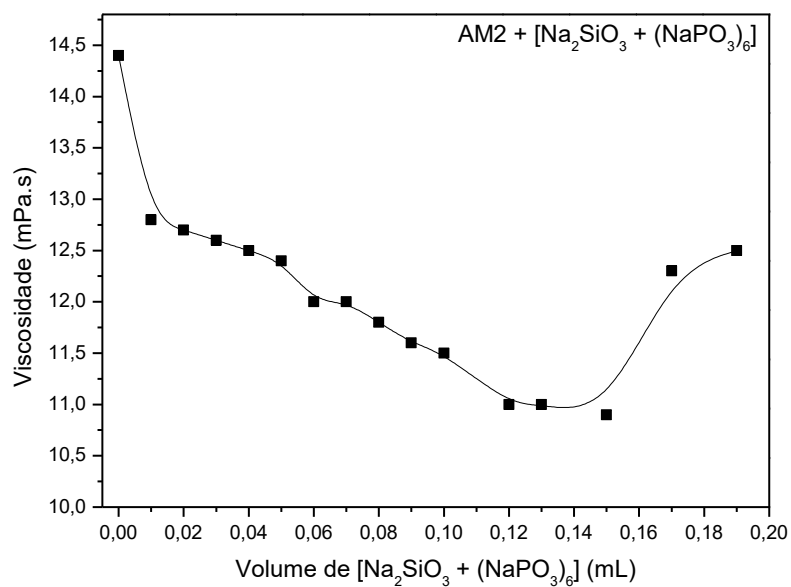


Figura 24 – Curva de deflocação da argila BSOL (AM2) com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

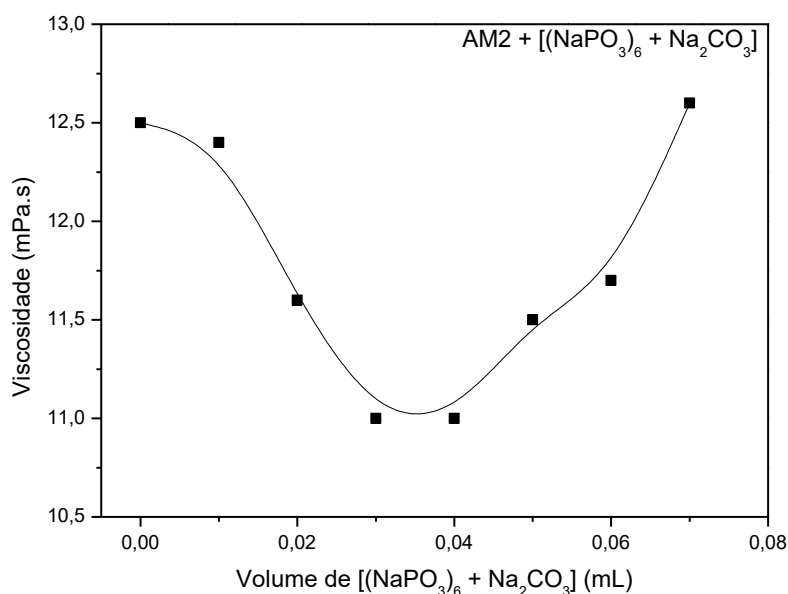


Figura 25 – Curva de defloculação da argila BSOL (AM2) com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

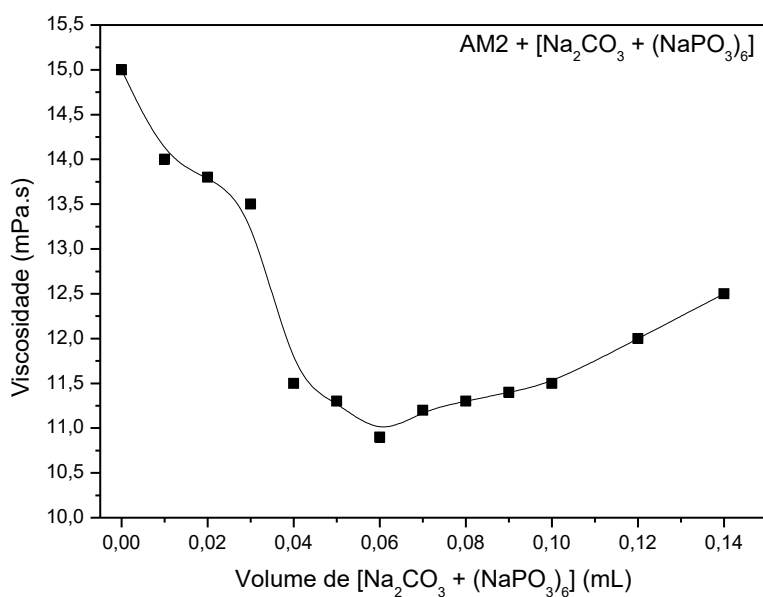


Figura 26 – Curva de defloculação da argila BSOL (AM2) com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

Nas Figuras 21 a 26 observou-se curvas de defloculação com comportamentos semelhantes, mas viscosidades distintas. Isso é comumente observado nas argilas porque o valor da viscosidade depende do grau de agregação da argila (o que depende das condições geológicas de sua geração), de sua

capacidade de troca de cátions e estado de hidratação e da concentração de partículas na dispersão. Assim, cada argila fornecerá características distintas às suas dispersões, fazendo com que apresente valores de viscosidade distintos.

É possível observar que é necessário pouco defloculante para se atingir o ponto mínimo de viscosidade, com exceção para amostra dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio que requereu uma quantidade maior que os demais defloculantes que foi de 0,15 mL. Observa-se que os volumes do defloculantes adicionados foram distintos para a amostra BSOL (AM2), onde para a dispersão com silicato de sódio o volume ideal de defloculação foi de 0,01 mL; com hexametáfosfato de sódio e carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio foi de 0,06 mL; com carbonato de sódio foi 0,04 mL e com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio foi um patamar de 0,03 a 0,04 mL, mostrando maior estabilidade de defloculação.

Com a adição de um cátion monovalente na suspensão como, por exemplo, o sódio (Na^+), ocorre troca catiônica (mecanismo de estabilização eletrostática), o sódio fica adsorvido na superfície da partícula no lugar dos cátions divalentes, assim a carga da partícula deixa de ser anulada provocando a repulsão entre as mesmas e consequente defloculação. Além desta troca catiônica com o cálcio e o magnésio, a parte aniônica da molécula do defloculante, por exemplo, silicato de sódio, sequestra cátions divalentes do meio e as precipita, favorecendo ainda mais a defloculação do sistema. Porém, se for adicionado um excesso de defloculante ocorrerá novamente o equilíbrio, ou seja, a carga da partícula é novamente anulada e há um aumento de viscosidade.

Para dispersão com carbonato de sódio foi possível verificar que a mínima viscosidade inicial observada foi a dispersão sem defloculante, e ao continuar adicionando defloculante, a dispersão fica em estado de flocação. Esse fenômeno ocorre devido às forças de van der Waals, originadas a partir de dipolos atômicos e moleculares existentes no material, as quais apresentam sempre caráter atrativo (Horn, 1990). À pequenas adições acima da quantidade mínima (sem defloculante) são suficientes para causar um aumento na viscosidade, passando por um máximo, e em seguida voltando a diminuir, atingindo por fim um nível mínimo de viscosidade que a anterior, sendo o volume ideal de 0,04 mL.

O tipo de defloculante é uma variável que interfere na desaglomeração das suspensões cerâmicas. Segundo Oliveira *et al.* (2000) as forças de repulsão podem ser originadas através da estabilização eletrostática, estabilização estérica e

estabilização eletroestérica, alterando a interface partícula/líquido do sistema, promovendo a dispersão da suspensão. Diante disso, os resultados obtidos corroboram a literatura, onde foi possível observar comportamentos distintos para cada defloculante.

A eficiência destes defloculantes estudados foram confirmados pela análise granulométrica, onde foi possível quantificar maior valor da fração com diâmetro menor que 2 μm relacionando com o ponto ideal de defloculação.

A Tabela 10 apresenta os resultados da composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com silicato de sódio.

Tabela 10 – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com silicato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM2+0 mL	23,54	1,09	4,07	15,22	6,16
AM2+0,01 mL	25,12	1,03	3,90	14,97	5,92
AM2+0,02 mL	25,10	1,04	3,85	14,66	6,04
AM2+0,03 mL	23,43	1,09	4,09	16,12	6,35
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM2+0 mL	17,16	1,52	4,73	23,82	9,69
AM2+0,01 mL	18,92	1,44	4,50	24,41	9,53
AM2+0,02 mL	18,17	1,47	4,67	26,35	10,49
AM2+0,03 mL	16,47	1,55	5,01	28,27	10,91

Observou-se na Tabela 10 que a amostra BSOL (AM2) dispersa com silicato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 μm na dispersão com volume de 0,01 mL de Na_2SiO_3 (25,12% para o Cillas e 18,92% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (5,92 μm para Cillas e 9,53 μm para o Malvern). Os resultados obtidos na Tabela 10 estão de acordo com a curva de defloculação. Em relação ao volume acumulado, observou-se em D10 1,03 μm e 1,44 μm , D50 3,90 μm e 4,50 μm , D90 14,97 μm e 24,41 μm para o Cillas e Malvern respectivamente.

Os Apêndices M e N ilustram as curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo e volume incremental) de todas as dispersões realizadas a fim de obter a melhor dispersão da amostra BSOL com silicato de sódio. Observa-se que as

dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais, onde as amostras apresentam concentração de partículas praticamente igual e tamanhos médios de partículas próximos.

A Tabela 11 ilustra os resultados da composição granulométrica da argila BSOL dispersa com hexametáfosfato de sódio.

Tabela 11 – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2 µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM2+0mL	23,54	1,09	4,07	15,22	6,16
AM2+0,04mL	22,12	1,12	4,45	19,62	7,46
AM2+0,05mL	25,79	1,00	4,02	18,52	6,97
AM2+0,06mL	27,65	0,96	3,65	12,34	5,21
AM2+0,07mL	25,29	1,02	3,94	15,93	6,24
AM2+0,08mL	27,23	0,97	3,78	15,01	5,95
AM2+0,09mL	25,38	1,02	3,91	15,09	5,99
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2 µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM2+0mL	17,16	1,52	4,73	23,82	9,69
AM2+0,04mL	14,93	1,62	5,81	37,40	13,3
AM2+0,05mL	18,55	1,43	5,16	38,65	13,3
AM2+0,06mL	20,79	1,37	4,21	16,96	7,00
AM2+0,07mL	19,97	1,40	4,33	24,63	9,04
AM2+0,08mL	20,48	1,37	4,37	24,12	9,2
AM2+0,09mL	19,65	1,41	4,29	19,60	7,92

Observou-se na Tabela 11 que a amostra BSOL (AM2) dispersa com hexametáfosfato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 µm na dispersão com volume de 0,06 mL de $(\text{NaPO}_3)_6$ (27,65% para o Cillas e 20,79% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (5,21 µm para Cillas e 7,00 µm para Malvern). Os resultados obtidos na Tabela 11 estão de acordo com a curva de defloculação. Em relação ao volume acumulado, observou-se em D10 0,96 µm e 1,37 µm, D50 3,65 µm e 4,21 µm, D90 12,36 µm e 16,96 µm para o Cillas e Malvern respectivamente.

Os Apêndices O e P ilustram as curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo e volume incremental) de todas as dispersões verificadas a fim de obter a

melhor dispersão da amostra BSOL com hexametáfosfato de sódio. Nota-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais, e concentração de partículas praticamente iguais e tamanhos médios de partículas próximos.

A

Tabela 12 ilustra os resultados da composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com carbonato de sódio.

Tabela 12 – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com carbonato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2 µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM2+0mL	23,54	1,09	4,07	15,22	6,16
AM2+0,01mL	20,52	1,22	4,5	15,25	6,44
AM2+0,02mL	20,52	1,21	4,59	18,88	7,40
AM2+0,03mL	22,55	1,12	4,23	16,45	6,51
AM2+0,04mL	23,98	1,08	4,06	15,30	6,17
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2 µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM2+0mL	17,16	1,52	4,73	23,82	9,69
AM2+0,01mL	14,82	1,63	5,21	23,40	9,49
AM2+0,02mL	13,43	1,73	5,46	32,13	12,48
AM2+0,03mL	16,50	1,55	4,90	26,65	9,93
AM2+0,04mL	17,25	1,51	4,69	23,75	9,31

Observou-se nos valores da

Tabela 12 que a amostra BSOL (AM2) dispersa com carbonato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 µm na dispersão com volume de 0,04 mL de Na₂CO₃ (23,98% para o Cillas e 17,25% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (4,06 µm para Cillas e 4,69 µm para Malvern). Em relação ao volume acumulado, observou-se em D10 1,08 µm e 1,51 µm, D50 4,06 µm e 4,69 µm, D90 15,30 µm e 23,75 µm para o Cillas e Malvern respectivamente.

Os Apêndices Q e R ilustram as curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo e volume incremental) de todas as dispersões verificadas a fim de obter a melhor dispersão da amostra BSOL com carbonato de sódio. Constata-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais, e

concentração de partículas praticamente iguais e tamanhos médios de partículas próximos.

A Tabela 13 ilustra os resultados da composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio.

Tabela 13 – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2 µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM2+0,13 mL	21,90	1,12	4,60	17,40	7,09
AM2+0,15 mL	29,69	0,87	3,49	12,38	5,15
AM2+0,17 mL	27,33	0,93	3,77	13,85	5,77
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2 µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM2+0,13 mL	15,38	1,59	5,76	30,96	11,58
AM2+0,15 mL	23,66	1,23	3,99	21,47	8,59
AM2+0,17 mL	20,67	1,26	4,15	21,28	8,63

Verificou-se pelos valores da Tabela 13 que a amostra BSOL (AM2) dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 µm na dispersão com volume de 0,15 mL de Na_2SiO_3 + $(\text{NaPO}_3)_6$ (29,69% para o Cillas e 23,66% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (5,15 µm para Cillas e 8,59 µm para Malvern). Em relação ao volume acumulado, observou-se em D10 0,87 µm e 1,23 µm, D50 3,49 µm e 3,99 µm, D90 12,38 µm e 21,47 µm para o Cillas e Malvern respectivamente.

Os Apêndices S e T ilustram as curvas de distribuição granulométrica de todas as dispersões verificadas a fim de obter a melhor dispersão da amostra BSOL. Constatou-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais, concentração de partículas praticamente iguais e tamanhos médios de partículas próximos.

A Tabela 14 ilustra os resultados da composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio.

Tabela 14 – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2 µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM2+0,02 mL	16,18	1,42	5,36	16,85	7,39
AM2+0,03 mL	30,17	0,87	3,45	12,71	5,29
AM2+0,04 mL	30,22	0,85	3,46	12,16	5,12
AM2+0,05 mL	15,65	1,45	5,53	18,58	7,95
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2 µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM2+0,02 mL	10,09	1,99	7,18	30,72	12,30
AM2+0,03 mL	25,30	1,19	3,74	18,25	7,55
AM2+0,04 mL	24,77	1,20	3,83	18,81	7,70
AM2+0,05 mL	10,54	1,94	6,89	29,62	11,83

Observou-se nos valores da Tabela 14 que a amostra BSOL (AM2) dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 µm na dispersão com volume de 0,03 a 0,04 mL de $(\text{NaPO}_3)_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (30,17 e 30,22% para o Cillas e 25,30 e 24,77% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (5,29 e 5,12 µm para Cillas e 7,55 e 7,70 µm para Malvern). Em relação ao volume acumulado, observou-se em D10 0,87 e 0,85 µm; 1,19 e 1,20 µm, D50 3,45 e 3,46 µm; 3,74 e 3,83 µm, D90 12,71 e 12,16 µm; 18,25 e 18,81 µm para o Cillas e Malvern respectivamente.

Os Apêndices U e V ilustram as curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo e volume incremental) de todas as dispersões verificadas no ponto mínimo e nos pontos adjacentes. Constata-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais, e concentração de partículas praticamente iguais e tamanhos médios de partículas próximos.

A Tabela 15 ilustra os resultados da composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio.

Tabela 15 – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2 µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM2+0,05 mL	23,23	1,04	4,53	18,47	7,30
AM2+0,06 mL	30,27	0,87	3,38	11,09	4,81
AM2+0,07 mL	23,48	1,03	4,47	17,11	6,89
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2 µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM2+0,05 mL	17,84	1,47	5,05	26,62	10,11
AM2+0,06 mL	29,66	1,15	2,98	7,96	4,11
AM2+0,07 mL	18,81	1,43	4,75	21,09	8,37

Verificou-se nos valores da Tabela 15 que a amostra BSOL dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 µm na dispersão com volume de 0,06 mL de Na_2CO_3 + $(\text{NaPO}_3)_6$ (30,27% para o Cillas e 29,66% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (4,81 µm para Cillas e 4,11 µm para Malvern). Em relação ao volume acumulado, observou-se em D10 0,87 µm e 1,15 µm, D50 3,38 µm e 2,98 µm, D90 11,09 µm e 7,96 µm para o Cillas e Malvern respectivamente.

Os Apêndices W e X ilustram as curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo e volume incremental) de todas as dispersões verificadas no ponto ideal e nos pontos adjacentes. Constatou-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais, e concentração de partículas e tamanhos médios próximos.

No estado de maior defloculação terá maior volume acumulado da fração com diâmetro menor que 2 µm e menor diâmetro médio, e conforme essa afirmação, foi realizado uma relação entre o ponto ideal do defloculante e a fração de diâmetro menor que 2 µm para a amostra BSOL (AM2), conforme mostra a Tabela 16.

Tabela 16 – Comparação dos resultados obtidos pelos ensaios granulométricos para a amostra BSOL (AM2).

Amostra + Defloculante	CILLAS		MALVERN	
	(D<2 μm) (%)	Diâmetro médio (μm)	(D<2 μm) (%)	Diâmetro médio (μm)
AM2 + 0,01 mL Na ₂ SiO ₃	25,12	5,92	18,92	9,53
AM2 + 0,15 mL (Na ₂ SiO ₃ + (NaPO ₃) ₆)	29,69	5,15	23,66	8,59
AM2 + 0,06 mL (NaPO ₃) ₆	27,65	5,21	20,79	7,00
AM2 + 0,03 - 0,04 mL ((NaPO ₃) ₆ + Na ₂ CO ₃)	30,17 - 30,22	5,29 - 5,12	25,30 - 24,77	7,55 - 7,70
AM2 + 0,04 mL Na ₂ CO ₃	23,98	4,06	17,25	4,69
AM2 + 0,06 mL (Na ₂ CO ₃ + (NaPO ₃) ₆)	30,27	4,81	29,66	4,11

Os valores da fração das partículas com diâmetro inferior a 2 μm e o diâmetro médio da amostra AM2, determinados utilizando os seis defloculantes químicos em estudo, foram comparados como mostra a Tabela 16. Os resultados obtidos acompanham o raciocínio da comparação anterior (item 4.2.1.1), onde ((NaPO₃)₆ + Na₂CO₃) > (Na₂CO₃ + (NaPO₃)₆) > (Na₂SiO₃ + (NaPO₃)₆) > (NaPO₃)₆ > Na₂SiO₃ > ((NaPO₃)₆ + Na₂CO₃).

Com base nas características de preparação das soluções, todas as soluções que apresentam o pH entre 8 e 9 favoreceu a dispersão de partículas das argilas, onde a fração de partículas com D<2 μm foi maior para soluções com esse pH ((Na₂SiO₃ + (NaPO₃)₆) > Na₂SiO₃, ((NaPO₃)₆ + Na₂CO₃) > (NaPO₃)₆ e (Na₂CO₃ + (NaPO₃)₆) > ((NaPO₃)₆ + Na₂CO₃).

Conclusões parciais

A dispersão que apresentou a maior fração de partículas com diâmetro abaixo de 2 μm e menor diâmetro médio foi a amostra dispersa por ((NaPO₃)₆ + Na₂CO₃), por apresentar um patamar conferindo mais estabilidade de defloculação, frente à dispersão utilizando os outros defloculantes. Mas ainda segundo a Tabela 16 os defloculantes (Na₂SiO₃ + (NaPO₃)₆) e ((Na₂CO₃ + (NaPO₃)₆) poderia ser utilizado como alternativa, por apresentar valores próximos, desde que calibrado adequadamente para permitir referir seus resultados aos obtidos com ((NaPO₃)₆ + Na₂CO₃). O equipamento Cillas 1064 apresentou valores mais elevados quando comparado ao Malvern 2000, mostrando-se mais eficiente para dispersão dessa argila em estudo.

4.2.1.3 Argila “ball clay” (AM3)

As Figuras 27, 28, 29, 30, 31 e 32 ilustram o comportamento de defloculação de dispersões de “ball clay” com a adição da solução de silicato de sódio, hexametáfosfato de sódio, carbonato de sódio, silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio, hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio e carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio como agentes defloculantes.

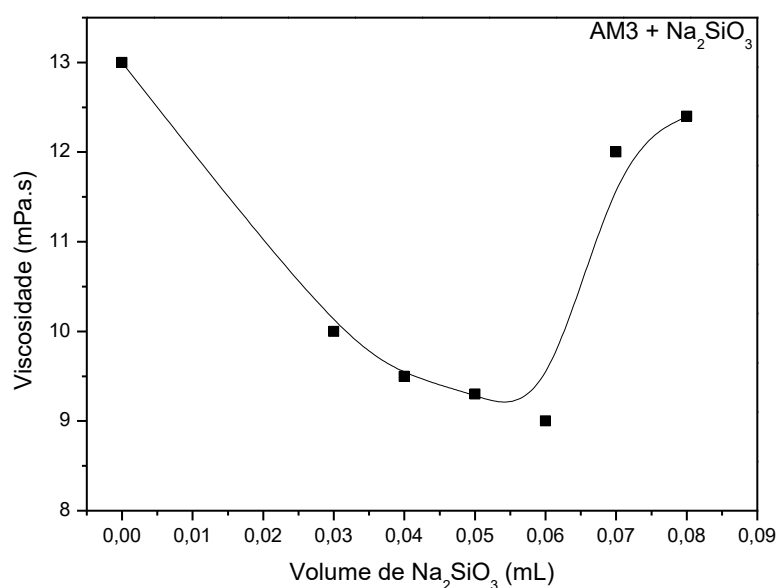


Figura 27 – Curva de defloculação da argila “ball clay” (AM3) com silicato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

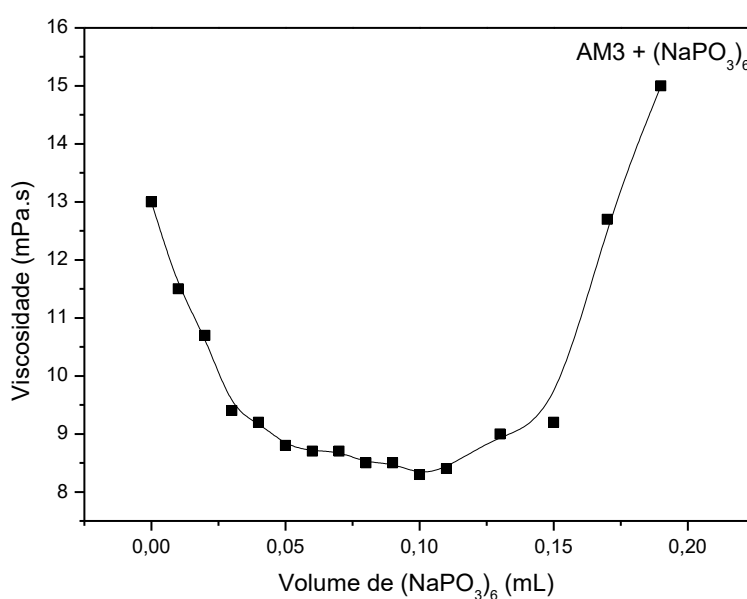


Figura 28 – Curva de defloculação da argila “ball clay” (AM3) com hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

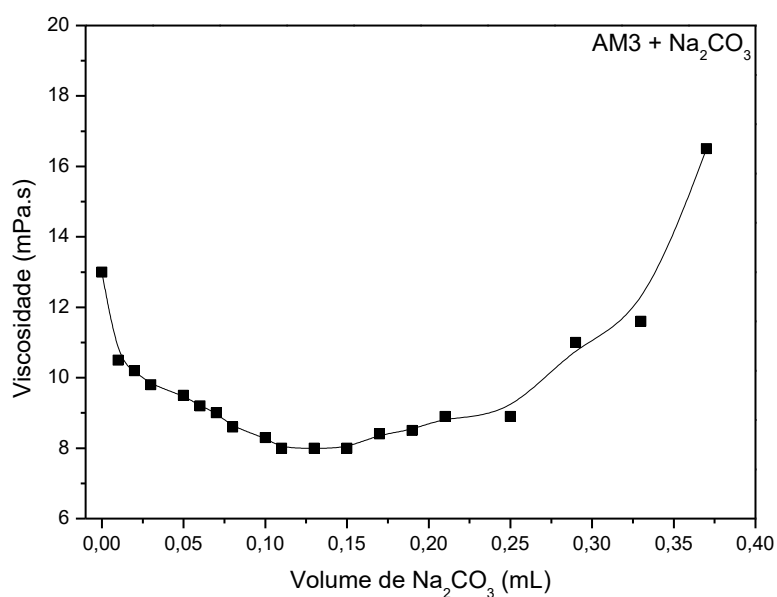


Figura 29 – Curva de defloculação da argila “ball clay” (AM3) com carbonato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

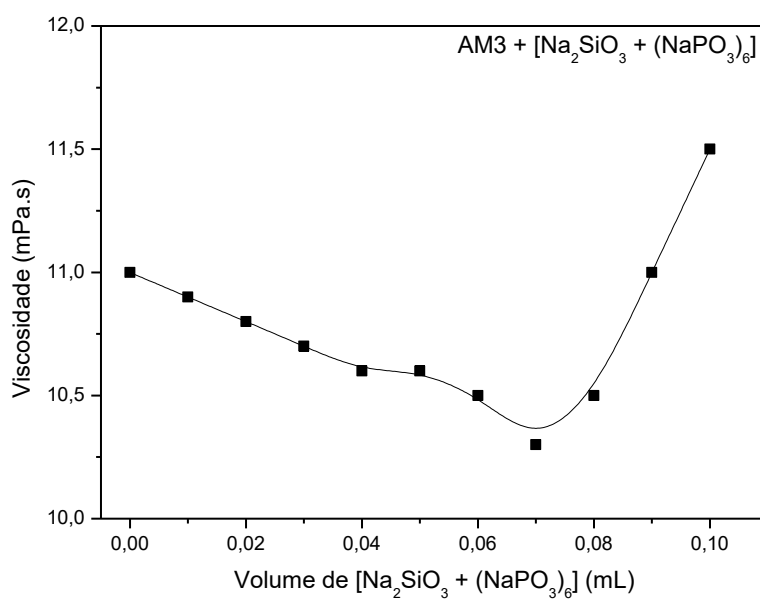


Figura 30 – Curva de defloculação da argila “ball clay” (AM3) com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

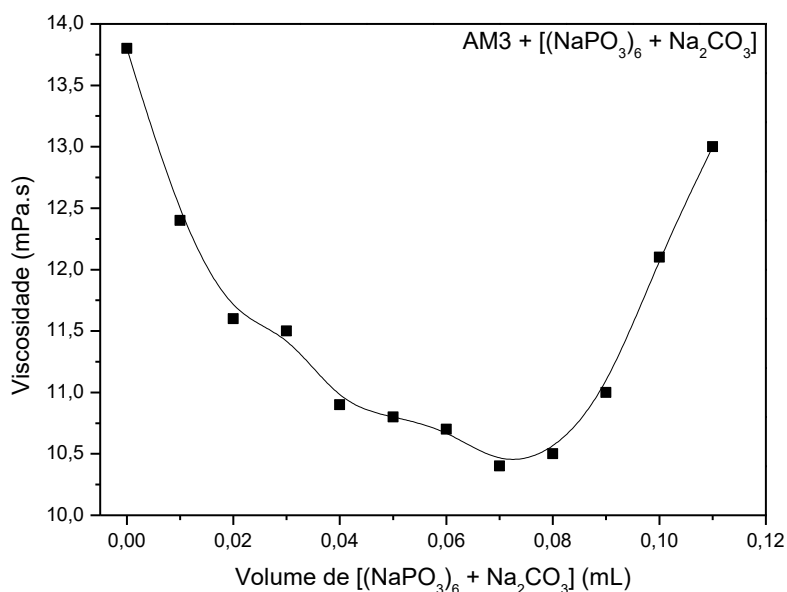


Figura 31 – Curva de defloculação da argila “ball clay” (AM3) com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

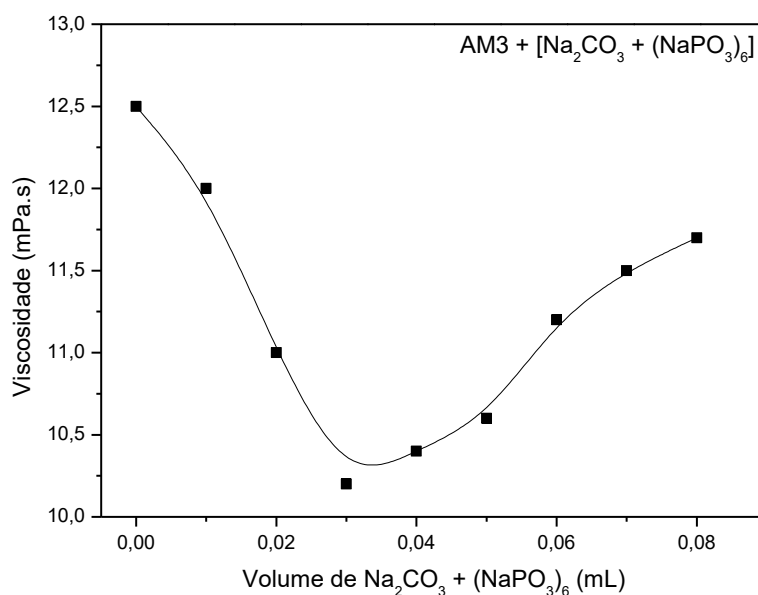


Figura 32 – Curva de defloculação da argila “ball clay” (AM3) com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

As argilas “ball clay” apresentam um comportamento reológico muito variado, dependendo da sua composição mineralógica e da matéria-orgânica presente. O material carbonáceo e os sais solúveis presentes nas argilas afetam significativamente sua reologia, podendo aumentar ou diminuir a viscosidade do sistema.

As Figuras 27 a 32 mostram a determinação dos valores ideais de defloculantes para a argila “ball clay” (AM3), onde se verificou que o melhor percentual de defloculante foi obtido a 0,06 mL para o silicato de sódio, 0,11 mL para o hexametáfosfato de sódio; um patamar de 0,10 a 0,11 mL para o carbonato de sódio; 0,07 mL para o silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio e hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio e 0,03 mL para carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio, e é nesse ponto mínimo que entende-se que as partículas estão relativamente distantes umas das outras ou dispersas, obtendo-se uma suspensão uniforme e fluída.

A adição de íons de metal alcalino do tipo Na^+ provoca aumento no potencial zeta e conseqüente 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. Deste modo as forças repulsivas têm um campo de atuação bastante amplo e se manifestam a uma distância onde as forças de atração são desprezíveis. 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. Este fenômeno é conhecido como “hiperdefloculação” ou “sobredefloculação”, ou seja, a defloculação possui um ponto máximo que, quando ultrapassado, torna a suspensão novamente instável (Ravaglioli e Zannini, 1989; Pozzi, 1994; Neto, 1999).

A eficiência destes defloculantes estudados foram confirmados pela análise granulométrica, onde foi possível quantificar maior valor da fração com diâmetro menor que 2 μm relacionando com o ponto ideal de defloculação.

A Tabela 17 ilustra os resultados da composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com silicato de sódio.

Tabela 17 – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com silicato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2 µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM3+0 mL	15,23	1,35	11,75	49,83	20,18
AM3+0,03 mL	15,72	1,31	12,19	49,50	20,20
AM3+0,04 mL	15,97	1,28	11,32	48,27	19,50
AM3+0,05 mL	16,06	1,28	11,05	48,07	19,34
AM3+0,06 mL	25,25	0,86	5,81	42,69	14,36
AM3+0,07 mL	17,28	1,17	9,86	47,04	18,62
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2 µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM3+0 mL	15,19	1,48	11,35	61,96	23,23
AM3+0,03 mL	15,49	1,46	11,45	61,77	22,96
AM3+0,04 mL	14,21	1,58	10,96	57,94	22,18
AM3+0,05 mL	15,95	1,44	10,34	55,12	21,68
AM3+0,06 mL	17,55	1,36	9,97	59,20	20,73
AM3+0,07 mL	17,01	1,43	9,58	60,11	21,82

Pela Tabela 17 percebeu-se que a amostra “ball clay” dispersa com silicato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 µm na dispersão com volume de 0,06 mL de Na₂SiO₃ (25,25% para o Cillas e 17,55% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (14,36 µm para Cillas e 20,73 µm para Malvern). Em relação ao volume acumulado, observou-se em D10 0,86 µm e 1,36 µm, D50 5,81 µm e 9,97 µm, D90 42,69 µm e 59,20 µm para o Cillas e Malvern respectivamente.

As curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo e volume incremental) de todas as dispersões verificadas a fim de obter a melhor dispersão da amostra “ball clay” com silicato de sódio estão ilustradas nos Apêndices Y e Z. Notou-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas bimodais, e concentração de partículas praticamente iguais e tamanhos médios de partículas bem próximos. É possível observar pelas curvas a que apresentou melhor defloculação, que no caso foi a amostra com 0,06 mL de hexametáfosfato de sódio, pois a mesma apresenta maior fração argila (D<2 µm).

A Tabela 18 apresenta os resultados da composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com hexametáfosfato de sódio.

Tabela 18 – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM3+0 mL	15,23	1,35	11,75	49,83	20,18
AM3+0,09 mL	30,13	0,78	4,40	32,84	10,67
AM3+0,10 mL	35,44	0,71	3,23	19,25	6,64
AM3+0,11 mL	36,41	0,70	3,10	17,58	6,25
AM3+0,13 mL	16,49	1,25	12,33	49,63	20,30
AM3+0,15 mL	29,27	0,78	4,79	37,52	12,15
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM3+0 mL	15,19	1,48	11,35	61,96	23,23
AM3+0,09 mL	18,67	1,28	9,47	54,15	19,98
AM3+0,10 mL	19,35	1,25	8,45	52,12	18,86
AM3+0,11 mL	19,76	1,28	7,14	48,13	16,92
AM3+0,13 mL	18,56	1,33	8,28	53,61	19,27
AM3+0,15 mL	19,37	1,35	8,68	48,33	17,13

A Tabela 18 ilustra que a amostra “ball clay” (AM3) dispersa com hexametáfosfato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 μm na dispersão com volume de 0,11 mL de (NaPO₃)₆ (36,41% para o Cillas e 19,76% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (6,25 μm para Cillas e 16,92 μm para Malvern). Em relação ao volume acumulado, observou-se em D10 0,70 μm e 1,28 μm, D50 3,10 μm e 7,14 μm, D90 17,58 μm e 48,13 μm para o Cillas e Malvern respectivamente.

Os Apêndices AA e BB apresentam as curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo e volume incremental) de todas as dispersões verificadas no ponto mínimo de viscosidade e nos pontos adjacentes. Constatou-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas bimodais, e concentração de partículas praticamente iguais e tamanhos médios de partículas bem próximos, bem evidentes para os resultados obtidos pelo equipamento Malvern.

A Tabela 19 ilustra os resultados da composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com carbonato de sódio.

Tabela 19 – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com carbonato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2 µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM3+0 mL	15,23	1,35	11,75	49,83	20,18
AM3+0,10 mL	32,85	0,73	3,69	23,93	8,05
AM3+0,11 mL	32,28	0,74	3,82	26,47	8,66
AM3+0,13 mL	29,51	0,78	4,63	35,22	11,36
AM3+0,15 mL	31,88	0,75	4,01	28,01	9,16
AM3+0,17 mL	31,11	0,75	4,10	29,46	9,67
AM3+0,19 mL	16,84	1,23	11,34	47,48	19,27
AM3+0,21 mL	16,69	1,24	11,83	47,73	19,54
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2 µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM3+0 mL	15,19	1,48	11,35	61,96	23,23
AM3+0,10 mL	21,49	1,20	5,65	38,55	13,67
AM3+0,11 mL	21,36	1,21	5,81	40,74	14,29
AM3+0,13 mL	18,76	1,32	7,76	49,33	17,77
AM3+0,15 mL	19,94	1,28	6,68	44,48	16,04
AM3+0,17 mL	20,55	1,26	6,20	40,58	14,48
AM3+0,19 mL	17,68	1,35	9,65	58,24	21,27
AM3+0,21 mL	17,7	1,33	10,41	65,58	23,68

A amostra “ball clay” dispersa com carbonato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 µm na dispersão com volume de 0,10 e 0,11 mL de Na₂CO₃ (32,85 e 32,28% para o Cillas e 21,49 e 21,36% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (8,05 e 8,66 µm para Cillas e 13,67 e 14,29 µm para Malvern) como mostra a Tabela 19.

Em relação ao volume acumulado, observou-se na dispersão com 0,10 e 0,11 mL do defloculante um D10 0,73 e 0,74 µm; 1,20 e 1,21 µm, D50 3,69 e 3,82 µm; 3,69 e 3,82 µm; 5,65 e 5,81 µm, D90 2,93 e 26,47 µm; 38,55 e 40,74 µm para o Cillas e Malvern respectivamente. Os resultados obtidos estão de acordo com a curva de defloculação. O comportamento foi o mesmo observado pelos dois equipamentos estudados.

Os Apêndices CC e DD ilustram as curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo e volume incremental) de todas as dispersões investigadas a fim de obter a melhor dispersão da amostra “ball clay” com carbonato de sódio. Verificou-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas bimodais, e concentração de partículas praticamente iguais e tamanhos médios de partículas bem

próximos, com exceção para as dispersões com 0 e 0,21 mL que apresentaram comportamento distintos porem parecidos entre si. Estes foram as dispersões com menor porcentagem de partículas inferiores a 2 μm .

A Tabela 20 ilustra os resultados da composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio.

Tabela 20 – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM3+0,06 mL	15,01	1,34	16,25	49,99	21,81
AM3+0,07 mL	29,06	0,79	4,63	33,54	11,06
AM3+0,08 mL	15,46	1,30	15,62	51,74	22,00
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM3+0,06 mL	17,49	1,33	11,31	62,20	22,98
AM3+0,07 mL	21,17	1,24	5,99	46,64	15,94
AM3+0,08 mL	20,31	1,27	6,55	45,91	16,26

A amostra “ball clay” dipersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 μm na dispersão com volume de 0,07 mL de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + (\text{NaPO}_3)_6$ (29,06% para o Cillas e 21,17% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (11,06 μm para Cillas e 15,94 μm para Malvern) como mostra a Tabela 20. Em relação ao volume acumulado, observou-se em D10 0,79 μm e 1,24 μm , D50 4,63 μm e 5,99 μm , D90 33,54 μm e 46,64 μm para o Cillas e Malvern respectivamente. Os resultados obtidos estão de acordo com a curva de defloculação. O comportamento foi o mesmo observado pelos dois equipamentos estudados.

Os Apêndices EE e FF ilustram as curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo e volume incremental) de todas as dispersões investigadas a fim de obter a melhor dispersão da amostra “ball clay” com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio. Verificou-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas bimodais, e concentração de partículas praticamente iguais e tamanhos médios de partículas próximos.

A Tabela 21 ilustra os resultados da composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio.

Tabela 21 – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM3+0,06 mL	16,23	1,25	13,93	50,26	21,04
AM3+0,07 mL	26,01	0,84	6,02	41,06	14,11
AM3+0,08 mL	16,53	1,24	13,57	51,10	21,14
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM3+0,06 mL	17,87	1,31	11,18	61,56	22,88
AM3+0,07 mL	18,79	1,27	9,38	56,25	20,46
AM3+0,08 mL	18,37	1,28	9,93	55,41	20,56

Observou-se nos valores da Tabela 21 que as dispersões da amostra “ball clay” dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 μm foi na dispersão com volume de 0,07 mL de $(\text{NaPO}_3)_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (26,01% para o Cillas e 18,79% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (14,11 μm para Cillas e 20,46 μm para Malvern). Em relação ao volume acumulado, observou-se em D10 0,84 μm e 1,27 μm , D50 6,02 μm e 9,38 μm , D90 41,06 μm e 56,25 μm para o Cillas e Malvern respectivamente. Os resultados obtidos estão de acordo com a curva de defloculação. O comportamento foi o mesmo observado pelos dois equipamentos estudados.

Os Apêndices GG e HH ilustram as curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo e volume incremental) das dispersões no ponto ideal e nos pontos adjacentes. Verificou-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas bimodais, e concentração de partículas praticamente iguais e tamanhos médios de partículas próximos.

A Tabela 22 ilustra os resultados da composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio.

Tabela 22 – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2 µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM3+0,02 mL	16,08	1,26	13,68	48,84	20,64
AM3+0,03 mL	26,49	0,83	5,71	39,97	13,67
AM3+0,04 mL	26,19	0,84	5,80	41,50	14,00
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2 µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM3+0,02 mL	17,49	1,36	10,55	60,37	22,43
AM3+0,03 mL	17,95	1,30	10,66	61,18	21,83
AM3+0,04 mL	17,49	1,37	9,77	59,61	22,54

Observou-se que a amostra “ball clay” dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 µm na dispersão com volume de 0,03 mL de Na₂CO₃ + (NaPO₃)₆ (26,49% para o Cillas e 17,95% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (13,67 µm para Cillas e 21,83 µm para Malvern) como mostra a Tabela 22. Em relação ao volume acumulado, observou-se em D10 0,83 µm e 1,30 µm, D50 5,71 µm e 10,66 µm, D90 39,97 µm e 61,18 µm para o Cillas e Malvern, respectivamente. Os resultados obtidos estão de acordo com a curva de defloculação. O comportamento foi o mesmo observado pelos dois equipamentos estudados.

Os Apêndices II e JJ ilustram as curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo e volume incremental) de todas as dispersões investigadas a fim de obter a melhor dispersão da amostra “ball clay” com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio. Verificou-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas bimodais, e concentração de partículas praticamente iguais e tamanhos médios de partículas próximos.

Foi realizado uma relação entre o ponto ideal do defloculante e a fração de diâmetro menor que 2 µm para a amostra “ball clay” (AM3). A Tabela 23 ilustra os resultados da composição granulométrica no ponto ideal de defloculação.

Tabela 23 – Comparação dos resultados obtidos pelos ensaios granulométricos para a amostra “ball clay” AM3.

Amostra + Defloculante	CILLAS		MALVERN	
	(D<2 μm) (%)	Diâmetro médio (μm)	(D<2 μm) (%)	Diâmetro médio (μm)
AM3 + 0,06 mL Na ₂ SiO ₃	25,25	14,36	17,25	20,73
AM3 + 0,07 mL (Na ₂ SiO ₃ + (NaPO ₃) ₆)	29,06	11,06	21,17	15,94
AM3 + 0,11 mL (NaPO ₃) ₆	36,41	6,25	19,76	16,92
AM3 + 0,07 mL ((NaPO ₃) ₆ + Na ₂ CO ₃)	26,01	14,11	18,79	20,46
AM3 + 0,10 e 0,11 mL Na ₂ CO ₃	32,85 -	8,05 -	21,49 -	13,67 -
	32,28	8,66	21,36	14,29
AM3 + 0,03 mL ((Na ₂ CO ₃ + (NaPO ₃) ₆)	26,49	13,67	17,95	21,83

Ao considerar o maior valor médio na proporção de partículas com diâmetro inferior a 2 μm e menor diâmetro médio, observou-se que (NaPO₃)₆ > Na₂CO₃ > (Na₂SiO₃ + (NaPO₃)₆) > ((Na₂CO₃ + (NaPO₃)₆) > ((NaPO₃)₆ + Na₂CO₃) > Na₂SiO₃, como mostra a Tabela 23.

Com base nas características de preparação das soluções, apenas uma das soluções que apresentam o pH entre 8 e 9 favoreceu a dispersão de partículas das argilas, onde a fração de partículas com D<2 μm foi maior para soluções com esse pH ((Na₂SiO₃ + (NaPO₃)₆) > Na₂SiO₃).

Conclusões parciais

A dispersão que apresentou a maior fração de partículas com diâmetro abaixo de 2 μm e menor diâmetro médio foi a amostra é dispersa por (NaPO₃)₆, em relação às dispersões utilizando os outros defloculantes. Mas ainda segundo a Tabela 23 os demais defloculantes poderiam ser utilizados como alternativa, por apresentar valores próximos, desde que calibrado adequadamente para permitir referir seus resultados aos obtidos com (NaPO₃)₆.

O equipamento Cillas 1064 apresentou valores mais elevados quando comparado ao Malvern 2000, mostrando-se mais eficiente para dispersão dessa argila em estudo.

4.2.1.4 Caulim (AM4)

As Figuras 33, 34, 35, 36, 37 e 38 ilustram o comportamento de deflocação de dispersões de caulim com a adição da solução de silicato de sódio, hexametáfosfato de sódio, carbonato de sódio, silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio, hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio e carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio como agentes defloculantes.

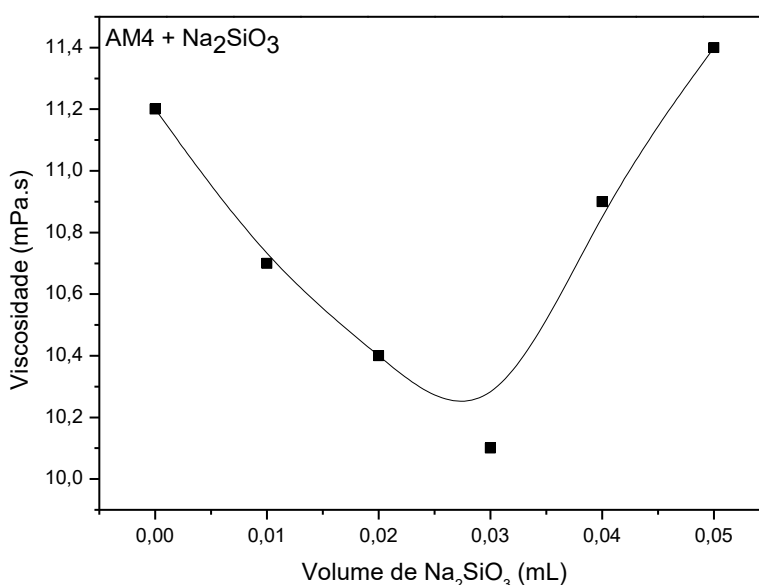


Figura 33 – Curva de deflocação do caulim (AM4) com silicato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

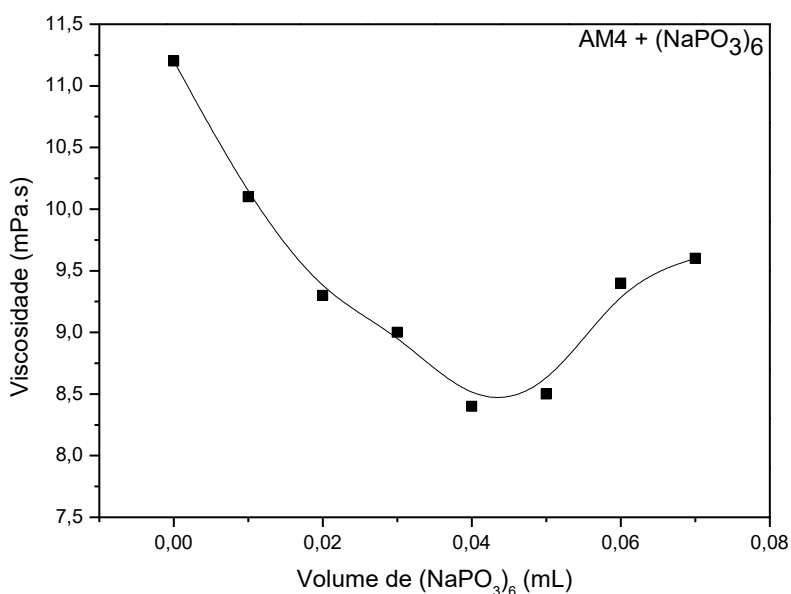


Figura 34 – Curva de deflocação do caulim (AM4) com hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

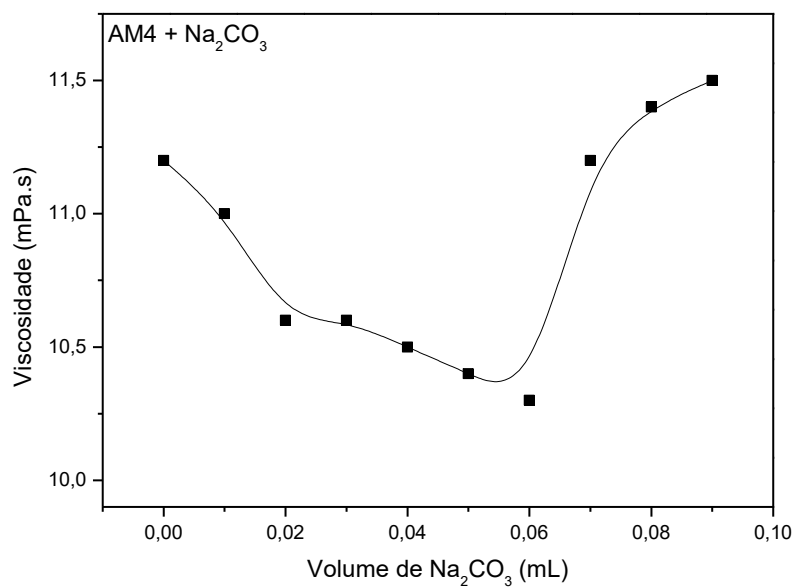


Figura 35 – Curva de defloculação do caulim (AM4) com carbonato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

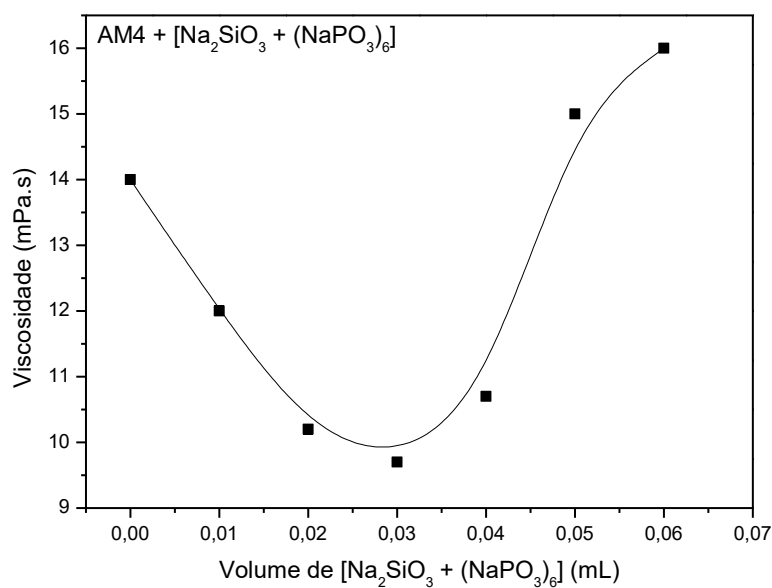


Figura 36 – Curva de defloculação do caulim (AM4) com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

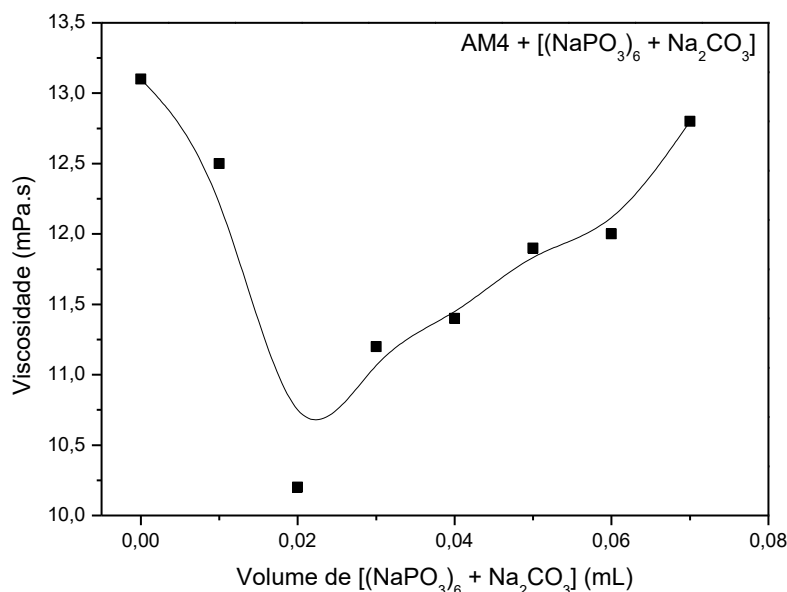


Figura 37 – Curva de defloculação do caulim (AM4) com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

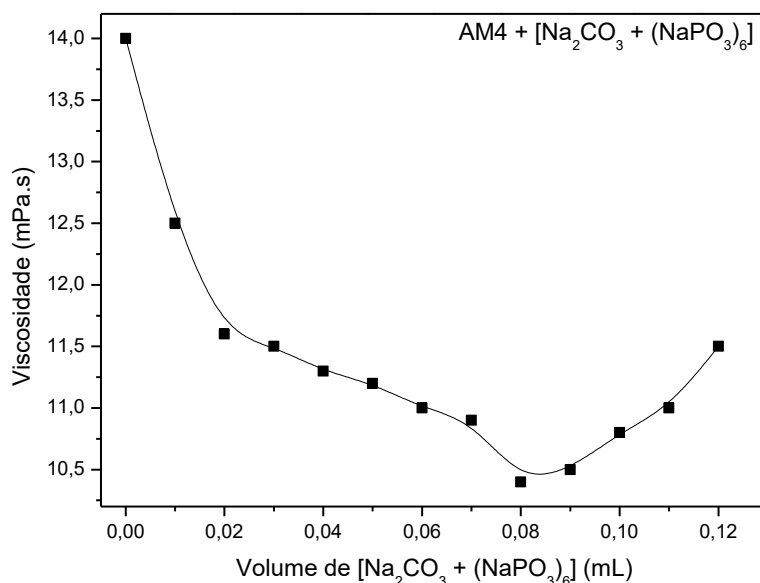


Figura 38 – Curva de defloculação do caulim (AM4) com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio em viscosímetro Brookfield (Spindle 1) na rotação de 100 rpm.

As Figuras 33 a 38 mostraram a determinação dos valores ideais de defloculantes para o caulim, onde se verificou que o melhor percentual de defloculante foi obtido a 0,03 mL para o silicato de sódio e silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio, 0,04 mL para o hexametáfosfato de sódio, 0,06 mL para o carbonato de sódio, 0,02 mL para o hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio e 0,08 mL para o carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio, e é nesse ponto mínimo que entende-

se que as partículas estão relativamente distantes umas das outras ou dispersas, resultando em uma melhor defloculação.

Segundo Worrall (1986) para os minerais do grupo caulim, os íons de sódio favorecem a estabilidade e completam a defloculação.

O comportamento das curvas está relacionado ao fato da argila caulínica dispersa em água possuir aglomerados e agregados que dão origem a uma elevada viscosidade na dispersão, por “capturarem” água dentro dos seus poros. Com a adição de defloculante se estabelece um potencial zeta acima do crítico e as interações face-face e aresta-aresta são destruídas com a repulsão entre as partículas, e a quebra dos aglomerados e agregados resulta na diminuição da viscosidade (há “liberação” da água presente nos poros dos aglomerados, promovendo a diminuição da viscosidade). Com mais eletrólito o sistema se torna instável, o potencial zeta se aproxima do crítico e há nova agregação/aglomeração entre as partículas, aumentando a viscosidade da barbotina.

A eficiência destes defloculantes estudados foram confirmados pela análise granulométrica, onde foi possível quantificar maior valor da fração com diâmetro menor que 2 μm relacionando com o ponto ideal de defloculação. A Tabela 24 ilustra os resultados da composição granulométrica da argila caulim dispersa com silicato de sódio.

Tabela 24 – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com silicato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM4+0 ml	24,55	0,89	4,93	21,27	8,11
AM4+0,02 ml	25,35	0,88	4,78	17,59	7,16
AM4+0,03 ml	25,40	0,87	4,81	18,50	7,35
AM4+0,04 ml	25,28	0,88	4,82	18,58	7,43
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM4+0 ml	15,56	1,49	6,78	34,35	13,27
AM4+0,02 ml	17,45	1,34	6,79	39,06	14,85
AM4+0,03 ml	18,09	1,30	6,39	34,14	12,94
AM4+0,04 ml	17,03	1,38	6,64	36,11	14,22

Verificou-se na Tabela 24 que a amostra caulim dispersa com silicato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 μm na

dispersão com volume de 0,03 mL de Na_2SiO_3 (25,40% para o Cillas e 18,09% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (7,35 μm para Cillas e 12,94 μm para Malvern). Em relação ao volume acumulado, observou-se em D10 0,87 μm e 1,30 μm , D50 4,81 μm e 6,39 μm , D90 18,50 μm e 34,14 μm para o Cillas e Malvern, respectivamente.

Os resultados obtidos estão de acordo com a curva de defloculação apresentado e também corroboram os obtidos pelas análises: química (item 4.1.1) e difração de raios X (item 4.1.3) referente à um alto valor de minerais acessórios. O comportamento foi o mesmo observado nos dois equipamentos estudados.

Os Apêndices KK e LL ilustram as curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo e volume incremental) de todas as dispersões verificadas a fim de obter a melhor dispersão da amostra caulim com silicato de sódio. Constata-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais, e concentração de partículas praticamente iguais e tamanhos médios de partículas próximos.

A Tabela 25 ilustra os resultados da composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com hexametáfosfato de sódio.

Tabela 25 – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM4+0 mL	24,55	0,89	4,93	21,27	8,11
AM4+0,02 mL	30,55	0,78	3,99	18,80	6,98
AM4+0,03 mL	34,44	0,72	3,38	15,55	5,86
AM4+0,04 mL	36,19	0,70	3,17	14,67	5,54
AM4+0,05 mL	34,91	0,72	3,27	15,45	5,79
AM4+0,06 mL	32,51	0,74	3,77	19,36	7,03
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2 μm) (%)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Diâmetro médio (μm)
AM4+0 mL	15,56	1,49	6,78	34,35	13,27
AM4+0,02 mL	18,25	1,33	6,11	31,89	12,63
AM4+0,03 mL	19,32	1,30	6,02	31,56	12,47
AM4+0,04 mL	23,83	1,11	4,81	25,29	9,72
AM4+0,05 mL	22,95	1,13	4,31	24,96	9,80
AM4+0,06 mL	21,21	1,23	5,48	30,91	11,36

Verificou-se que a amostra caulim dispersa com hexametáfosfato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 µm na dispersão com volume de 0,04 mL de $(\text{NaPO}_3)_6$ (36,19% para o Cillas e 23,83% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (5,54 µm para Cillas e 9,72 µm para Malvern). Em relação ao volume acumulado, observou-se em D10 0,70 µm e 1,11 µm, D50 3,17 µm e 4,81 µm, D90 14,67 µm e 25,29 µm para o Cillas e Malvern, respectivamente.

As curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo e volume incremental) de todas as dispersões verificadas a fim de obter a melhor dispersão da amostra AM4 com hexametáfosfato de sódio estão apresentadas nos Apêndices MM e NN. Notou-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais, e concentração de partículas e tamanhos médios próximos.

A Tabela 26 ilustra os resultados da composição granulométrica da argila caulim dispersa com carbonato de sódio.

Tabela 26 – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com carbonato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM4+0 mL	24,55	0,89	4,93	21,27	8,11
AM4+0,05 mL	25,60	0,87	4,71	18,50	7,30
AM4+0,06 mL	26,64	0,85	4,49	15,46	6,46
AM4+0,07 mL	26,06	0,86	4,60	17,69	7,08
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM4+0 mL	15,56	1,49	6,78	34,35	13,27
AM4+0,05 mL	17,55	1,32	6,67	36,69	13,81
AM4+0,06 mL	18,59	1,29	6,12	31,77	12,26
AM4+0,07 mL	18,16	1,31	6,18	32,18	12,62

Nos valores da Tabela 26 observa-se que a amostra caulim dispersa com carbonato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 µm na dispersão com volume de 0,06 mL de Na_2CO_3 (26,64% para o Cillas e 18,59% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (6,46 µm para Cillas e 12,26 µm para Malvern). Em relação ao volume acumulado, observou-se em D10 0,85 µm e 1,29 µm, D50 4,49 µm e 6,12 µm, D90 15,46 µm e 31,77 µm para o Cillas e Malvern, respectivamente.

Os Apêndices OO e PP ilustram as curvas de distribuição das dispersões verificadas e observou-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais, e concentração de partículas e tamanhos médios próximos.

A Tabela 27 ilustra os resultados da composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio.

Tabela 27 – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM4+0,02 mL	29,87	0,81	3,97	20,37	7,39
AM4+0,03 mL	32,22	0,73	3,73	19,08	6,92
AM4+0,04 mL	30,97	0,79	3,85	19,10	7,06
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM4+0,02 mL	20,90	1,28	5,18	29,93	11,22
AM4+0,03 mL	22,72	1,19	4,95	27,53	10,31
AM4+0,04 mL	21,33	1,25	5,19	29,05	11,25

Observou-se na Tabela 27 que a amostra caulim dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 µm na dispersão com volume de 0,03 mL de Na₂SiO₃ + (NaPO₃)₆ (32,22% para o Cillas e 22,72% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (6,92 µm para Cillas e 10,31 µm para Malvern). Em relação ao volume acumulado, observou-se em D10 0,73 µm e 1,19 µm, D50 3,73 µm e 4,95 µm, D90 19,08 µm e 27,53 µm para o Cillas e Malvern, respectivamente.

Os Apêndices QQ e RR ilustram as curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo e volume incremental) das dispersões verificadas a fim de obter a melhor dispersão da amostra caulim com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio. Verificou-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais, e concentração de partículas e tamanhos médios próximos.

A Tabela 28 ilustram os resultados da composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio.

Tabela 28 – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM4+0,01 mL	26,38	0,86	4,53	19,26	7,38
AM4+0,02 mL	32,31	0,74	3,68	18,56	6,79
AM4+0,03 mL	29,48	0,80	4,04	19,89	7,21
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM4+0,01 mL	20,59	1,24	5,61	33,61	12,31
AM4+0,02 mL	23,07	1,18	4,73	26,39	9,83
AM4+0,03 mL	23,00	1,16	5,00	31,07	11,20

Observa-se na Tabela 28 que a amostra caulim dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 µm na dispersão com volume de 0,02 mL de $(\text{NaPO}_3)_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (32,31% para o Cillas e 23,07% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (6,79 µm para Cillas e 9,83 µm para Malvern). Em relação ao volume acumulado, observou-se em D10 0,74 µm e 1,18 µm, D50 3,68 µm e 4,73 µm, D90 18,56 µm e 26,39 µm para o Cillas e Malvern, respectivamente.

Os Apêndices SS e TT ilustram as curvas de distribuição granulométrica das dispersões verificadas a fim de obter a melhor dispersão da amostra caulim e verificou-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais, e concentração de partículas e tamanhos médios próximos.

A Tabela 29 ilustra os resultados da composição granulométrica da argila caulim dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio.

Tabela 29 – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio obtidas nos equipamentos Cillas e Malvern.

EQUIPAMENTO CILLAS					
Amostra	(D<2µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM4+0,07 mL	31,18	0,75	3,94	19,86	7,24
AM4+0,08 mL	32,87	0,75	3,52	16,51	6,17
AM4+0,09 mL	30,67	0,76	3,99	20,11	7,33
EQUIPAMENTO MALVERN					
Amostra	(D<2µm) (%)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Diâmetro médio (µm)
AM4+0,07 mL	21,93	1,19	5,28	29,02	11,12
AM4+0,08 mL	23,58	1,16	4,71	26,99	10,87
AM4+0,09 mL	21,30	1,22	5,48	31,10	11,45

Observa-se na Tabela 29 que a amostra caulim dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio apresentou maior percentual de volume acumulado com diâmetro inferior a 2 μm na dispersão com volume de 0,08 mL de Na_2CO_3 + $(\text{NaPO}_3)_6$ (32,87% para o Cillas e 23,58% para o Malvern), correspondendo ao menor diâmetro médio (6,17 μm para Cillas e 10,87 μm para Malvern). Em relação ao volume acumulado, observou-se em D10 0,75 μm e 1,16 μm , D50 3,52 μm e 4,71 μm , D90 16,51 μm e 26,99 μm para o Cillas e Malvern respectivamente.

Os Apêndices UU e VV ilustram as curvas de distribuição granulométrica (volume cumulativo e volume incremental) das dispersões verificadas a fim de obter a melhor dispersão da amostra caulim com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio. Nota-se que as dispersões apresentaram curvas de distribuição de partículas monomodais, e concentração de partículas e tamanhos médios próximos.

Foi realizado uma relação entre o ponto ideal do defloculante e a fração de diâmetro menor que 2 μm para a amostra caulim (AM4). A Tabela 30 ilustra os resultados da composição granulométrica no ponto ideal de defloculação.

Tabela 30 – Comparação dos resultados obtidos pelos ensaios granulométricos para a amostra caulim (AM4).

Amostra + Defloculante	CILLAS		MALVERN	
	(D<2 μm) (%)	Diâmetro médio (μm)	(D<2 μm) (%)	Diâmetro médio (μm)
AM4 + 0,03 mL Na_2SiO_3	25,40	7,35	18,09	12,94
AM4 + 0,03 mL (Na_2SiO_3 + $(\text{NaPO}_3)_6$)	32,22	6,92	22,72	10,31
AM4 + 0,04 mL $(\text{NaPO}_3)_6$	36,19	5,54	23,83	9,72
AM4 + 0,02 mL ($(\text{NaPO}_3)_6$ + Na_2CO_3)	32,31	6,79	23,07	9,83
AM4 + 0,06 mL Na_2CO_3	26,64	6,46	18,59	12,26
AM4 + 0,08 mL ($(\text{Na}_2\text{CO}_3$ + $(\text{NaPO}_3)_6$)	32,87	6,17	23,58	10,87

Referindo-se ao maior valor médio na proporção de partículas com diâmetro inferior a 2 μm e menor diâmetro médio, observa-se que $(\text{NaPO}_3)_6 > ((\text{Na}_2\text{CO}_3 + (\text{NaPO}_3)_6) > ((\text{NaPO}_3)_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3) > (\text{Na}_2\text{SiO}_3 + (\text{NaPO}_3)_6) > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{SiO}_3$, como mostra Tabela 30.

As soluções com pH entre 8 e 9 favoreceu a dispersão de partículas das argilas, onde a fração de partículas com D<2 μm foi maior para soluções com esse pH $((\text{Na}_2\text{SiO}_3 + (\text{NaPO}_3)_6) > \text{Na}_2\text{SiO}_3; ((\text{Na}_2\text{CO}_3 + (\text{NaPO}_3)_6) > \text{Na}_2\text{CO}_3)$, com exceção para o $((\text{NaPO}_3)_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3)$, que foi menor que o $(\text{NaPO}_3)_6$.

Conclusões parciais

Considera-se mais efetivo, aquele defloculante que permita determinar a maior proporção de partículas com diâmetro abaixo de 2 μm , indicativa de menor proporção de pseudocomponentes. Dessa forma, pela Tabela 30, observamos maior proporção de partículas com diâmetro abaixo de 2 μm quando a amostra é dispersa por $(\text{NaPO}_3)_6$, frente à dispersão utilizando os outros defloculantes. Mas, ainda conforme a Tabela 300 os defloculantes $(\text{Na}_2\text{SiO}_3 + (\text{NaPO}_3)_6)$, $((\text{NaPO}_3)_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3)$ e $((\text{Na}_2\text{CO}_3 + (\text{NaPO}_3)_6)$ poderia ser utilizado como alternativa, por apresentar valores próximos, desde que calibrado adequadamente para permitir referir seus resultados aos obtidos com $(\text{NaPO}_3)_6$.

O equipamento Cillas 1064 apresentou valores mais elevados quando comparado ao Malvern 2000, mostrando-se mais eficiente para dispersão dessa argila em estudo.

5 CONCLUSÃO

Após as caracterizações e obtenção das curvas de deflocação das argilas, pode-se concluir que:

- A proporção de partículas com diâmetro abaixo de 2 μm para a amostra chocolate foi superior quando é dispersa por $((\text{NaPO}_3)_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3)$, frente à dispersão utilizando os outros tipos de defloculantes, mas conforme os resultados, os defloculantes $(\text{NaPO}_3)_6$ e $(\text{Na}_2\text{SiO}_3 + (\text{NaPO}_3)_6)$ poderia ser utilizado como alternativa, por apresentar valores próximos, desde que calibrado adequadamente para permitir referir seus valores aos obtidos com $((\text{NaPO}_3)_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3)$;
- A dispersão que apresentou a maior fração de partículas com diâmetro abaixo de 2 μm e menor diâmetro médio foi a amostra BSOL dispersa por $((\text{NaPO}_3)_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3)$, por apresentar um patamar conferindo mais estabilidade de deflocação, frente à dispersão utilizando os outros tipos defloculantes;
- A amostra “ball clay” dispersa com $(\text{NaPO}_3)_6$ foi a que apresentou a maior fração de partículas com diâmetro abaixo de 2 μm e menor diâmetro médio;
- Para amostra caulim, a maior porcentagem de partículas acumuladas com diâmetro abaixo de 2 μm e menor diâmetro médio foi apresentada pela dispersão com $(\text{NaPO}_3)_6$;
- Para estudos de matérias primas cerâmicas, o granulômetro a laser da marca Cillas 1064, apresentou maior potencialidade para análise de distribuição de tamanho de partículas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um planejamento experimental para otimizar a quantidade de experimentos a fim de definir a concentração ideal e o tipo de defloculante;
- Fazer um tratamento estatístico dos resultados obtidos;
- Efetuar ensaios de purificação por meio da técnica de hidrociclonação ou centrifugação para os pontos ideais;
- Investigar outros tipos de defloculantes e outras argilas do Estado da Paraíba.

REFERÊNCIAS

- ABDOU, M. I.; AL-SABAGH, A. M.; DARDIR, M. M. Evaluation of Egyptian bentonite and nano-bentonite as drilling mud. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 22, n. 1, p. 53-59, 2013.
- AL MAJOU, H.; BRUAND, A.; DUVAL, O.; LE BAS, C.; VAUTIER, A. Prediction of soil water retention properties after stratification by combining texture, bulk density and the type of horizon. **Soil Use and Management**, v. 24, n. 4, p. 383-391, 2008.
- ALLEN, B.; HAJEK, B. Mineral occurrence in soil environments. **Minerals in soil environments**, n. mineralsinsoile, p. 199-278, 1989.
- AMORIM, L. **Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo** 2003. 290f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB.
- AMORIM, L. V.; GOMES, C. M.; LIRA, H. D. L.; FRANÇA, K. B.; FERREIRA, H. C. Bentonites from Boa Vista, Brazil: physical, mineralogical and rheological properties. **Materials Research**, v. 7, n. 4, p. 583-593, 2004.
- AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. **Revista Matéria**, v. 11, n. 1, p. 30-40, 2006.
- AMORÓS, J. L.; BELTRÁN, V.; SANZ, V.; JARQUE, J. C. Electrokinetic and rheological properties of highly concentrated kaolin dispersions: Influence of particle volume fraction and dispersant concentration. **Applied Clay Science**, v. 49, n. 1, p. 33-43, 2010.
- ANDREOLA, F.; CASTELLINI, E.; LUSVARDI, G.; MENABUE, L.; ROMAGNOLI, M. Release of ions from kaolinite dispersed in deflocculant solutions. **Applied Clay Science**, v. 36, n. 4, p. 271-278, 2007.
- ANDREOLA, F.; CASTELLINI, E.; MANFREDINI, T.; ROMAGNOLI, M. Mixtures of deflocculating agents for porcelain stoneware. **Polish Ceramic Bulletin**, v. 60, p. 125-30, 2000.
- ANDREOLA, F.; CASTELLINI, E.; MANFREDINI, T.; ROMAGNOLI, M. The role of sodium hexametaphosphate in the dissolution process of kaolinite and kaolin. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 7, p. 2113-2124, 2004.
- ANDREOLA, F.; ROMAGNOLI, M.; CASTELLINI, E.; LUSVARDI, G.; MENABUE, L. Role of the surface treatment in the deflocculation of kaolinite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 3, p. 1107-1109, 2006.

ARAUJO, A. G.; ALVES, E. C.; SOUZA, J. C.; SILVA, I. L. A.; CORRECHEL, V. Análise da determinação granulométrica de um latossolo por dois métodos: densímetro e granulômetro a laser. **Revista Mirante**, v. 10, n. 5, 2017.

BALTAR, C. A. M.; LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H.; ARANHA, I. B. **Caracterização, ativação e modificação superficial de bentonitas brasileiras**. In.: **Insumos minerais para perfuração de poços de petróleo**. Baltar, CAM; Luz, AB. UFPE/CETEM-MCT, 21-46. 2003

BARAK, P. Double layer theory prediction of Al-Ca exchange on clay and soil. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 133, n. 2, p. 479-490, 1989.

BARBOSA, R.; MORAIS, D. D. S.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Caracterizações de argilas bentoníticas e síntese de argilas organofílicas para uso em nanocompósitos poliméricos: parte II. **Cerâmica**, v. 58, n. 347, p. 363-367, 2012.

BARRETO, W. **Eletroquímica de solos tropicais de carga variável: capacidade da dupla camada elétrica**. 1986. 273f. Tese (Doutorado). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Itaguaí-RJ.

BASTOS, P. M.; BRITO, B. M. A.; GAMA, A. J. A.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; CAMPOS, L. F. A. Modelagem de propriedades reológicas de argilas esmectitas do estado da Paraíba para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo. **Cerâmica**, v. 63, n. 366, p. 187-196, 2017.

BERGAYA, F.; THENG, B.; LAGALY, G. Modified clays and clay minerals. **Developments in clay science**, v. 1, p. 261, 2006.

BRITO, B. M. A.; CARTAXO, J. M.; NASCIMENTO, N. F. C.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Avaliação de argilas bentoníticas policatiônicas do estado da Paraíba com aditivos para aplicação em perfuração de poços de petróleo e tintas à base de água. **Revista Cerâmica**, v. 62, p. 45-54, 2016.

CAETANO, A. L. A. **Influência da variação granulométrica de argilas bentoníticas no comportamento reológico e de filtração de fluidos de perfuração base água**. 2014. 71f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB.

CARGNIN, M.; MAFIOLETTI, D.; BOZELO, G.; CREPALDI, L. B. Utilização de diferentes métodos para a determinação da curva de defloculação de matérias-primas cerâmicas. **Revista Técnico Científica do IFSC**, v. 1, n. 2, p. 126, 2012.

CARRERA, A. M. M.; VARAJÃO, A. F. D. C.; GONÇALVES, M. A. Mineralogical characterization of the clays of the Santa Elena Peninsula, Ecuador. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 61, n. 1, p. 97-105, 2008.

CASTELEIN, O.; SOULESTIN, B.; BONNET, J.; BLANCHART, P. The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material. **Ceramics International**, v. 27, n. 5, p. 517-522, 2001.

CASTELLINI, E.; ANDREOLI, R.; MALAVASI, G.; PEDONE, A. Deflocculant effects on the surface properties of kaolinite investigated through malachite green adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 329, n. 1-2, p. 31-37, 2008.

CASTELLINI, E.; BERTHOLD, C.; Malferrari, D.; BERNINI, F. Sodium hexametaphosphate interaction with 2:1 clay minerals illite and montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 83-84, p. 162-170, 2013.

CASTELLINI, E.; LUSVARDI, G.; MALAVASI, G.; MENABUE, L. Thermodynamic aspects of the adsorption of hexametaphosphate on kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, n. 2, p. 322-329, 2005.

CHANDER, S. Challenges in characterization of concentrated suspensions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 133, n. 1-2, p. 143-150, 1998.

CHENG, H.; LIU, Q.; YANG, J.; MA, S.; FROST, R. L. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. **Thermochimica Acta**, v. 545, p. 1-13, 2012.

CHILINGARIAN, G. V.; VORABUTR, P. **Drilling and drilling fluids**. New York: Elsevier Amsterdam – Oxford, 1983.

CUNHA, J. C.; FREIRE, M. B. G. S.; RUIZ, H. A.; FERNANDES, R. B. A.; ALVAREZ, V. H. Comparação de dispersantes químicos na análise granulométrica de solos do Estado de Pernambuco. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 8, p. 783-789, 2014.

DELAVI, D. G. G. **Defloculação de suspensões aquosas de argila e sua correlação com caracterizações químicas e de superfície**. 2011. 126f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materias). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DIAS, J. A. A análise sedimentar e o conhecimento dos sistemas marinhos. **Universidade do Algarve. E-Books**, 2004.

DINGER, D. R. **Rheology for ceramists**. Morris, Kearney, NE: 2002. ISBN 0557814057.

DODD, A. E. **Dictionary of ceramics**. London: The Institute of Materials, 1994.

EL HAFID, K.; HAJJAJI, M.; EL HAFID, H. Influence of NaOH concentration on microstructure and properties of cured alkali-activated calcined clay. **Journal of Building Engineering**, n. 11, p. 158-165, 2017.

EYRING, H. Rheology. Theory and Applications. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 24, p. 6423-6424, 1960.

FARIAS, W. M.; ROLIM, J. A.; CARVALHO, J. C.; BOAVENTURA, G. R.; NETO, P. M. S. Proposição de metodologia para granulômetro a laser em solos tropicais., In: Cobramseg, 2010.

FERREIRA, H. C.; CHEN, T.; ZANDONADI, A. R.; SOUZA SANTOS, P. Correlações lineares entre áreas específicas de caulins determinadas por diversos métodos: Aplicação a alguns caulins do Nordeste Brasileiro (Estados da Paraíba e Rio Grande do Norte). **Cerâmica**, v. 18, n. 71, p. 333, 1972.

FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; MARTINS, A. B.; NEVES, G. D. A.; FERREIRA, H. C. Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos. **Cerâmica**, v. 54, p. 77-85, 2008.

FIGUEIRÊDO, J. M. R.; CARTAXO, J. M.; SILVA, I. A.; SILVA, C. D.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Purification of Bentonite Clays from Cubati, PB, Brazil, for Diversified Applications. **Materials Science Forum**, v. 805, p. 486-491, 2015.

FIGUEIRÊDO, J. M. R. D.; OLIVEIRA, P. L. D.; SANTANA, L. N. L.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Beneficiation of Kaolins by Hydrocycloning. **Materials Science Forum**, v. 869, p. 195-199, 2016.

FONTES, M. Mineralogia do solo (Versão Resumida). **Universidade Federal de Viçosa**, 2002.

GAIDZINSKI, R.; FH, J. D.; TAVARES, L. M. Influence of aging on the technological properties of clays in the ceramic industry. **Applied Clay Science**, v. 54, n. 1, p. 47-52, 2011.

GAIDZINSKI, R.; OSTERREICHER-CUNHA, P.; FH, J. D.; TAVARES, L. M. Modification of clay properties by aging: Role of indigenous microbiota and implications for ceramic processing. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 1, p. 98-102, 2009.

GALASSI, C.; COSTA, A. L.; POZZI, P. Influence of ionic environment and pH on the electrokinetic properties of ball clays. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, n. 3, p. 263-269, 2001.

GAMA, A.; FIGUEIRÊDO, J.; CARTAXO, J.; GAMA, M.; NEVES, G.; FERREIRA, H. Effects of hydrocyclone process variables for treating bentonite clays. **Cerâmica**, v. 63, n. 367, p. 336-342, 2017.

GAYDARDZHIEV, S.; AY, P.; JANECKO, M. Comparative studies of dispersant optimization techniques for evaluating stability of alumina slurries. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 23, n. 2, p. 205-209, 2006.

GIL, P.; ALMEIDA, M.; DIZ, H. Effects of powder conditioning on rheological behaviour of alumina. Part 2: Addition of deflocculants. **British Ceramic Transactions**, v. 96, n. 3, p. 102-104, 1997.

GOMES, C.; DOS REIS, J.; DE OLIVEIRA, A.; DE SOUZA, J.; HOTZA, D. Anais do V Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. **UFRRJ, Rio de Janeiro**, 2003.

GOMES, C.; DOS REIS, J.; LUIZ, J.; DE OLIVEIRA, A.; HOTZA, D. Defloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas (Deflocculation of triaxial ceramic suspensions using a mixture design approach). **Cerâmica**, v. 51, p. 336-342, 2005.

GONÇALVES, G.; CASTRO, K.; BRUM, S.; SOUZA, J.; FELIPE, A. Avaliação da influência da granulometria na ação do hexametáfosfato de sódio em rejeito da bauxita de Paragominas -PA. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis-SC, 2014.

GONÇALVES, W. P.; SILVA, V. J.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; SANTANA, L. N. Microstructural, physical and mechanical behavior of pastes containing clays and alumina waste. **Applied Clay Science**, v. 137, p. 259-265, 2017.

GRUNER, J. W. The crystal structure of kaolinite. **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, v. 83, n. 1-6, p. 75-88, 1932.

HAN, Y.; LIU, W.; ZHOU, J.; CHEN, J. Interactions between kaolinite AlOH surface and sodium hexametaphosphate. **Applied Surface Science**, v. 387, p. 759-765, 2016.

HARVEY, C. C.; MURRAY, H. H. Industrial clays in the 21st century: a perspective of exploration, technology and utilization. **Applied Clay Science**, v. 11, n. 5-6, p. 285-310, 1997.

HORN, R. G. Surface forces and their action in ceramic materials. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 5, p. 1117-1135, 1990.

HOTZA, D.; FREDEL, M. C.; RODRIGUES NETO, J. B.; ALARCON, O. E. Influence of added defloculant, binder and alumina particles on the rheological behavior of enamel suspensions. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 526-528, 1998.

HUNTER, R. J. **Introduction to modern colloid science**. Oxford University Press, 1993. ISBN 0198553862.

JIA, Y.; WANG, B.; WU, Z.; HAN, J.; ZHANG, T.; VANDEPERRE, L. J.; CHEESEMAN, C. R. Role of sodium hexametaphosphate in MgO/SiO₂ cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 89, p. 63-71, 2016.

JILLAVENKATESA, A.; DAPKUNAS, S.; LUM, L. Particle Size Characterization, NIST Recommended Practice Guide, Special Publication 960-1. **Materials Science and Engineering Laboratory, US Government Printing Office, Washington, USA**, p. 29, 2001.

KLEIN, V. A.; BASEGGIO, M.; MADALOSSO, T.; DARLI MARCOLIN, C. Textura do solo e a estimativa do teor de água no ponto de murcha permanente com psicrômetro. **Ciência Rural**, v. 40, n. 7, 2010.

KONTA, J. Clay and man: clay raw materials in the service of man. **Applied Clay Science**, v. 10, n. 4, p. 275-335, 1995.

LAGALY, G.; ZIESMER, S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100, p. 105-128, 2003.

LANDROU, G.; BRUMAUD, C.; PLÖTZE, M. L.; WINNEFELD, F.; HABERT, G. A fresh look at dense clay paste: Deflocculation and thixotropy mechanisms. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 539, p. 252-260, 2018.

LIMA, M. C.; SOUZA, N.; CAMAPUM DE CARVALHO, J.; SANTOS NETO, P. Obtenção da Curva Granulométrica Utilizando o Granulômetro a Laser. In: XII Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica, São Paulo, SP, p.457-465, 2009.

LINK, M. **Influência da razão SiO₂/Na₂O do silicato de sódio na defloculação de suspensões aquosas empregadas na conformação por colagem de barbotinas**. 2013. 66f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS.

LIU, P.; WANG, S.; GE, L.; THEWES, M.; YANG, J.; XIA, Y. Changes of Atterberg limits and electrochemical behaviors of clays with dispersants as conditioning agents for EPB shield tunnelling. **Tunnelling and Underground Space Technology**, v. 73, p. 244-251, 2018.

LU, Y.-P.; ZHANG, M.-Q.; FENG, Q.-M.; LONG, T.; OU, L.-M.; ZHANG, G.-F. Effect of sodium hexametaphosphate on separation of serpentine from pyrite. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 21, n. 1, p. 208-213, 2011.

LUZ, A. B. D.; CHAVES, A. P. Tecnologia do Caulim: ênfase na indústria de papel. 2000.

MAFIOLETTI, D.; BOZELO, G.; CREPALDI, L. B.; CARGNIN, M. Utilização de diferentes métodos para a determinação da curva de defloculação de matérias-primas cerâmicas. **Revista Técnico Científica do IFSC**, v. 3, n. 1, p. 126-134, 2012.

MANFREDINI, T.; PELLACANI, G. C.; POZZI, P.; CORRADI, A. B. Monomeric and oligomeric phosphates as deflocculants of concentrated aqueous clay suspensions. **Applied Clay Science**, v. 5, n. 3, p. 193-201, 1990.

MANSO, E. **Análise Granulométrica dos solos de Brasília pelo Granulômetro a Laser**. 1999. 113f. Dissertação (Mestrado). Universidade de Brasília

MARTINS, A. B. **Uso de um hidrociclone para purificação de esmectitas**. 2009. 79. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande

MCCUISTION, J. Ball clay. **American Ceramic Society bulletin**, v. 76, n. 6, p. 73-74, 1997.

MCCUISTION, J.; WILSON, I. Ball clays. In: (Ed.). **Industrial Minerals and Rocks, 7th Edition, Edited by Jessica Elzea Kogel, Nikhil C. Trivedi, James M. Barker and Stanley T. Krukowski**, 2006. p. 343-356.

MEDEIROS, J. D.; OLIVEIRA, F. H. T.; SANTOS, H. C.; ARRUDA, J. A.; VIEIRA, M. S. Formas de potássio em solos representativos do Estado da Paraíba. **Revista Ciência Agrônômica**, v. 45, n. 2, 2014.

MENEGHEL, D. **Eficiência do poliacrilato de sódio em barbotina tixotrópica em relação ao silicato de sódio**. 2012. (Trabalho de Conclusão de Curso em Tecnologia em Cerâmica). Universidade do Extremo Sul Catarinense

MENEZES, R.; SOUTO, P.; SANTANA, L.; NEVES, G.; KIMINAMI, R.; FERREIRA, H. Bentonite clay from Cubati, Paraíba, Brazil: Physical and mineralogical characterization. **Cerâmica**, v. 55, n. 334, p. 163-169, 2009.

MENEZES, R.; WELLEN, R.; NEVES, G. Estudo do comportamento reológico de barbotinas cerâmicas utilizando resíduos de granito e caulim. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, São Pedro-SP, 2000.

MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Caracterização de argilas plásticas do tipo "ball clay" do litoral paraibano. **Cerâmica**, v. 49, p. 120-127, 2003.

MENEZES, R. R.; MELO, L. R. L.; FONSECA, F. A. S.; FERREIRA, H. S.; B., M. A.; NEVES, G. Caracterização de argilas bentoníticas do Município de Sossego, Paraíba, Brasil. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. vol 3, p. 36-43, 2008.

MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas plásticas do tipo "Ball Clay". **Revista Eletrônica de Materiais e Processos - REMAP**, v. 9, n. 3 p. 118-124, 2014.

MODESTO, C.; FELISBINO, B. V. Estudo comparativo de diferentes defloculantes. **Instituto Maximiliano Gaidzinski**, 2009.

MOTTA, J.; ZANARDO, A.; CABRAL JÚNIOR, M.; TANNO, L.; CUCHIERATO, G. As matérias-primas plásticas para a cerâmica tradicional: argilas e caulins. **Cerâmica Industrial**, v. 9, n. 2, p. 33-46, 2004.

MOTTA, J. F.; TANNO, L. C.; JÚNIOR, M. C. Argilas plásticas para cerâmica branca no Estado de São Paulo-Potencialidade Geológica. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 23, n. 2, p. 158-173, 1993.

MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**, v. 17, n. 5, p. 207-221, 2000.

MURRAY, H. H. **Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays - Developments in clay science**. Amsterdm: Elsevier Science, 2007. ISBN 0080467873.

NETO, J. B. R. **Mecanismos de defloculação de suspensões coloidais de argila**. 1999. 138f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materias). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC.

NETO, J. R.; OLIVEIRA, P. N. Estudio comparativo de los mecanismos de desfloculación de suspensiones coloidales de arcillas. In: Qualicer 2002. VII Congreso Mundial De La Calidad Del Azulejo Y Del Pavimento Cerámico, Castellón España, 2002.

NIKUMBH, A. K.; ADHYAPAK, P. V. Influence of preparation route and slip casting conditions on titania and barium titanate ceramics. **Particuology**, v. 10, n. 3, p. 371-383, 2012.

ODOM, I. E. Smectite clay minerals: properties and uses. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 311, n. 1517, p. 391-409, 1984.

OLIVEIRA, C. D.; ROCHA, M.; DA SILVA, A.; BERTOLINO, L. Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraíba (Northeast of Brazil). **Cerâmica**, v. 62, n. 363, p. 272-277, 2016.

OLIVEIRA, I. D.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico. **Fazendo Arte Editorial**, v. 224, p. 119-137, 2000.

OLIVEIRA, T. G.; CRUZ MENDES, G.; PEREIRA, E. L.; FERREIRA, L. D. Análise Comparativa entre o Granulômetro a Laser e o Método Convencional de Granulometria por Sedimentação. 2016.

ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. Review article: Aspects of rheology and stabilisation of ceramic suspensions. pt. 1. Fundamentals. **Cerâmica(Sao Paulo)**. v. 43, n. 279, p. 5-10, 1996.

ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SEPULVEDA, P. A. Defloculação e propriedades reológicas de suspensões de alumina estabilizadas com dispersantes poliacrílicos. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 5/6, 1997.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1, p. 8-24, 2008.

PEREIRA, I.; LISBOA, V.; SILVA, I.; FIGUEIRÊDO, J.; NEVES, G.; MENEZES, R. Bentonite Clays Characterization in the Town of Sossego–Paraíba State. **Materials Science Forum**, v. 820, p. 65-70, 2015.

PEREIRA, I. D. S.; LISBOA, V. N. F.; SILVA, I. A.; FIGUEIRÊDO, J. M. R.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Bentonite clays from Sossego, Paraíba, Brazil: physical and mineralogical characterization. **Materials Science Forum**, v. 798, p. 50-54, 2014.

PORTO, J. P. P.; ARANHA, I. B. Caracterização cristaloquímica preliminar de bentonitas brasileiras. **Anais da JIC**, p. 119-131, 2010.

POZZI, P. **La reologia dei materiali ceramici tradizionali**. Faenza, 1994.

RAVAGLIOLI, A.; ZANNINI, P. Reologia ceramica applicata. **Società Ceramica Italiana, Faenza Ed., Bologna**, v. 51, p. 133, 1989.

REBOLLEDO, E.; LASKOWSKI, J. S.; GUTIERREZ, L.; CASTRO, S. Use of dispersants in flotation of molybdenite in seawater. **Minerals Engineering**, v. 100, p. 71-74, 2017.

REEVES, G. M.; SIMS, I.; CRIPPS, J. Clay materials used in construction. **Engineering geology special publication**, v. 21, 2006.

RIBEIRO, I. **Análise granulométrica de solos tropicais com granulômetro a laser**. 2014. 59f. Monografia. Universidade Estadual do Goiás

RODRIGUES, C.; OLIVEIRA, V. Á. D.; SILVEIRA, P. M. D.; SANTOS, G. G. Chemical dispersants and pre-treatments to determine clay in soils with different mineralogy. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 5, p. 1589-1596, 2011.

ROMAGNOLI, M.; ANDREOLA, F. Mixture of deflocculants: A systematic approach. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2-3, p. 1871-1874, 2007.

RONCARI, E.; PINASCO, P.; NAGLIATI, M.; SCITI, D. Tape casting of AlN-SiC-MoSi₂ composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 8, p. 2303-2311, 2004.

SAGRILO, A. V.; NUMMER, A. V.; BARONI, M.; PINHEIRO, R. J. B. ESTUDO DE ESTABILIZAÇÕES QUÍMICAS EM SOLO DO CAMPO DE INSTRUÇÃO DE SANTA MARIA (CISM). **Salão do Conhecimento**, v. 3, n. 3, 2017.

SALEHPOUR, Z.; MIRHABIBI, A.; JAVADPOUR, J.; AGHABABAZADEH, R.; BRYDSON, R. A Study on the Effects of Three Types of Deflocculants and the Increase in the pH on the Rheological Behavior of Nano Carbon Suspensions. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 9, n. 7, p. 4507-4513, 2009.

SÁNCHEZ, E.; BARBA, A.; FELIU, C.; GARCÍA, J.; GINÉS, F.; SANZ, V.; BELTRÁN, V. Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas. **Castellón, Espanha: Instituto de Tecnología Cerámica-AICE/ITC**, 1997.

SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras**. São Paulo: Edgard Blucher, 1975.340.

_____. **Ciência e tecnologia de argilas**.2. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, 1992.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2, p. 26-35, 2008.

SILVA, F. A. N. G.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E.; SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; MELLO, L. S.; SILVA, F. T. Chemical bleaching of the Brazilian kaolin: the effect of the pulp electrochemical potential and pH adjustment. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 262-267, 2011.

SILVA, I. A.; COSTA, J. M. R.; FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Organofilização de argilas bentoníticas com tensoativos não-iônicos visando seu uso em fluidos de perfuração base óleo. **Cerâmica**, v. 58, n. 317-327, p. 59, 2012.

SILVA, I. A.; COSTA, J. M. R.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. D. A.; FERREIRA, H. C. Studies of new occurrences of bentonite clays in the State of Paraíba for use in water based drilling fluids. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 66, n. 4, p. 485-491, 2013.

SILVA, I. A.; PEREIRA, I. D. S.; CAVALCANTI, W.; SOUSA, F. K. A.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Study of the Characterization of Smectitic Clays from a Town in the State of Paraíba. **Materials Science Forum**, v. 820, p. 51-55, 2015.

SILVA, I. D.; DE SOUSA, F.; FERREIRA, H.; NEVES, G. D. A.; FERREIRA, H. Effect of smectite clays storage in their rheological properties. **Cerâmica**, v. 63, n. 365, p. 109-115, 2017.

SOUSA, F. K. A. **Estudo de composições de argilas organofílicas para fluidos de perfuração de poços de petróleo em águas ultraprofundas**. 2010. 124f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB.

SOUSA, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo-SP: Edgard Blucher Ltda, 1989.

STANEVA, N.; KASABOV, I.; IONCHEV, H. Rheological and casting properties of a porcelain mixture. **Ceramics International**, v. 21, n. 2, p. 119-123, 1995.

SUN, Z.; YANG, X.; ZHANG, G.; ZHENG, S.; FROST, R. L. A novel method for purification of low grade diatomite powders in centrifugal fields. **International Journal of Mineral Processing**, v. 125, p. 18-26, 2013.

TONNESEN, D. A.; BERTOLINO, L. C.; LUZ, A. B.; SILVA, F. T.; TIMÓTEO, D. M. Caracterização Mineralógica e Beneficiamento das Bentonitas da Região de Cubati e Pedra Lavrada-PB. **HOLOS**, v. 1, p. 2-14, 2012.

VAN OLPHEN, H. An Introduction to Clay Colloid Chemistry. **Soil Science**, v. 97, n. 4, p. 290, 1964.

VANDERLIND, G. E.; GARCIA, G.; MELO, A. R. Avaliação do Comportamento da Curva de Deflocação por Diferentes Tipos de Defloculantes em Engobes. **Cerâmica Industrial**, v. 20, n. 4, p. 34-40, 2015.

VIEIRA, L. S. **Manual da ciência do solo: com ênfase aos solos tropicais**. 2 ed. New York: Agronômica, 1988.464f.

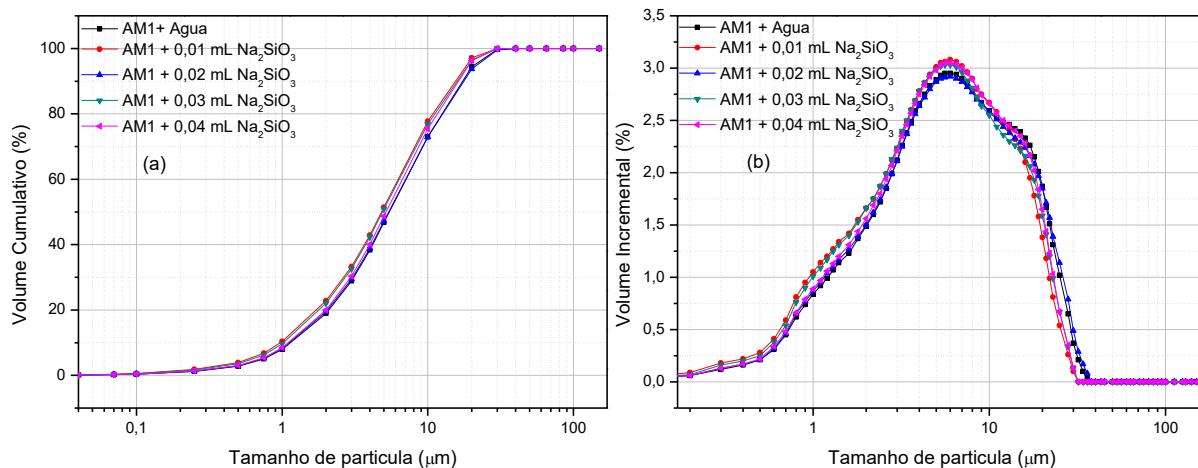
VOLZONE, C.; GARRIDO, L. High temperature structural modifications of intercalated montmorillonite clay mineral with OH-Al polymers. **Procedia Materials Science**, v. 1, p. 164-171, 2012.

WILSON, I. R. The constitution, evaluation and ceramic properties of ball clays. **Cerâmica**, v. 44, n. 287-288, p. 88-117, 1998.

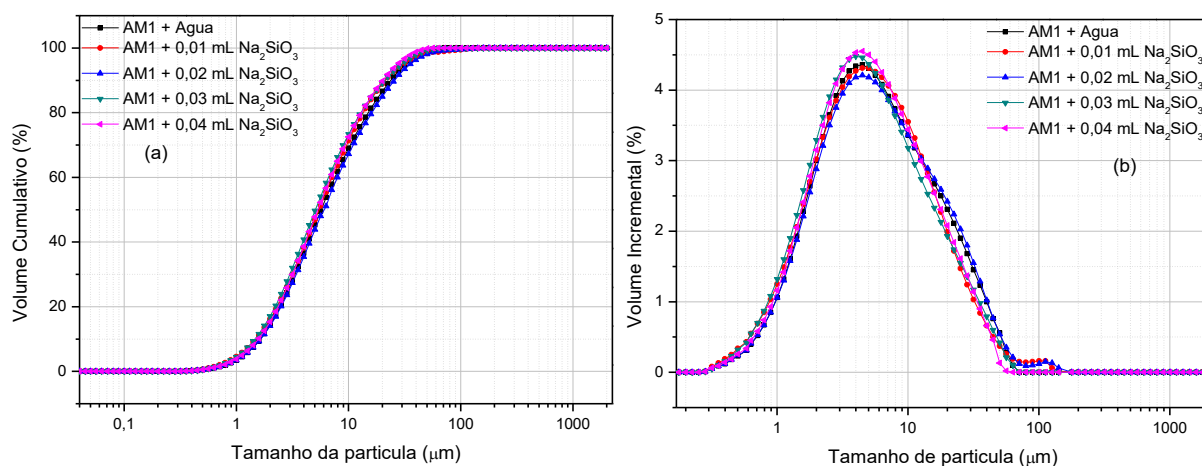
WORRALL, D. **Clays and ceramic raw materials**. Springer Science & Business Media, 1986. ISBN 1851660046.

ZERROUK, R.; FOISSY, A.; MERCIER, R.; CHEVALLIER, Y.; MORAWSKI, J.-C. Study of Ca²⁺-induced silica coagulation by small angle scattering. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 139, n. 1, p. 20-29, 1990.

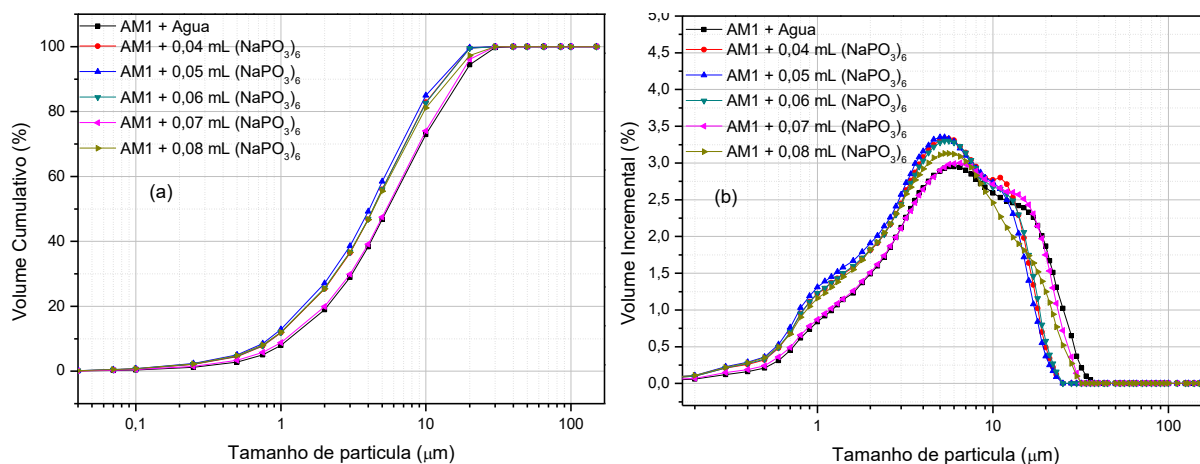
APÊNDICE



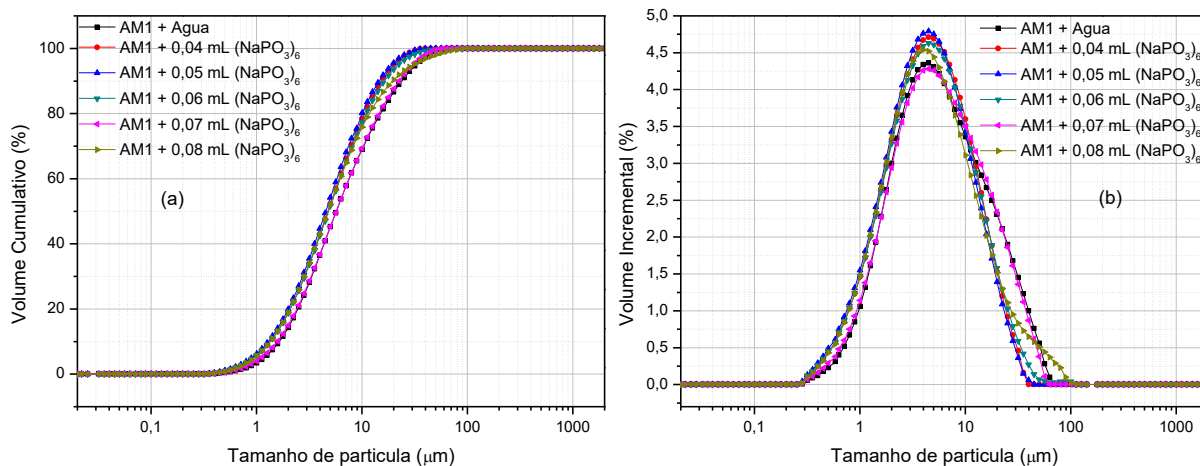
APÊNDICE A – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com silicato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



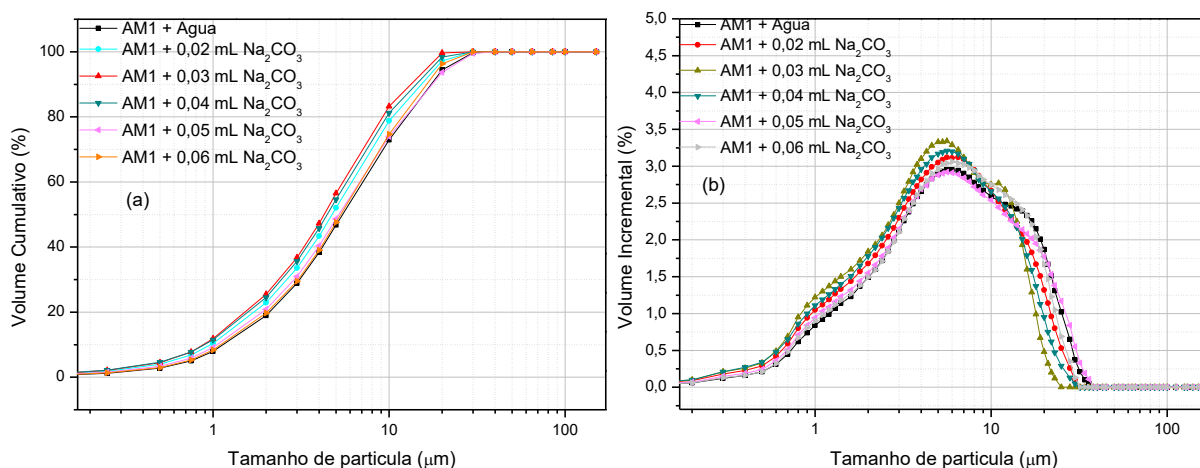
APÊNDICE B – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com silicato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



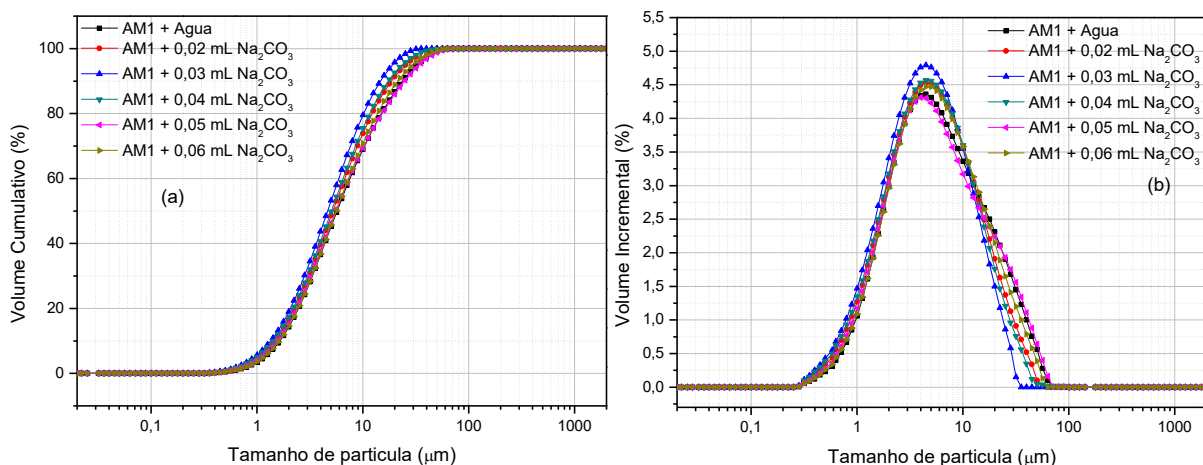
APÊNDICE C – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com hexametáfosfato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



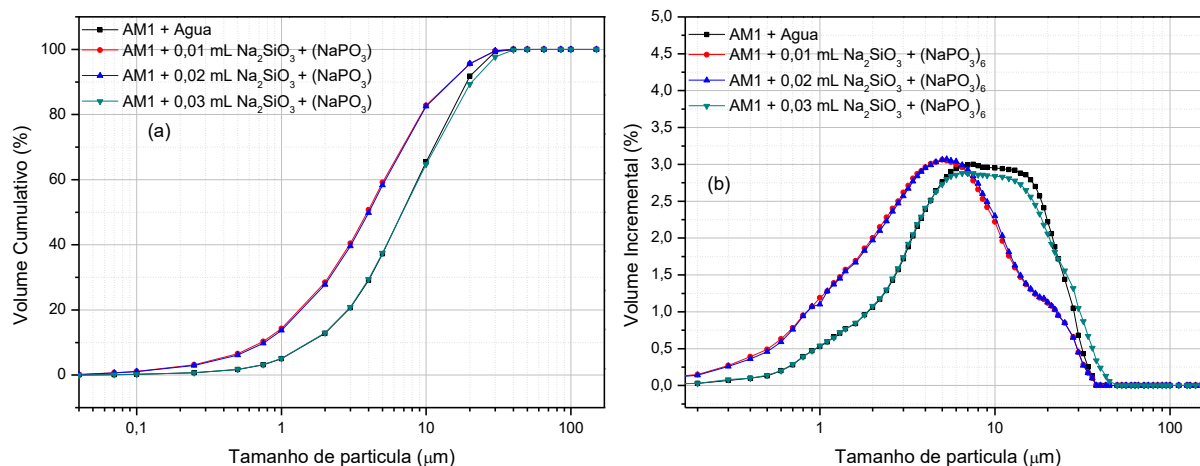
APÊNDICE D – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com hexametáfosfato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



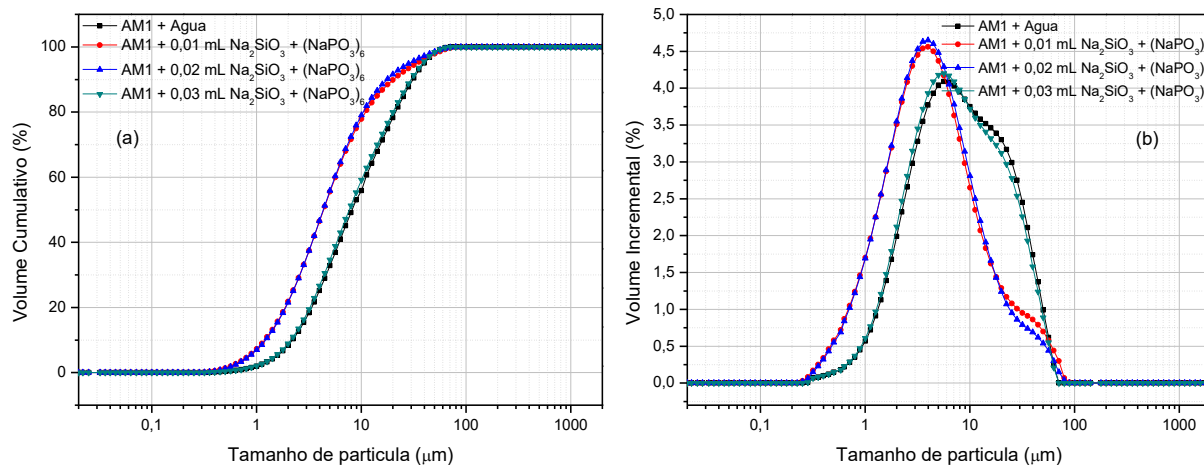
APÊNDICE E – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com carbonato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



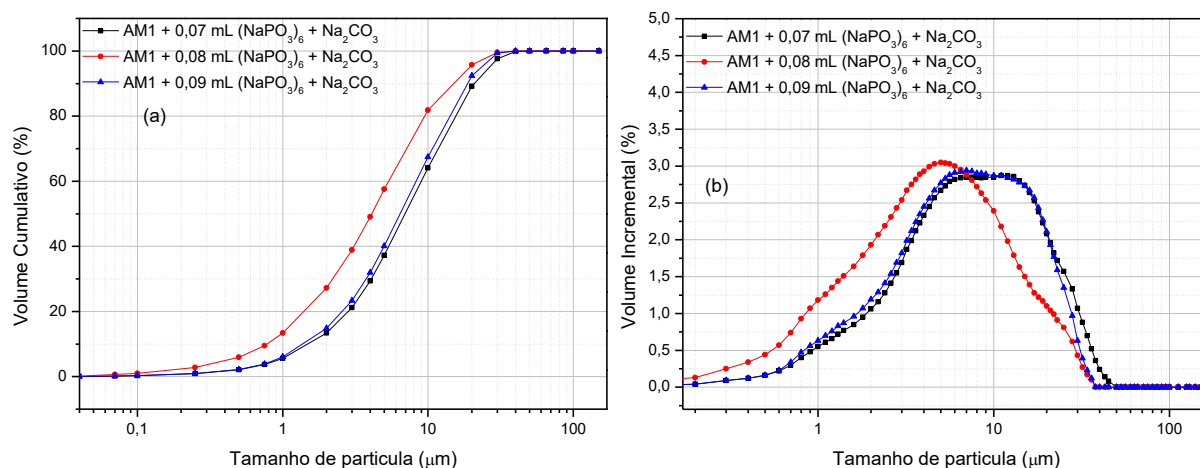
APÊNDICE F – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com carbonato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



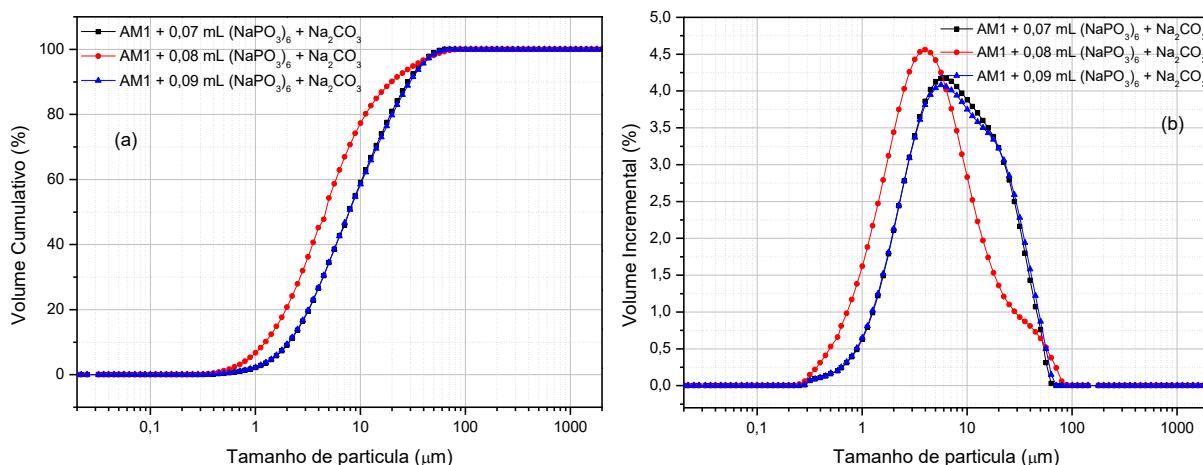
APÊNDICE G – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



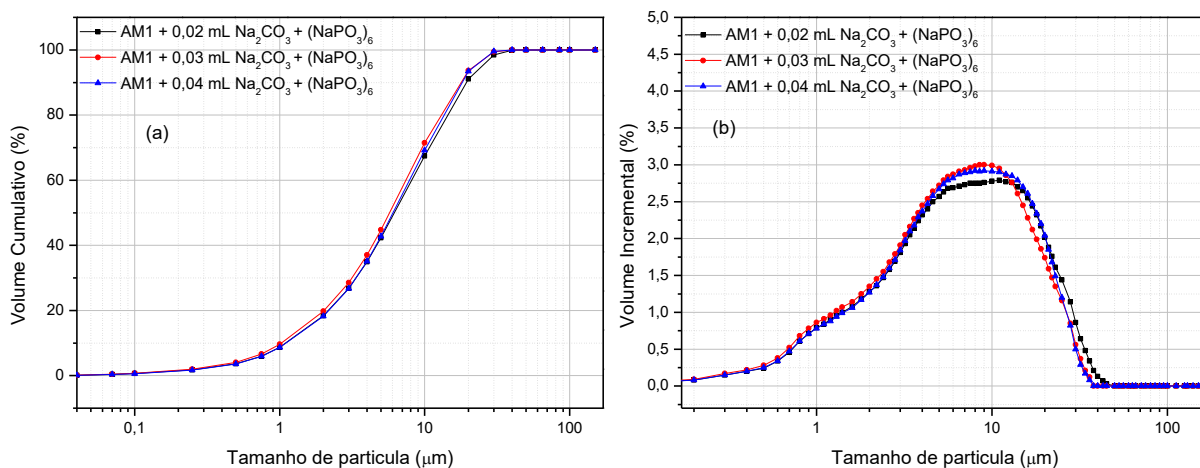
APÊNDICE H – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



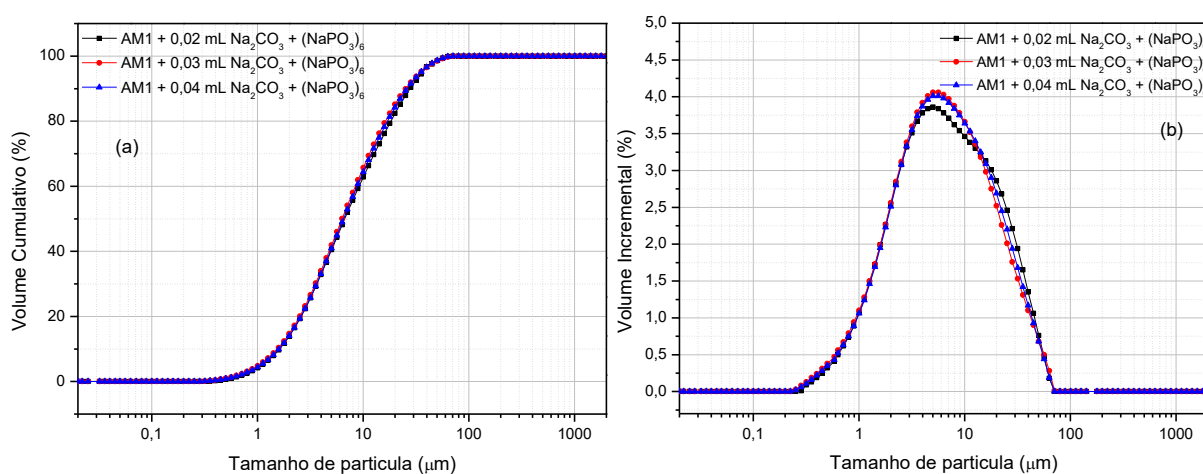
APÊNDICE I – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



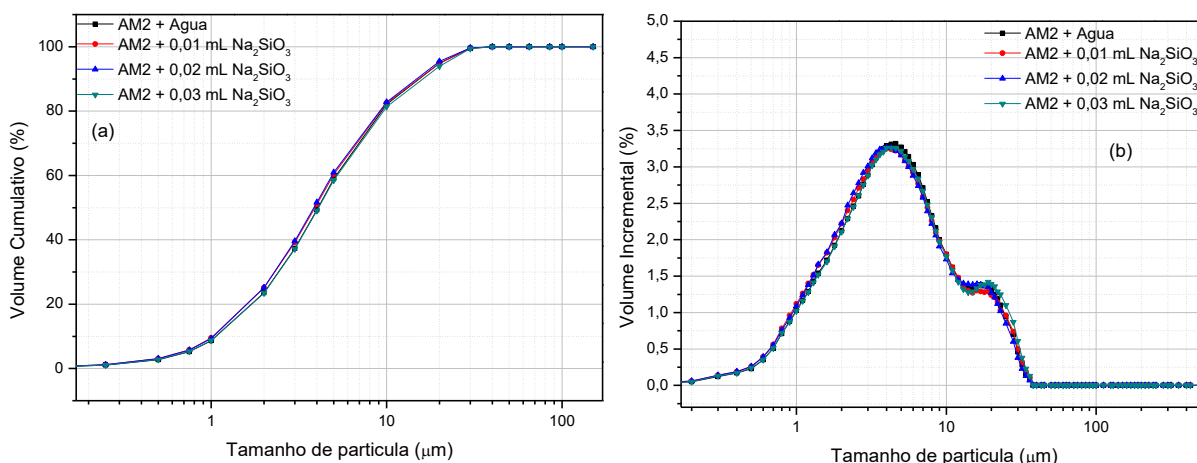
APÊNDICE J – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



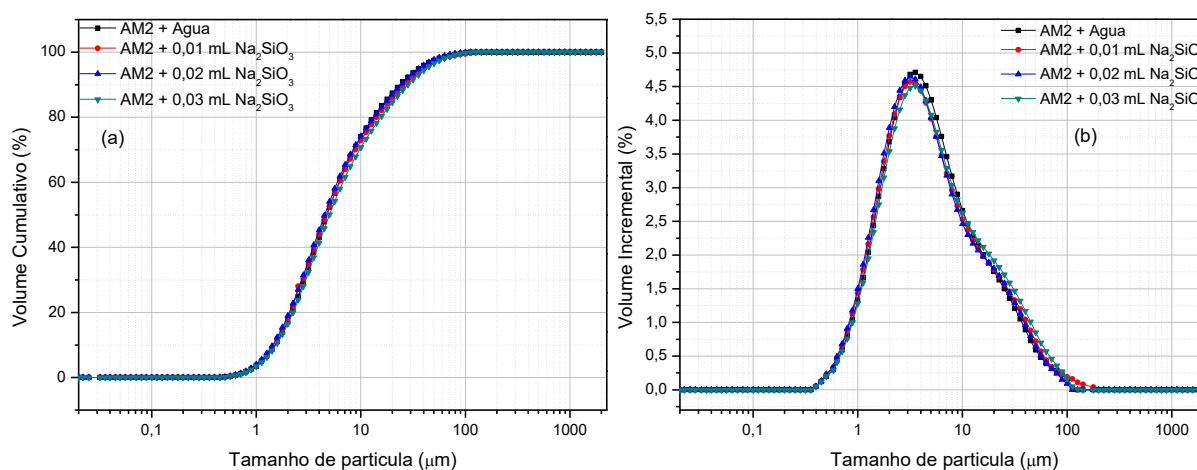
APÊNDICE K – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



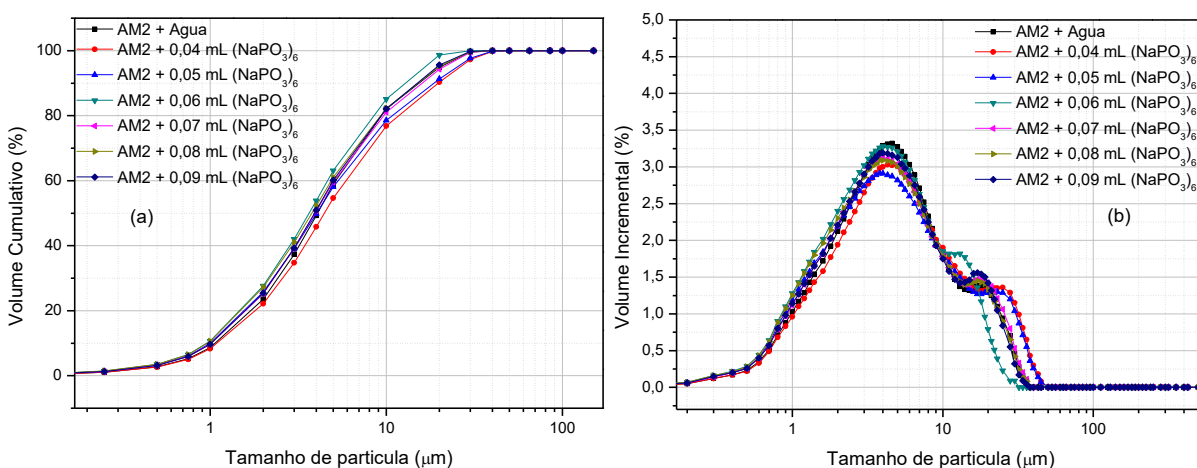
APÊNDICE L – Composição granulométrica da argila chocolate (AM1) dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



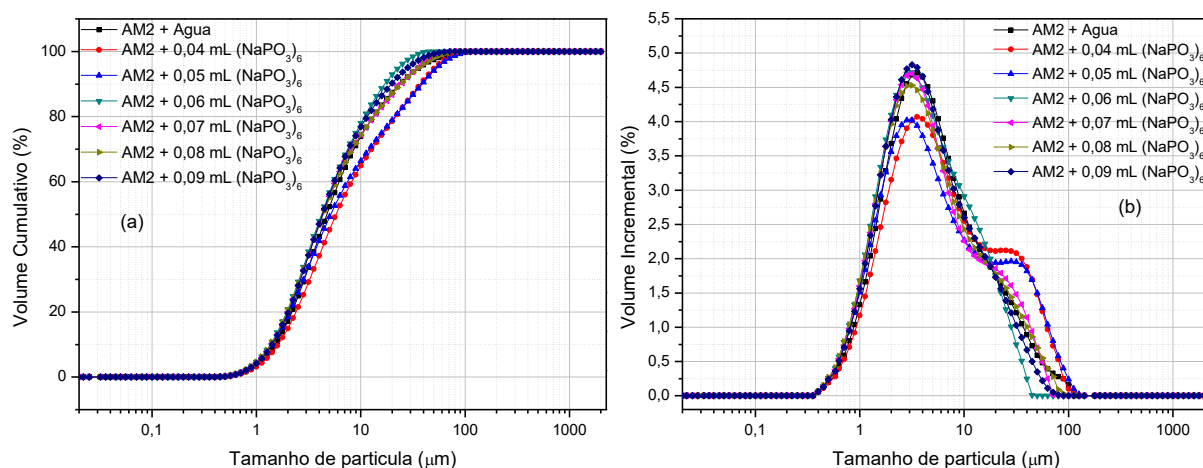
APÊNDICE M – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com silicato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



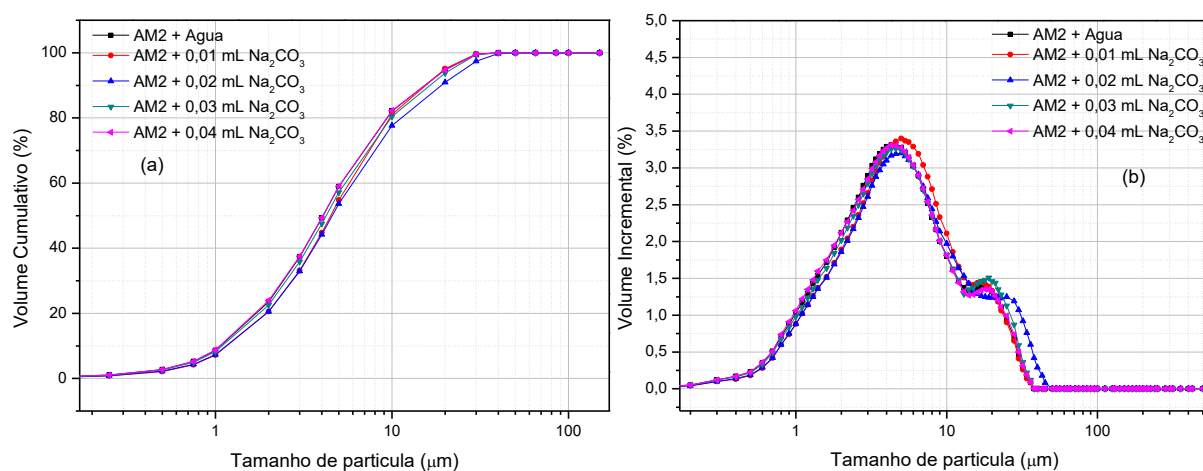
APÊNDICE N – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com silicato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



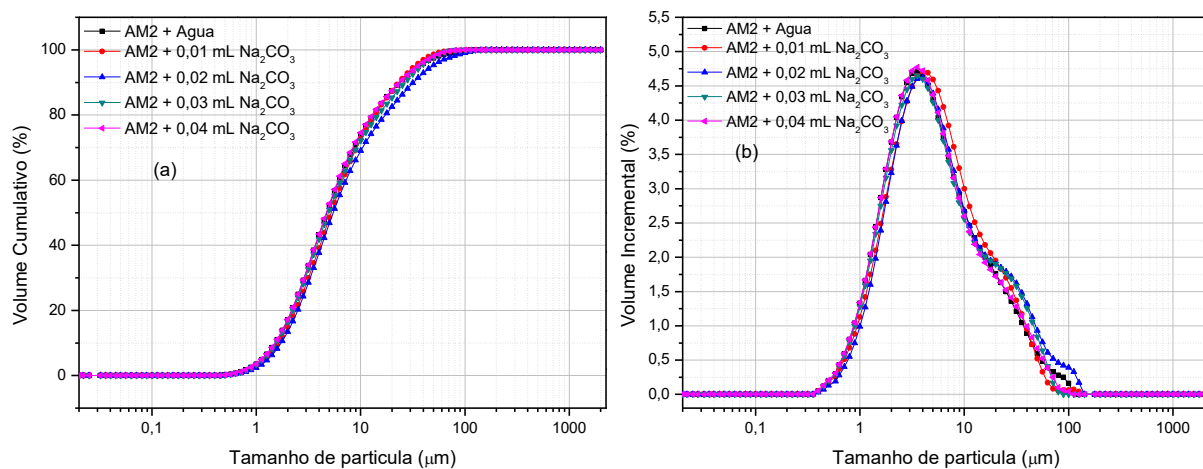
APÊNDICE O – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com hexametáfosfato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



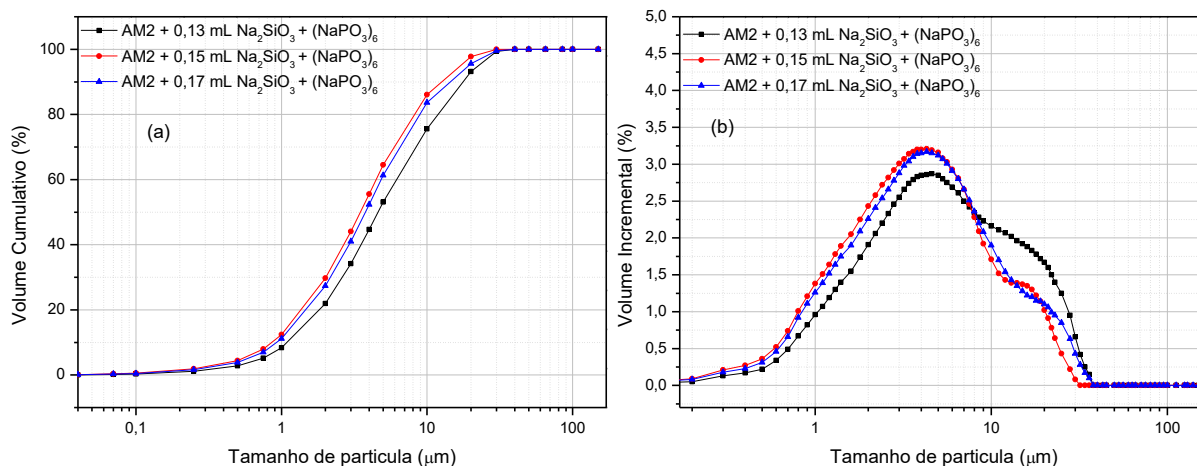
APÊNDICE P – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com hexametáfosfato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



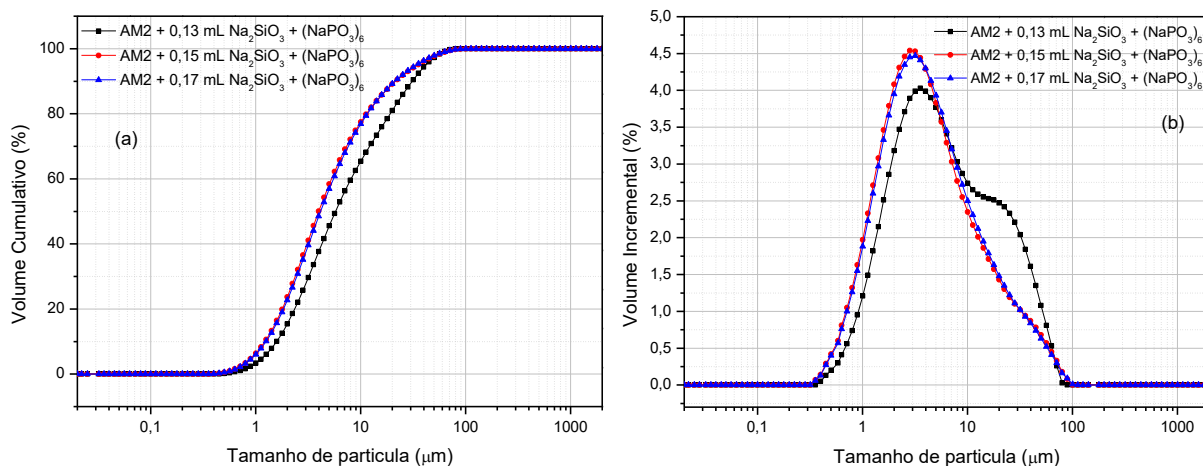
APÊNDICE Q – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com carbonato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



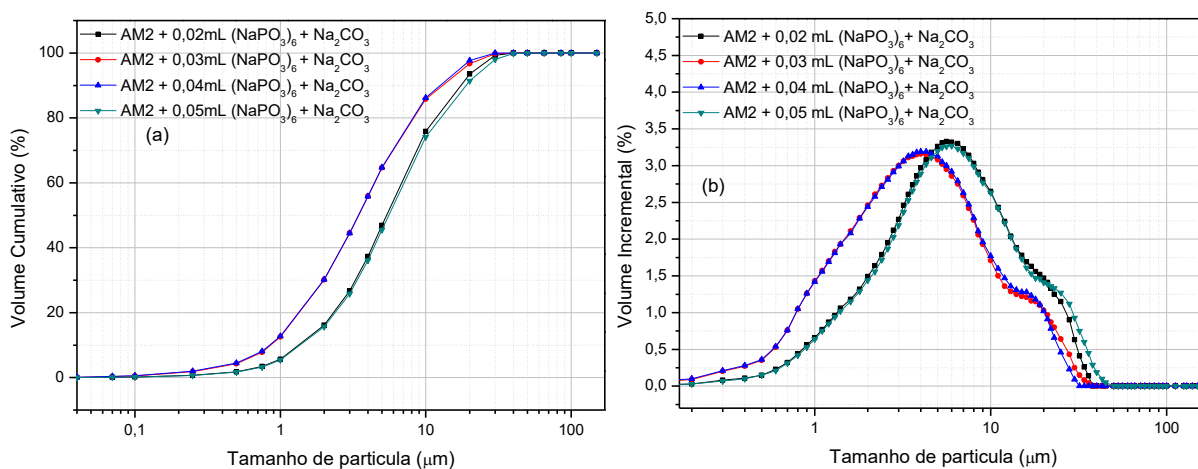
APÊNDICE R – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com carbonato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



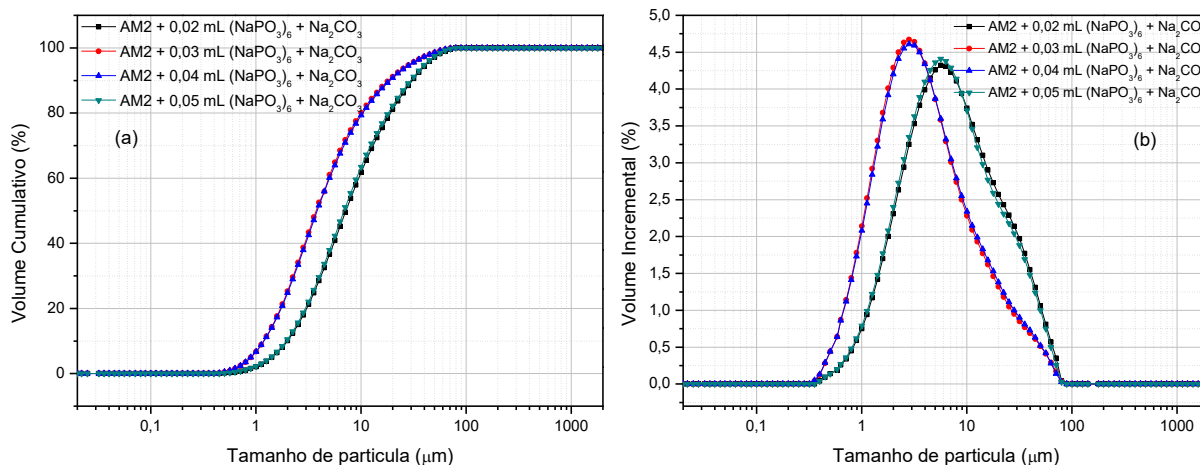
APÊNDICE S – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



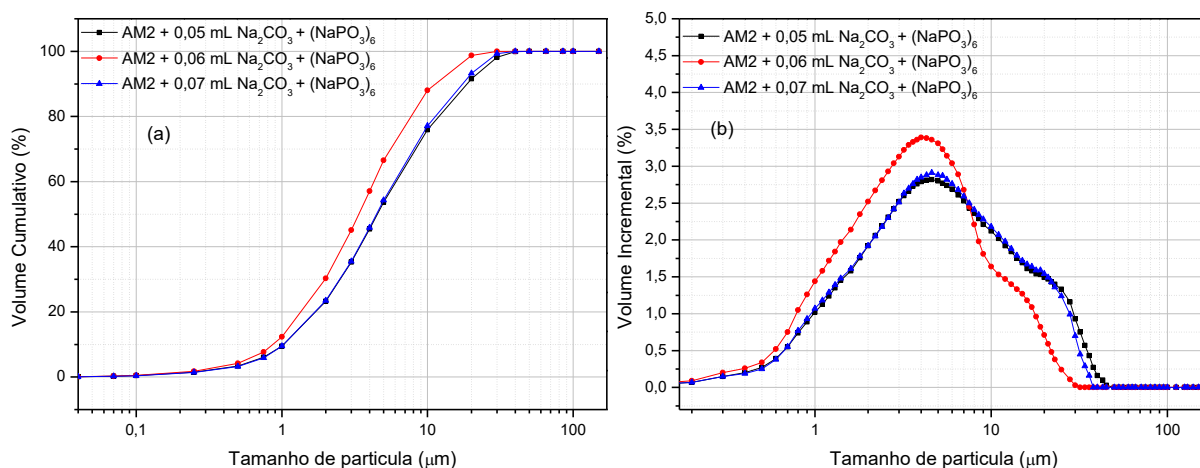
APÊNDICE T – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



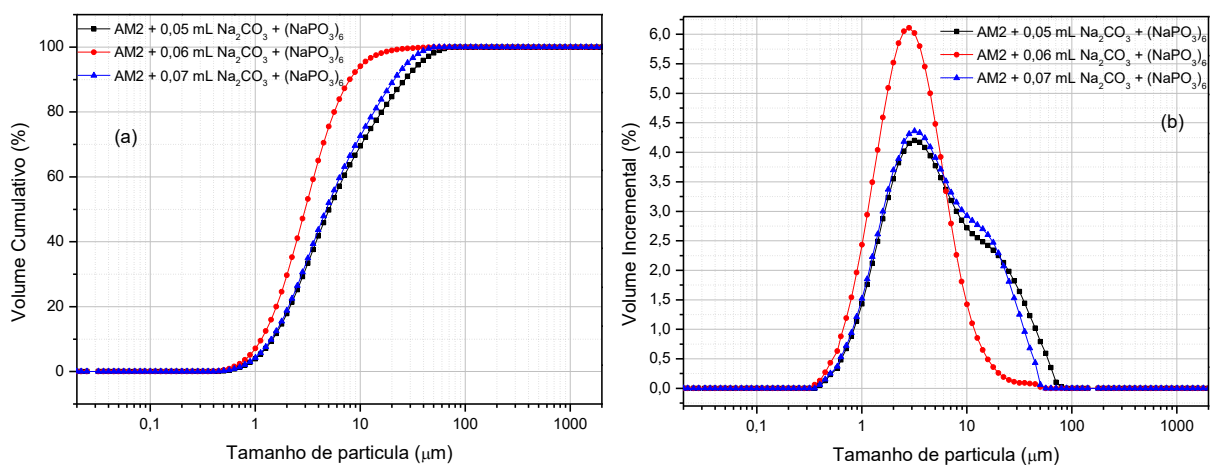
APÊNDICE U – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



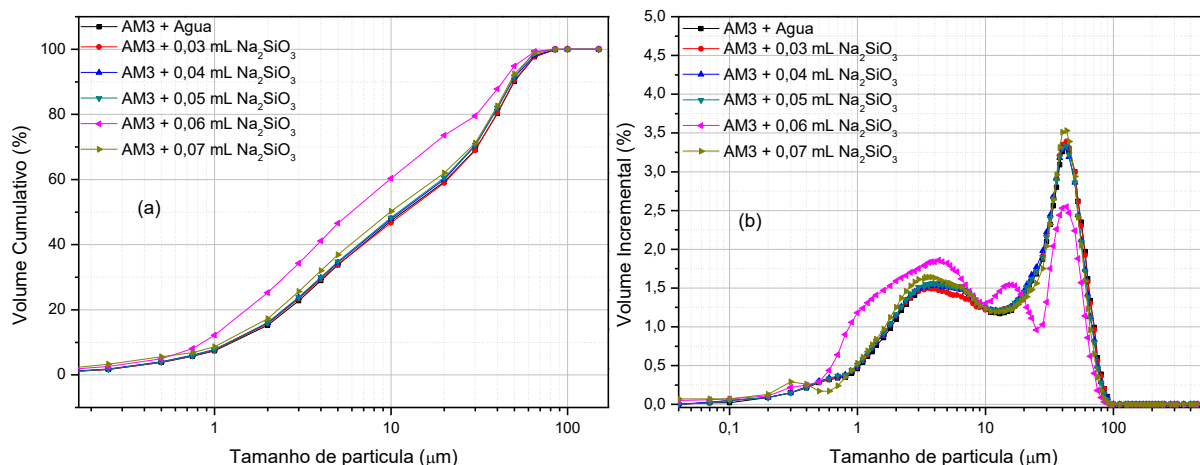
APÊNDICE V – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



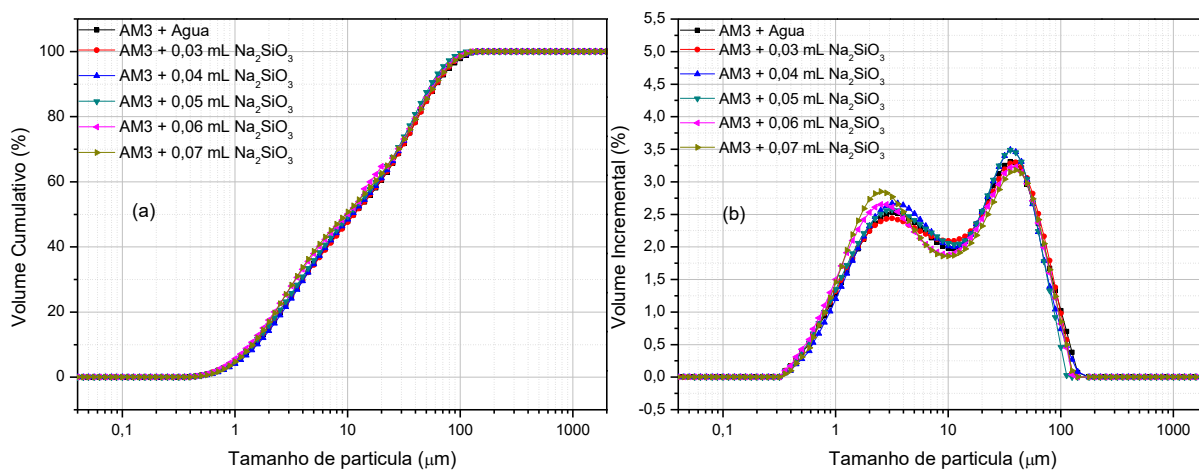
APÊNDICE W – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



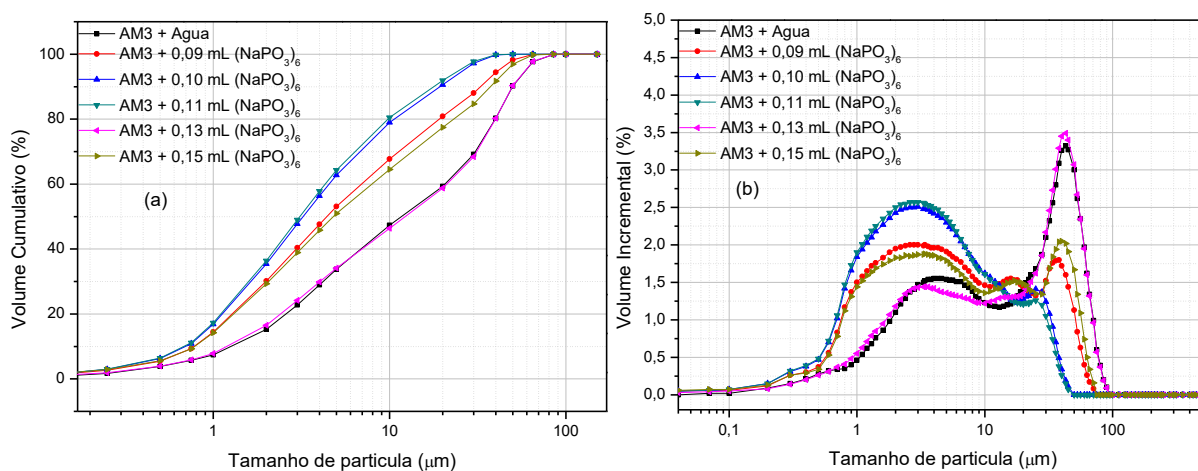
APÊNDICE X – Composição granulométrica da argila BSOL (AM2) dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



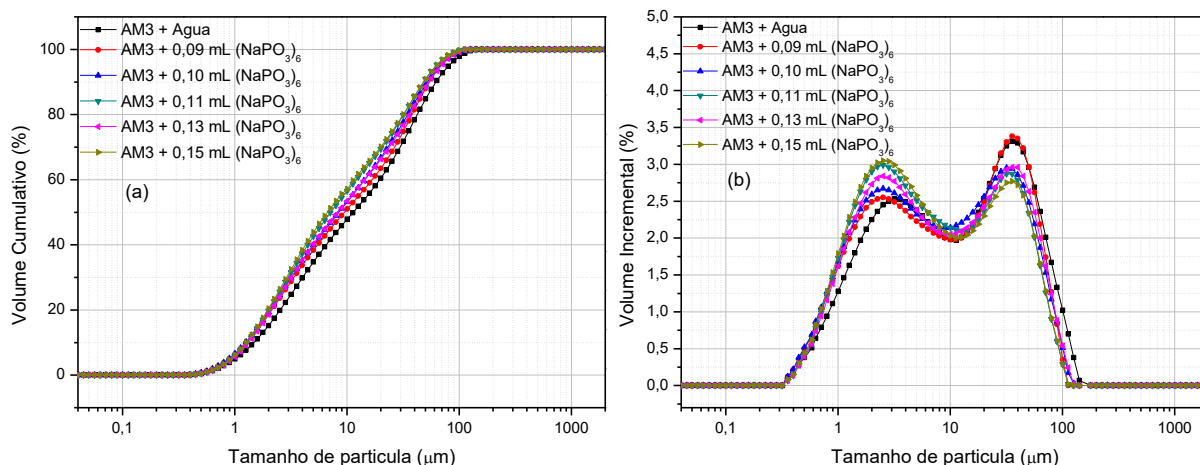
APÊNDICE Y – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com silicato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



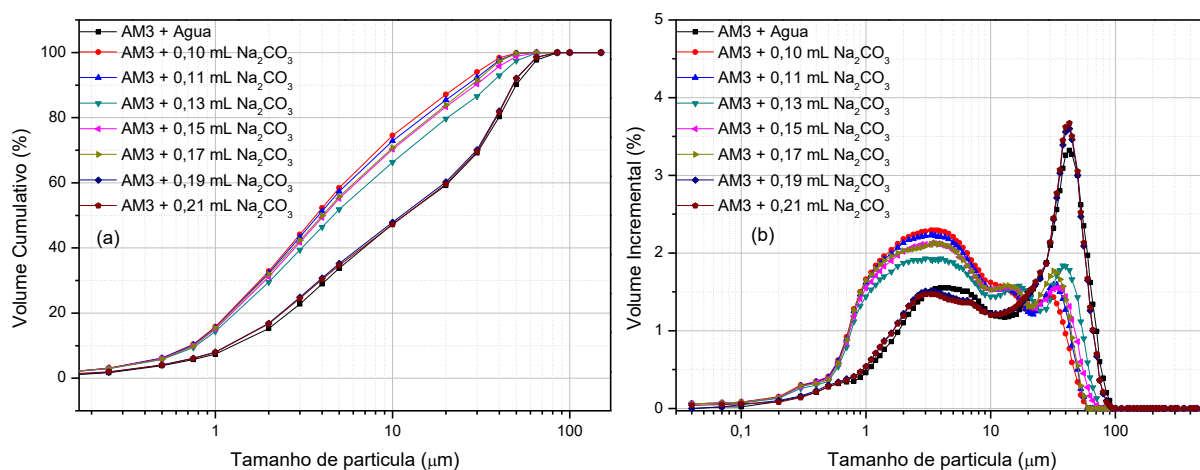
APÊNDICE Z – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com silicato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



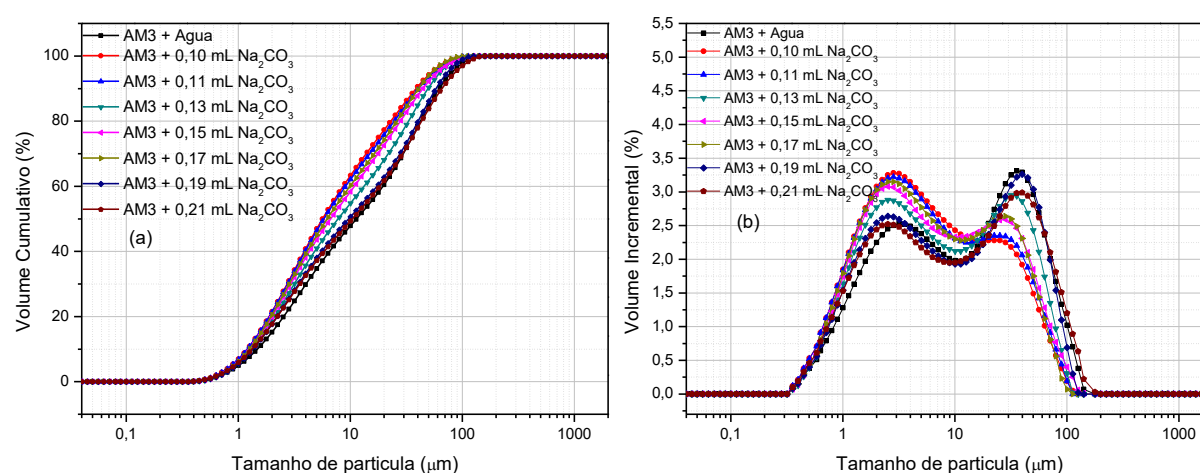
APÊNDICE AA – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com hexametáfosfato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



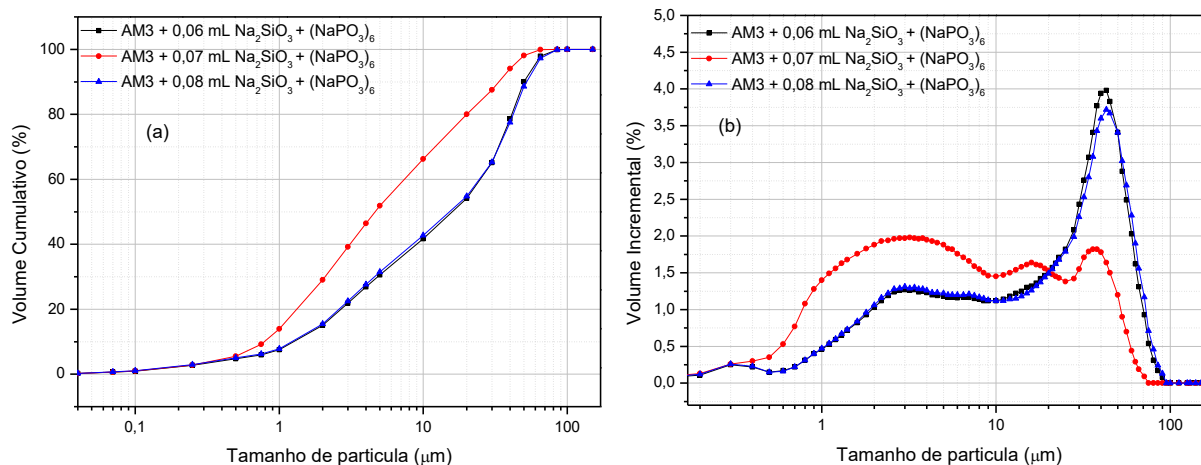
APÊNDICE BB – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com hexametáfosfato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



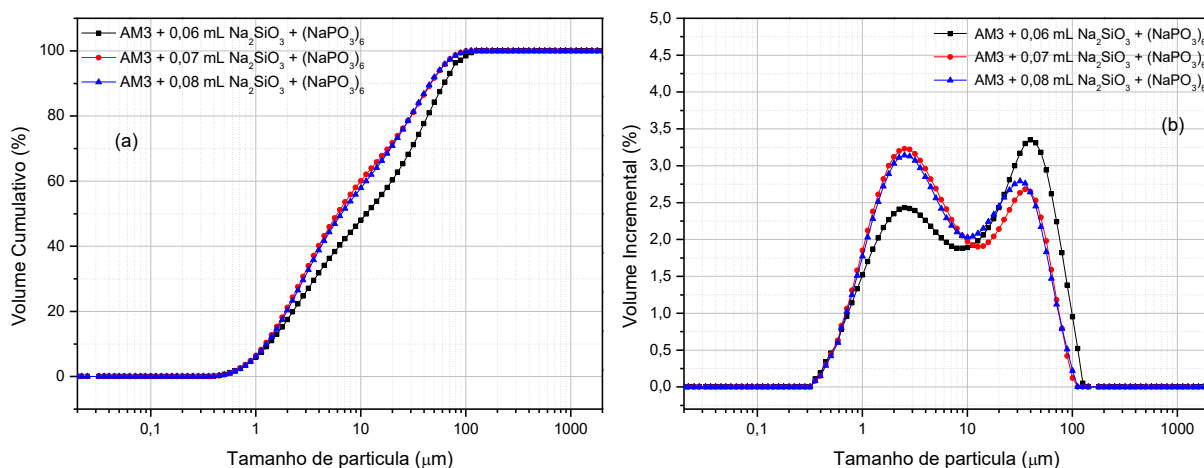
APÊNDICE CC – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com carbonato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



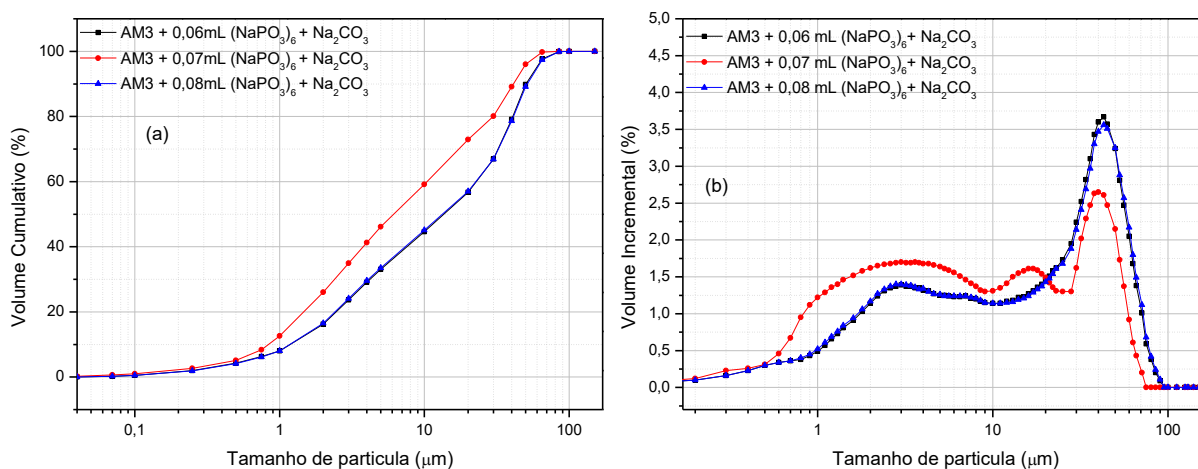
APÊNDICE DD – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com carbonato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



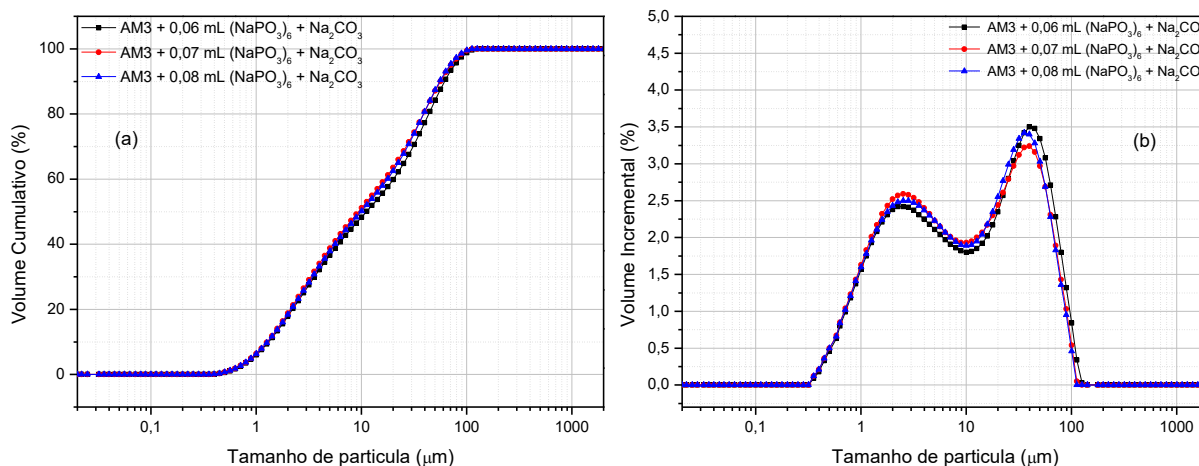
APÊNDICE EE – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



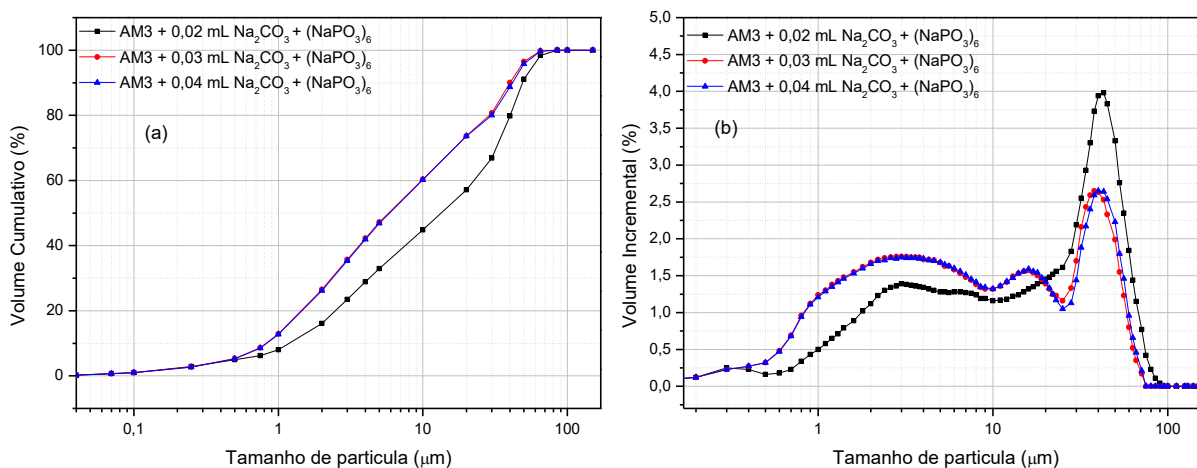
APÊNDICE FF – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



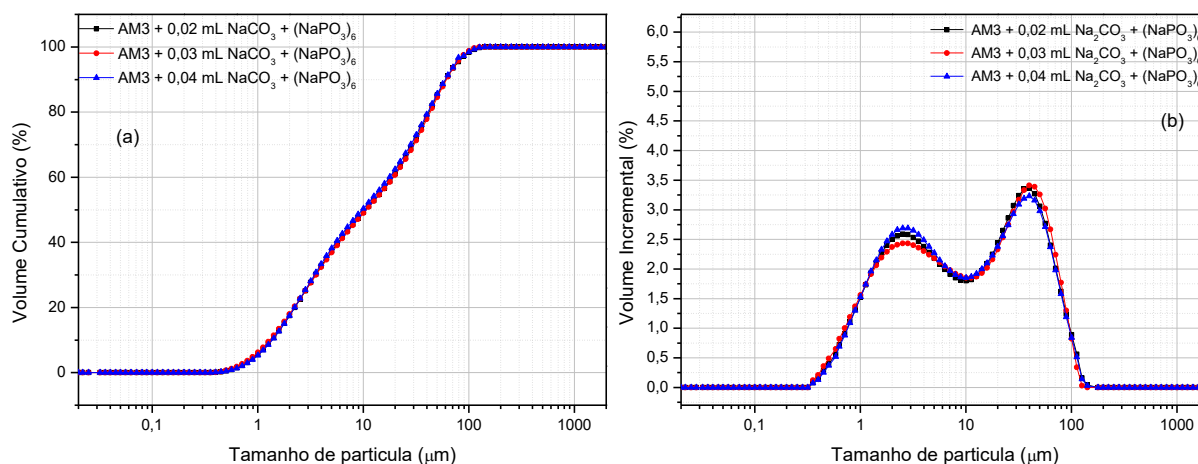
APÊNDICE GG – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



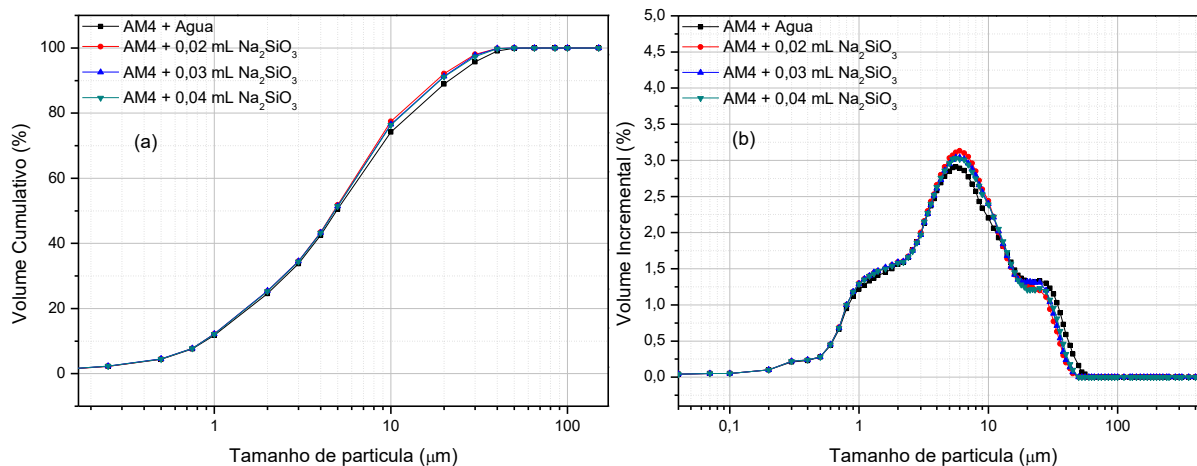
APÊNDICE HH – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



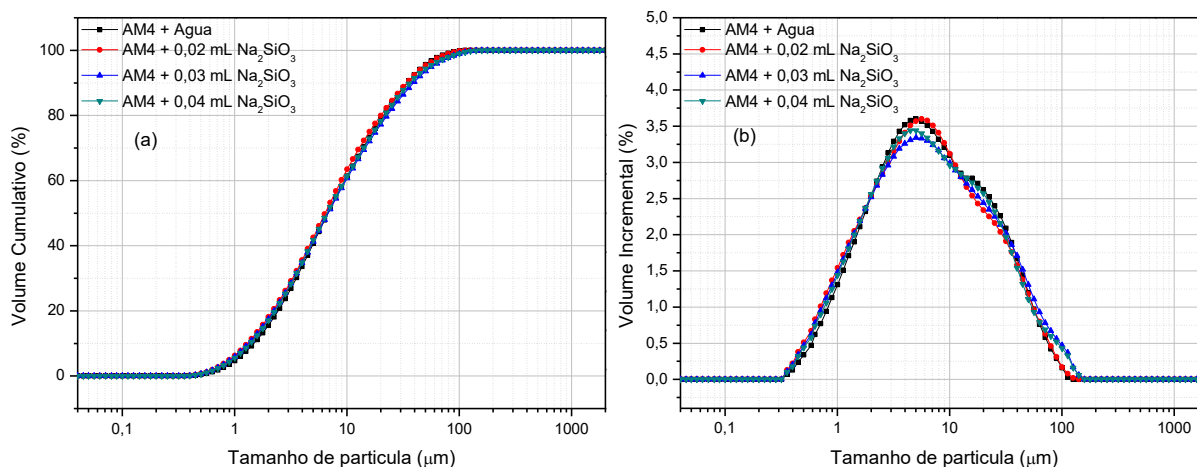
APÊNDICE II – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



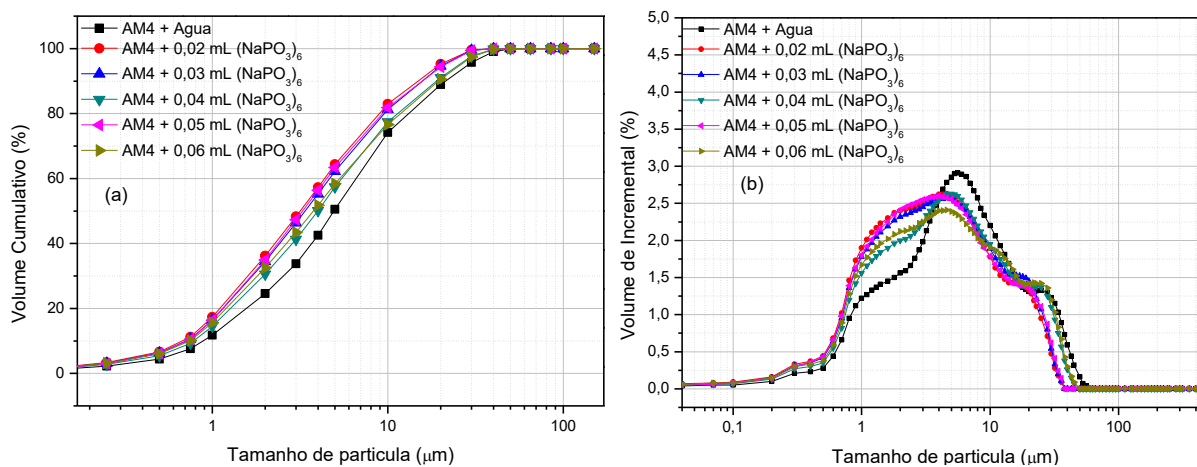
APÊNDICE JJ – Composição granulométrica da argila “ball clay” (AM3) dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



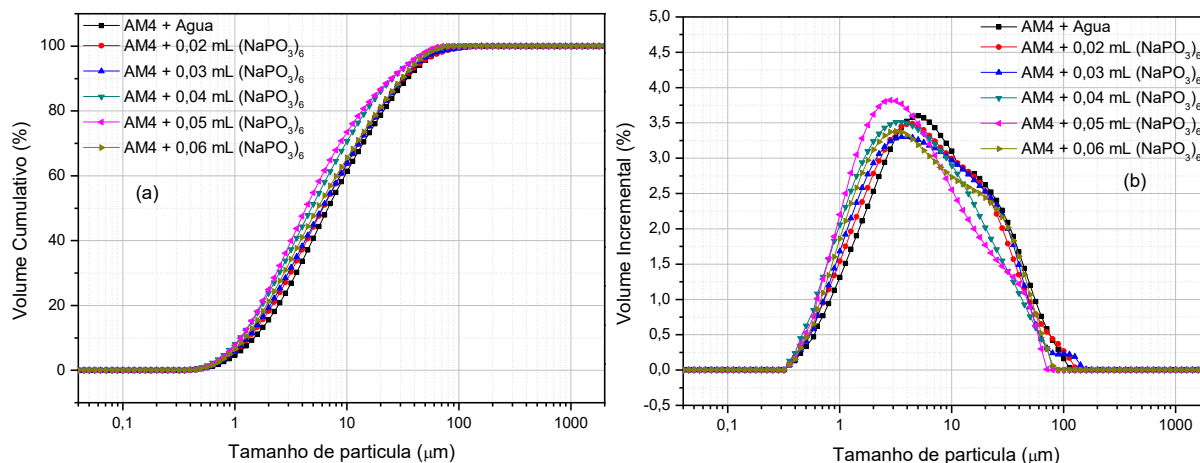
APÊNDICE KK – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com silicato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



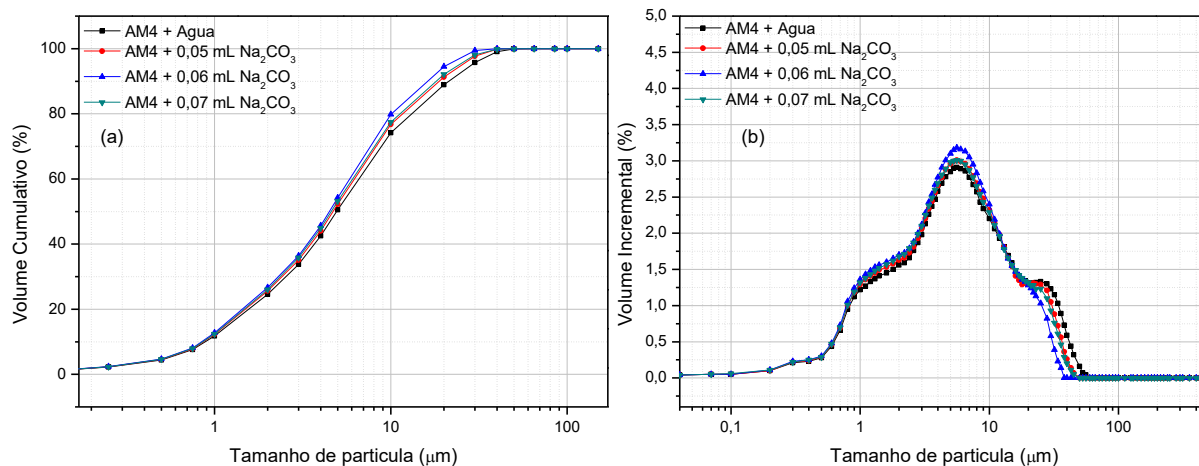
APÊNDICE LL – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com silicato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



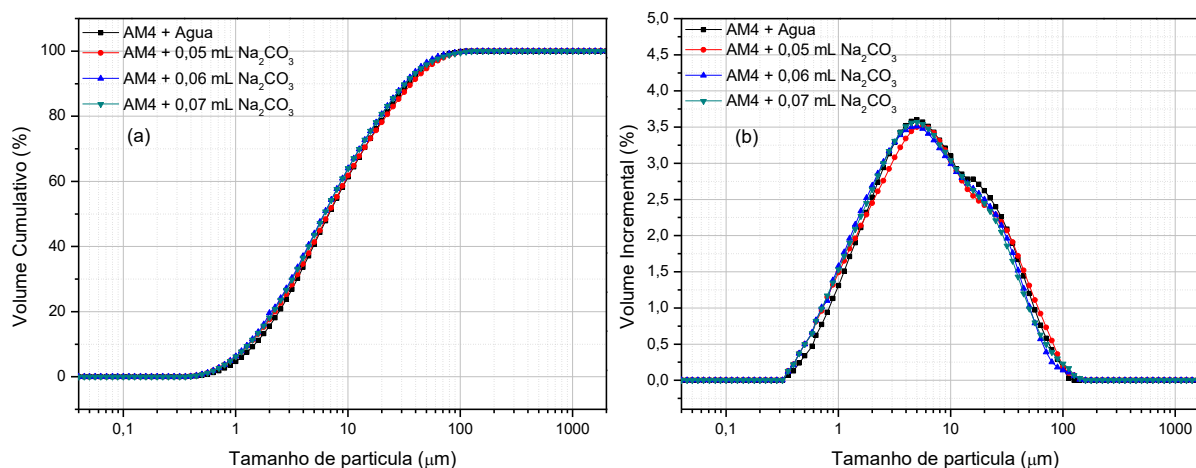
APÊNDICE MM – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com hexametáfosfato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



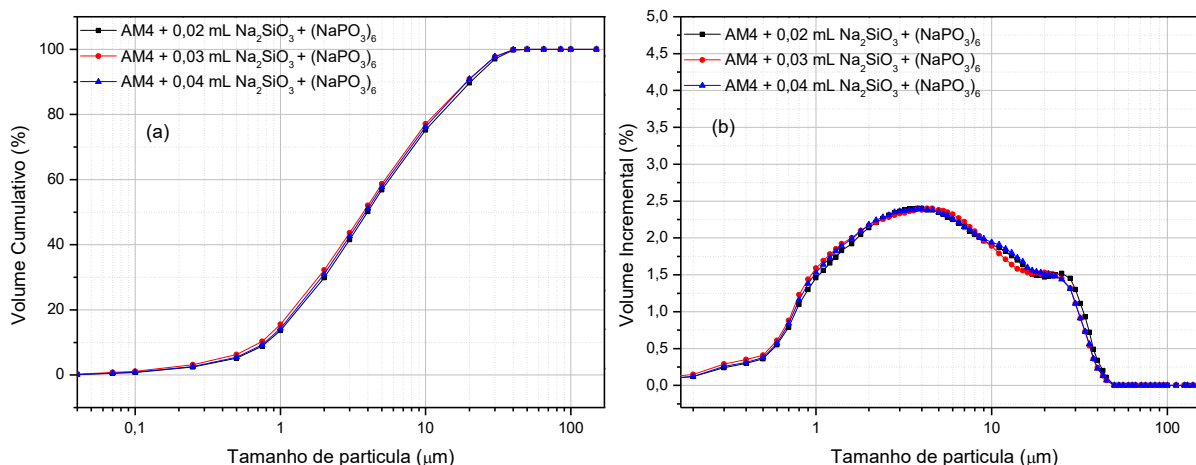
APÊNDICE NN – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com hexametáfosfato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



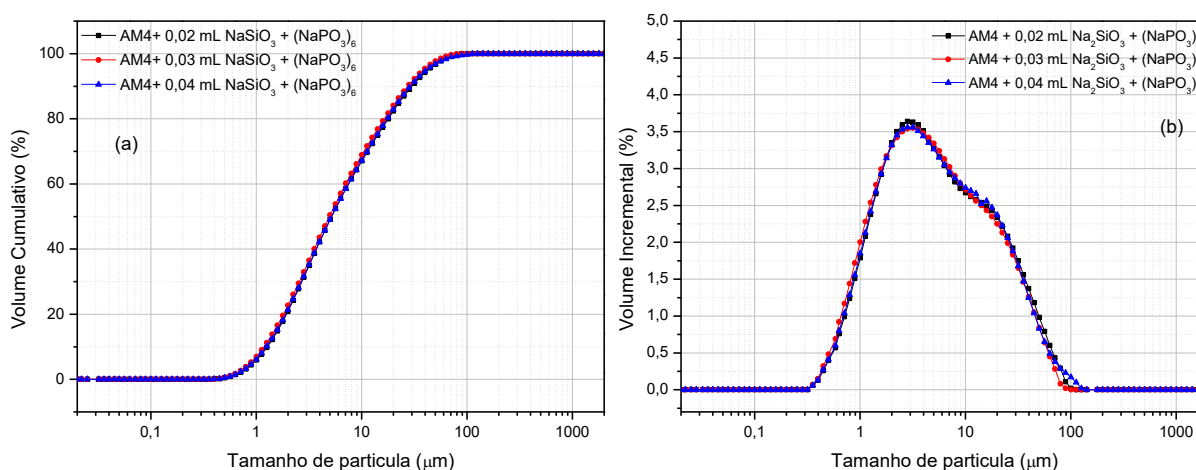
APÊNDICE OO – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com carbonato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



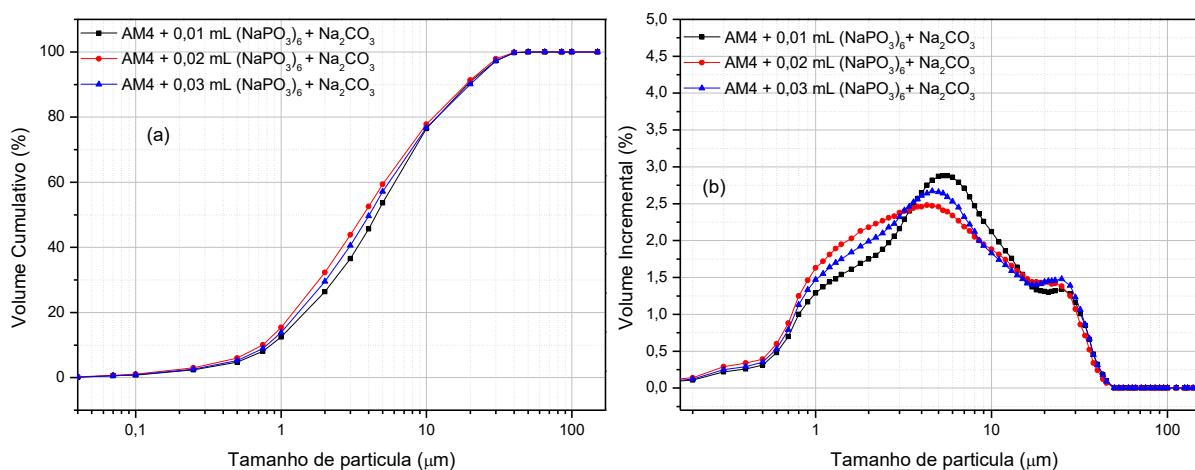
APÊNDICE PP – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com carbonato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



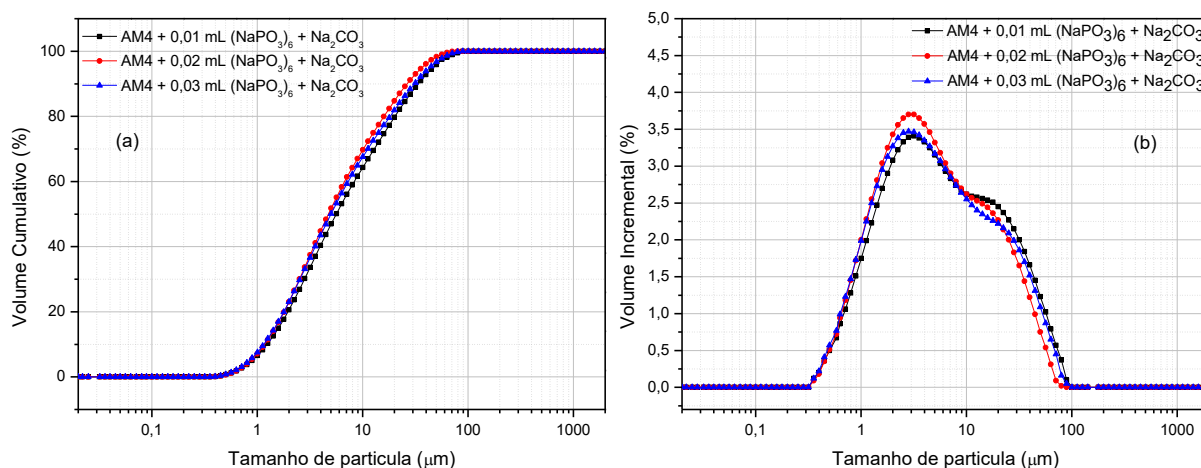
APÊNDICE QQ – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



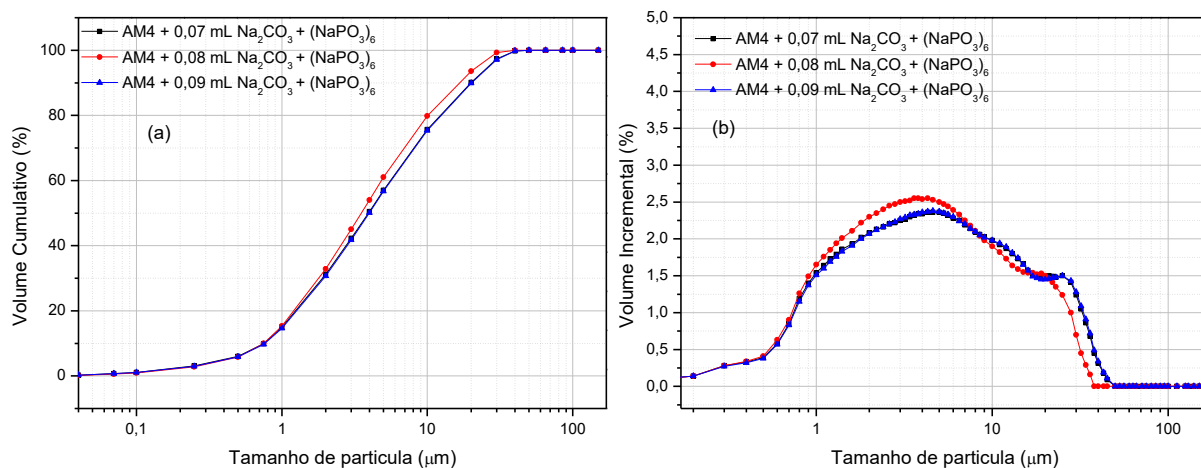
APÊNDICE RR – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com silicato de sódio + hexametáfosfato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



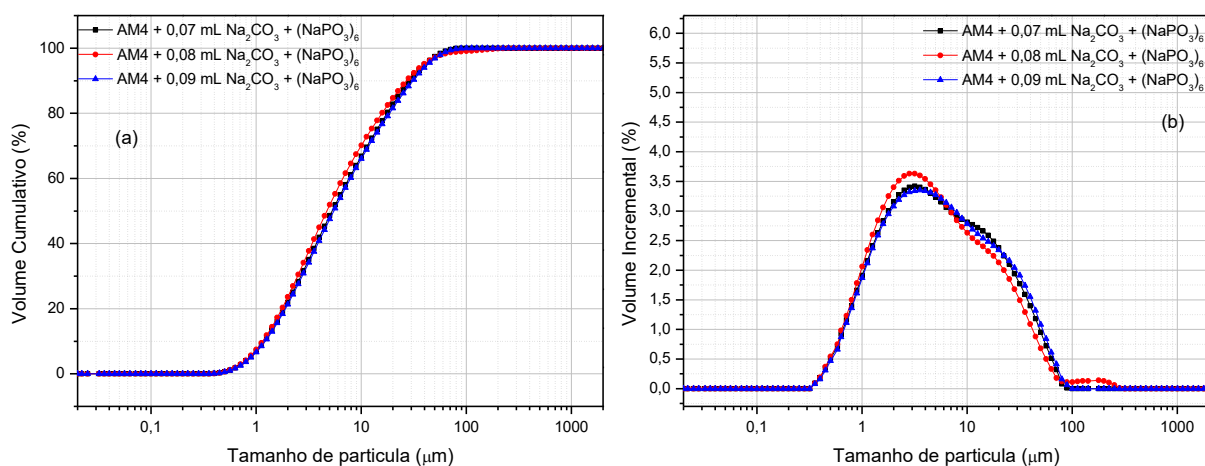
APÊNDICE SS – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



APÊNDICE TT – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com hexametáfosfato de sódio + carbonato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).



APÊNDICE UU – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio no equipamento Cillas: volume acumulado (a); histograma (b).



APÊNDICE VV – Composição granulométrica da argila caulim (AM4) dispersa com carbonato de sódio + hexametáfosfato de sódio no equipamento Malvern: volume acumulado (a); histograma (b).