

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE
SUSPENSÕES ARGILOSAS DA FORMAÇÃO
CORUMBATAÍ**

ROGERS RAPHAEL DA ROCHA

Orientador: Prof. Dr. Antenor Zanardo

Dissertação de Mestrado elaborada junto
ao Programa de Pós-Graduação em
Geologia Regional para obtenção do
título de Mestre em Geologia Regional

Rio Claro (SP)
2007

620.112 Rocha, Rogers Raphael da
R672e Estudo do comportamento reológico de suspensões argi-
 losas da formação Corumbataí / Rogers Raphael da Rocha. –
Rio Claro : [s.n.], 2007
 172 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Antenor Zanardo

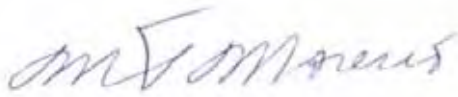
 1. Ciência dos materiais. 2. Reologia de barbotinas. 3.
Matérias-primas. 4. Revestimentos cerâmicos. 5. Via úmida.
6. Argilas. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI – Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

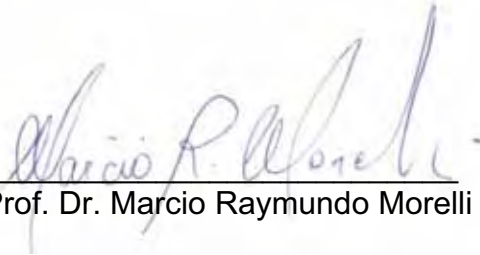
COMISSÃO EXAMINADORA



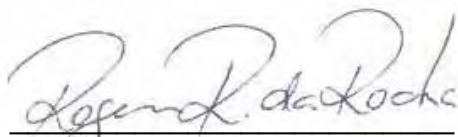
Prof. Dr. Antenor Zanardo



Profa.Dra. Maria Margarita Torres Moreno



Prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli



Rogers Raphael da Rocha
Candidato

Rio Claro, 29 de Junho de 2007

Resultado APROVADO

DEDICATÓRIA

Para meus queridos filhos Gui e Gu
e para Katia

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos amigos que contribuíram e participaram na realização deste trabalho;

Ao Prof. Antenor e à Profa. Margarita por terem me recebido no Grupo de Pesquisa e auxiliado no desenvolvimento deste projeto e a todo conhecimento que recebi.

Aos colegas do Grupo, Carol, Leandro, Ana Cândida, Gislene, Sérgio e Liliane.

À Esmaltec que disponibilizou seus laboratórios, ao colega empresário Jovail que sempre contribuiu para a inovação, ao Edson e ao André pela colaboração nos trabalhos de laboratório, ao Leco, ao Vicente.

À Mineração Cruzeiro, por fornecer material para este estudo, ao Sr. Antoninho e ao Sérgio pela gentileza.

À Mineração Partezani, também por fornecer material para este estudo, particularmente aos amigos Anacleto e Marquinho.

Aos Amigos da Cerâmica que sempre me auxiliam na correria do dia-a-dia, ao Marcio e a Sandra.

À Dra. Lélia pelo suporte dado durante as semanas, principalmente pelo tempo que tem estado com meus filhos e na correção final.

RESUMO

O estudo do comportamento reológico de barbotinas com argilas da Formação Corumbataí, surgiu da necessidade das indústrias cerâmicas do Pólo de Santa Gertrudes se adaptarem às mudanças do comportamento mercadológico e ao aumento das exigências dos órgãos ambientais em relação aos riscos causados pela geração de poeira pelo processo de moagem via seca. Foram selecionadas três áreas geograficamente distantes, mas dentro do pólo, e foram feitas caracterizações mineralógicas e reológicas. Para o estudo reológico foram feitas medidas de viscosidade, tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento com viscosímetro rotacional, tendo como parâmetros de controle, o teor de sólidos da barbotina e a granulometria. Desta forma, foram obtidas curvas de deflocação e foram medidas variações nas suspensões, tais como o comportamento pseudoplástico e a tixotropia. Também foi analisada a dependência do comportamento reológico com a mineralogia das argilas, obtida por difração de raios X. Os resultados das curvas de fluxo e de viscosidade mostraram-se muito coerentes com a mineralogia determinada, indicando uma piora do comportamento reológico no sentido da base para o topo da Formação, bem como lateralmente, na dependência de alteração supérgena, permitindo avaliar o uso destas argilas no processo de preparação de massa via úmida.

Palavras-chave: matérias-primas cerâmicas, Formação Corumbataí, reologia, revestimentos cerâmicos, via úmida.

ABSTRACT

The study of rheological behavior of clay slips at Corumbataí Formation, arose from the need for the ceramic industries of Santa Gertrudes Pole to adapt to the changes of the market behavior and the demands of the environmental organs regarding the risks caused by the generation of dust, by the dry milling mass preparation. Three geographically distant regions were selected inside the area of the pole, mineralogical and rheological characterization were made. Viscosity measurements, shear stress and shear rate have been made with rotational viscometer, by having the solid content of the slip and particle size as control parameters. Therefore deflocculation curves were made and variations of the suspensions have been verified, like the pseudoplastic behavior and the tixotropy. The dependence of the rheological behavior on the clay mineralogy has also been analyzed and it was obtained by X-ray diffraction. The results of the rheological curves appeared to be very coherent with the determined mineralogy, indicating a worsening of the rheological behavior from the bottom to the top of the formation, as well as laterally, in dependence on the superficial alteration, permitting to evaluate the use of these clays in the wet milling process.

Key-words: ceramic raw materials, Corumbataí Formation, rheology, tiles, wet process.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Fig. 4.1 - Localização da mina Cruzeiro em Limeira com detalhamento do local de amostragem.	23
Fig. 4.2 - Localização da jazida Morro Alto em Araras com detalhamento do local de amostragem.	23
Fig. 4.3 - Localização da mina Partezani em Rio Claro com detalhamento do local de amostragem.	23
Fig. 5.2.1 - Produção brasileira de revestimentos cerâmicos.	27
Fig. 5.2.2 - Vendas de revestimentos cerâmicos no mercado interno.	27
Fig. 5.2.3 - Tipos de produtos.	27
Fig. 5.3.1 - Modelo de placas para fluidos newtonianos.	30
Fig. 5.3.2a e Fig. 5.3.2b - Comportamento reológico dos fluidos.	33
Fig. 5.3.3 - Curva de fluxo (a) e curva de viscosidade (b) de um fluido pseudoplástico.	35
Fig. 5.3.4 - Curva de fluxo (a) e curva de viscosidade (b) de um fluido dilatante.	37
Fig. 5.3.5 - (a) Curva mostrando o comportamento tixotrópico e (b) curva mostrando o comportamento reopéxico.	40
Fig. 5.3.6 - Curva de fluxo (a) e curva de viscosidade (b) para um fluido com comportamento tixotrópico com reversão da taxa de cisalhamento.	41
Fig. 5.3.7 - Curva de viscosidade para um fluido com comportamento plástico.	42
Fig. 5.3.8 - Comparação de comportamentos reológicos em função da viscosidade.	43
Fig. 5.3.9 - Curva de fluxo mostrando histerese de fluido tempo-dependente.	46
Fig. 5.4.1 - Modelo de estrutura de argilomineral	48
Fig. 5.5.1 - Variação das cargas sobre as partículas coloidais supondo diversos valores de pH.	61
Fig. 5.5.2 - Mudança de carga na aresta das partículas.	61
Fig. 5.5.3 - Modelo da dupla camada elétrica.	63

Fig. 5.5.4 - Variação do potencial zeta com a espessura da dupla camada.	64
Fig. 5.5.5 - Energia potencial de interação entre duas partículas com dupla camada elétrica.	67
Fig. 5.5.6 - Efeito da concentração dos contra-íons sobre a energia de interação.	67
Fig. 5.5.7 - Efeito da natureza dos contra-íons sobre a energia de interação.	67
Fig. 5.5.8 - Repulsão estérica.	68
Fig. 7.1.1 - Curvas de defloculação das amostras da mina Cruzeiro.	91
Fig. 7.1.2 - Manchas escuras devido à matéria orgânica na suspensão.	93
Fig. 7.1.3 - Comparação das curvas de defloculação da mina Cruzeiro com as mesmas densidades.	96
Fig. 7.1.4 - Curvas de defloculação das amostras da jazida Morro Alto.	97
Fig. 7.1.5 - Comparação das curvas de defloculação da jazida Morro Alto com as mesmas densidades.	99
Fig. 7.1.6 - Curvas de defloculação das amostras da mina Partezani.	99
Fig. 7.1.7 - Comparação das curvas de defloculação da mina Partezani com as mesmas densidades.	101
Fig. 7.2.1 - Curva de fluxo e curva de viscosidade da amostra Cruz B2 da mina Cruzeiro.	104
Fig. 7.2.2 - Curva de fluxo e curva de viscosidade da amostra Cruz B3 da mina Cruzeiro.	105
Fig. 7.2.3 - Curva de fluxo e curva de viscosidade da amostra Cruz B4 da mina Cruzeiro.	106
Fig. 7.2.4 - Curva de fluxo e curva de viscosidade da amostra Cruz B5 da mina Cruzeiro.	107
Fig. 7.2.5 - Curva de fluxo e curva de viscosidade da amostra Cruz B6 da mina Cruzeiro.	108
Fig. 7.2.6 - Curva de fluxo e curva de viscosidade da amostra Ara F5 da jazida Morro Alto.	111
Fig. 7.2.7 - Curva de fluxo e curva de viscosidade da amostra Ara F1 da jazida Morro Alto.	112

Fig. 7.2.8 Curva de fluxo e curva de viscosidade da amostra Part B1 da mina Partezani.	113
Fig. 7.2.9 Curva de fluxo e curva de viscosidade da amostra Part B2 da mina Partezani.	114
Fig. 7.3.1 - Comparação dos difratogramas das amostras Cruz B3 e Cruz B4	117

LISTA DE TABELAS

Tab. 4.1 - Coordenadas das áreas de estudo.	22
Tab. 5.4.1 - Tabela de classificação dos argilominerais.	51
Tab. 5.5.1 - Ação de diferentes defloculantes.	70
Tab. 6.2.1 - Valores de densidade real de argilas da Formação Corumbataí.	81
Tab. 6.3.1 - Especificações de silicato de sódio.	82
Tab. 7.2.1 - Comparação de parâmetros reológicos obtidos nas curvas de fluxo e de viscosidade para amostras da mina Cruzeiro.	109
Tab. 7.2.2 - Análise das curvas de fluxo com modelo da lei das potências para amostras da mina Cruzeiro.	109
Tab. 7.2.3 - Comparação de parâmetros reológicos obtidos nas curvas de fluxo e de viscosidade para amostras da jazida Morro Alto.	112
Tab. 7.2.4 - Análise das curvas de fluxo com modelo da lei das potências para amostras da jazida Morro Alto.	112
Tab. 7.2.5 - Comparação de parâmetros reológicos obtidos nas curvas de fluxo e de viscosidade para amostras da mina Partezani.	115
Tab. 7.2.6 - Análise das curvas de fluxo com modelo da lei das potências para amostras da mina Partezani.	115
Tab. 7.3.1 Análise mineralógica por DRX da mina Cruzeiro.	116
Tab. 7.3.2 - Análise mineralógica por DRX da jazida Morro Alto.	118
Tab. 7.3.3 - Análise mineralógica por DRX da mina Partezani.	119
Tab. 7.4.1 - Comparação dos resíduos obtidos por moagem a seco em moinho de bolas para amostras da mina Cruzeiro.	121
Tab. 7.4.2 - Comparação de parâmetros obtidos na moagem via úmida para amostras da mina Cruzeiro.	121
Tab. 7.4.3 - Comparação dos resíduos obtidos por moagem a seco em moinho de bolas para amostras da jazida Morro Alto.	122
Tab. 7.4.4 - Comparação de parâmetros obtidos na moagem via úmido para amostras da jazida Morro Alto.	122

Tab. 7.4.5 - Comparação dos resíduos obtidos por moagem a seco em moinho de bolas para amostras da mina Partezani. 123

Tab. 7.4.6 - Comparação de parâmetros obtidos na moagem via úmido para amostras da mina Partezani. 123

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A = área

BIIb = grupo de absorção de água na faixa de 6% a 10%

dx = distância infinitesimal entre duas lâminas paralelas de fluido

dv = diferença de velocidade entre lâminas de fluido

dv/dx = gradiente de velocidade

$d\tau / d\gamma$ = viscosidade diferencial

E = intensidade do campo eletrostático

E_A = energia de atração

E_R = energia de repulsão

E_T = energia total de interação

F_t = força tangencial

GPS = sigla de sistema de posicionamento global

k = constante de correção dimensional do termo exponencial

n = índice de comportamento do fluido

p = índice de consistência do fluido

PA-Na = poliacrilato de sódio

PA-NH₄ = poliacrilato de amônia

R = resíduo

t = tempo

TPF = tripolifosfato de sódio

(T-O) = camada de argilomineral formada por uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica

(T-O-T) = camada de argilomineral formada por uma folha tetraédrica uma folha octaédrica e novamente uma folha tetraédrica

u = velocidade de migração

V_1 = velocidade da lâmina de fluido 1

V_2 = velocidade da lâmina de fluido 2

x = distância a partir da superfície da partícula

ψ = potencial elétrico

ψ_0 = potencial elétrico de superfície (potencial de Nerst)

ψ_d = potencial elétrico de Stern

ψ_ζ = potencial zeta

η = viscosidade

η_{ap} = viscosidade aparente

η_c = viscosidade de Casson

η_p = viscosidade plástica

τ = tensão de cisalhamento

τ_c = tensão de escoamento de Casson

τ_0 = tensão de escoamento

τ_y = tensão de escoamento de Herschel-Bulkley

ϵ_0 = permissividade no espaço livre

ϵ = permissividade no líquido

$\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento

SUMÁRIO

	Página
1 - INTRODUÇÃO.....	17
2 - JUSTIFICATIVAS.....	19
3 - OBJETIVOS.....	21
4 - LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	22
5 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O TEMA.....	24
5.1 - Características geológicas da Formação Corumbataí.....	24
5.2 - Panorama da Indústria de Revestimentos Cerâmicos.....	25
5.3 - Reologia.....	28
5.3.1 - Parâmetros Reológicos.....	28
5.3.2 - Comportamento Reológico das Suspensões.....	32
5.3.2.1 - Comportamentos Independentes do Tempo.....	35
5.3.2.2 - Comportamentos Dependentes do Tempo.....	37
5.3.2.3 - Limite de Escoamento ou Tensão de Escoamento.....	41
5.3.2.4 - A Influência da Dependência do Tempo na Cerâmica.....	45
5.4 - Mineralogia de Argilas.....	48
5.4.1 - Argilominerais de Camadas (1:1).....	52
5.4.2 - Argilominerais de Camadas (2:1).....	52
5.4.3 - Argilominerais de Camadas Mistas.....	57
5.4.4 - Argilominerais Fibrosos.....	57
5.4.5 - Mineralogia e Reologia das Argilas.....	58
5.5 - Propriedades Coloidais do Sistema Água+Argila.....	60
5.5.1 - Introdução.....	60
5.5.2 - Origem das Cargas nos Argilominerais.....	60
5.5.3 - Potencial Zeta.....	62
5.5.4 - A Interação entre as Partículas Coloidais.....	65
5.5.5 - Defloculação.....	68
6 - METODOLOGIA.....	72
6.1 - Etapas de Campo.....	72
6.1.1 - Coleta de Amostras.....	74

6.2 - Preparação das Amostras.....	74
6.2.1 - Quarteamento.....	74
6.2.2 - Preparação das Amostras por Moagem a Seco em Moinho de Martelos.....	75
6.2.3 - Preparação das Amostras por Moagem a Seco em Moinho de Bolas Planetário.....	77
6.2.4 - Preparação das Amostras por Moagem a Úmido.....	79
6.3 - Ensaios Reológicos.....	82
6.3.1 - Determinação das Curvas de Deflocação.....	82
6.3.2 - Determinação das Curvas Reológicas.....	85
6.4 - Determinação do Tempo de escoamento. Viscosímetro de Orifício (Copo Ford).....	86
6.5 - Determinação da Densidade da Suspensão com Picnômetro.....	88
6.6 - Determinação da Distribuição Granulométrica por Difração de Laser.....	89
7 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	90
7.1 - Análise das Curvas de Deflocação.....	90
7.1.1 - Mina Cruzeiro.....	91
7.1.2 - Jazida Morro Alto.....	96
7.1.3 - Mina Partezani.....	99
7.2 - Análise das Curvas de Reologia.....	102
7.2.1 - Mina Cruzeiro.....	103
7.2.2 - Jazida Morro Alto.....	110
7.2.3 - Mina Partezani.....	113
7.3 - Análise Mineralógica por Difração de Raios X.....	116
7.3.1 - Mina Cruzeiro.....	116
7.3.2 - Jazida Morro Alto.....	118
7.3.3 - Mina Partezani.....	119
7.4 - Análise da Distribuição do Tamanho de Partículas.....	120
7.4.1 - Mina Cruzeiro.....	120
7.4.2 - Jazida Morro Alto.....	121
7.4.3 - Mina Partezani.....	122
8 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	124
9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	128

10 - APÊNDICES.....	134
10.1 - Apêndice A - Tabelas de Defloculação.....	134
10.2 - Apêndice B - Curvas Reológicas (Curvas de Fluxo e Curvas de	
Viscosidade).....	141
10.3 - Apêndice C – Difractogramas de Raios X.....	160
10.4 - Apêndice D – Curvas de Distribuição Granulométrica.....	166

1 - INTRODUÇÃO

Durante os últimos 15 anos, as indústrias fabricantes de revestimentos cerâmicos do Pólo de Santa Gertrudes, passaram por uma modernização dos equipamentos de suas linhas de produção, obtendo um grande aumento de produtividade e uma melhoria razoável na qualidade de seus produtos, os quais poderiam ter alcançado níveis de qualidade ainda maiores se tivessem sido direcionados investimentos também para o setor de preparação de massa.

Os revestimentos cerâmicos fabricados nesta região são, na maioria, classificados no grupo B11b das Normas Técnicas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), e são conhecidos atualmente como semi-grês de base vermelha, preparados pelo sistema de moagem via seca, cuja imagem no mercado está relacionada a produtos de baixo valor agregado.

Com os sucessivos aumentos da capacidade produtiva, a competição entre as indústrias do Pólo se tornou mais acirrada, surgindo a necessidade de reduzir perdas, melhorar a imagem do produto quanto às suas características técnicas, criar novas tipologias e formatos e de exportar parte da produção.

Devido também a este crescimento, começaram a surgir problemas relacionados ao meio ambiente, com impacto direto na extração das argilas, nos métodos de manuseio, nos meios de transportes e, conseqüentemente, na preparação de massa.

Os principais métodos de preparação de massa são: moagem via seca tradicional, moagem via seca com granulação e moagem via úmida, e a escolha do

processo deve ser dotada de considerações tecnológicas, econômicas, das propriedades dos materiais, do mercado consumidor e outras situações contingentes, em particular a disponibilidade de matérias-primas.

Parâmetros econômicos habitualmente utilizados na escolha do processo de preparação de massa são: tipo de produto que se quer produzir, preço que o produto alcançará no mercado, incidência do custo de preparação de massa no produto acabado e custo de instalação.

A comparação tecnológica entre os sistemas de moagem pode ser feita sobre os seguintes aspectos:

- Qualidade da massa,
- Consumo (energético e de matéria-prima),
- Contaminação (do produto, do ambiente de trabalho e do ambiente externo).

Todos estes aspectos estão intrinsecamente ligados às características das matérias-primas utilizadas para a fabricação dos revestimentos cerâmicos, sendo necessário o conhecimento das composições químicas, mineralógicas e morfológicas das argilas e de seus comportamentos reológicos.

Portanto, é de fundamental importância o estudo destes parâmetros físicos e químicos das matérias-primas utilizadas nas formulações de massas cerâmicas, que são a base para o desenvolvimento tecnológico dos métodos de moagem e obtenção de grânulos.

Neste sentido, este trabalho buscou avaliar as características e a viabilidade técnica da moagem via úmida de algumas argilas da Formação Corumbataí.

2 - JUSTIFICATIVAS

A busca por um sistema de moagem e granulação mais eficaz tem como objetivo melhorar a razão custo/benefício na fabricação de revestimentos cerâmicos, de forma a afetar diretamente a qualidade do produto acabado em relação às suas características técnicas e permitir a fabricação de tipologias de produtos mais complexas, reduzir perdas durante o processo de fabricação e perdas de produtos acabados (desclassificação por qualidade), além de diminuir os riscos ambientais, como a geração de poeira e recuperação de resíduos industriais.

Atualmente as empresas do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes utilizam o processo de moagem via seca das argilas da Formação Corumbataí.

Este tipo de processo de moagem possui alguns limites tecnológicos:

- a matéria-prima usada tem que ser seca (de 3% a 4% de umidade) nos pátios de secagem, ao sol,
- o número de componentes é limitado, sendo que a massa é formada por 2 ou no máximo 3 argilas, similares entre si, freqüentemente oriundas da mesma mina,
- o teor de impurezas e contaminantes deve ser baixo,
- há uma dificuldade de se moer duas ou mais matérias-primas com características físicas de dureza e fragilidade diferentes e atingir uma distribuição granulométrica adequada, assim como realizar uma mistura eficiente,

- existe grande dificuldade de conferir ao pó características morfológicas adequadas para uma eficiente operação de prensagem.

Em geral, a finalidade da moagem é a redução do tamanho das partículas e aumento da superfície específica para se obter reações físico-químicas mais completas em um tempo menor de queima e possibilitar os processos de conformação.

Vários fatores e propriedades influenciam a eficiência da moagem:

- dimensões lineares das partículas a serem moídas,
- dimensões da superfície externa das partículas,
- dureza, neste caso o parâmetro resistência à compressão é importante na moagem a seco e resistência ao choque e à abrasão, importantes na moagem a seco e a úmido,
- estrutura do material,
- peso específico,
- umidade e higroscopicidade,
- tendência à aglomeração ou floculação.

A moagem via úmida é um processo que apesar de possuir um custo mais elevado em relação ao sistema a seco, permite a obtenção de massa com características melhores em todos os aspectos, diminui os riscos ambientais por contaminação de poeira e permite uma recuperação mais adequada dos resíduos industriais. Seu principal limite é que as argilas utilizadas neste processo devem possuir propriedades reológicas adequadas para a preparação da barbotina, que é a suspensão concentrada de partículas sólidas em água, obtida durante o processo de moagem.

3 - OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é o estudo do comportamento reológico de barbotinas obtidas com argilas da Formação Corumbataí, fornecendo as bases para avaliar, se as características de defloculação permitem sua utilização no processo de moagem via úmida.

4 - LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

As minas e jazidas escolhidas para este trabalho estão distribuídas nos municípios de Limeira (Mina Cruzeiro), Araras (Jazida Morro Alto) e Rio Claro (Mina Partezani), as quais se encontram na região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.

Esta região é servida pelas Rodovias Anhangüera no trecho Limeira-Araras, pela Rodovia Washington Luis, no trecho Limeira-Rio Claro e pela Rodovia Fausto Santomauro, no trecho Rio Claro-Piracicaba.

A área de estudo localiza-se na porção centro-sudeste do Estado de São Paulo, situando-se entre as coordenadas 47°20' e 47°40' N/S e de 22°16' e 22°38' das folhas topográficas de Rio Claro (SF-23-M-I-4), Araras (SF-23-M-II-3) e Limeira (SF-23-M-IV-1).

Nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3 podem ser vistos os mapas de localização das áreas de amostragem, assim como, o detalhamento da localização dos estratos estudados.

As coordenadas das áreas estudadas são:

Tab. 4.1 - Coordenadas das áreas de estudo.

Áreas→	Cruzeiro	Morro Alto	Partezani
Coordenadas↓			
Coordenada E-W	0248.489	0250.538	0235.645
Coordenada N-S	7505.098	7531.375	7507.294
Altitude (m)	694	759	605



Fig. 4.1 - Localização da mina Cruzeiro em Limeira com detalhamento do local de amostragem.



Fig. 4.2 - Localização da jazida Morro Alto em Araras com detalhamento do local de amostragem.



Fig.4.3 - Localização da mina Partezani em Rio Claro com detalhamento do local de amostragem.

5 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O TEMA

5.1 - Características Geológicas da Formação Corumbataí

A Formação Corumbataí na região estudada é uma fonte importante de matéria-prima para a indústria cerâmica que, segundo Landim (1970), está constituída por rochas sedimentares essencialmente argilosas de coloração arroxeada ou avermelhada, com intercalações de lentes de arenito muito fino, aflorantes no vale do Rio Corumbataí. A espessura da Formação Corumbataí, junto a sua faixa aflorante em território paulista, é da ordem de 130m, adelgaçando para norte até se anular próximo ao limite com Minas Gerais e não ultrapassando 60 metros nas proximidades das cidades de Leme, Pirassununga e Limeira.

Ramos e Formoso (1975) estudaram 15 amostras em 4 poços identificando uma sequência de argilominerais que compreende montmorillonita, predominante na maioria das amostras em que foi identificada e localizada na parte superior, seguida de illita, sempre presente, clorita é subordinada e rara. Estudos atuais mais detalhados da mineralogia da Formação Corumbataí na região do pólo cerâmico (ZANARDO et al., 2006; TORRES-MORENO et al., 2006) indicam que a illita é o argilomineral predominante, ao qual podem estar associados a clorita e suas variações estruturais na porção basal e montmorillonita na superior, podendo ocorrer também estratificados regulares como montmorillonita-vermiculita na porção

superior. Outros componentes também são encontrados, principalmente nas fraturas e nas partes alteradas por processos hidrotermais.

Com relação ao comportamento reológico destas argilas, Coutinho Júnior (2005) concluiu que a predominância da illita contribuiu na defloculação, facilitando a obtenção de barbotinas cerâmicas. O efeito negativo de outros componentes existentes em níveis superiores de outras minas analisadas foi verificado por Roveri (2005), em função do aparecimento de material expansivo, material amorfo (alumina, sílica e hidróxidos de ferro) e o desequilíbrio elétrico das illitas, por estarem em estado de alteração para minerais do grupo da montmorillonita ou da caulinita.

Embora os estudos sobre o ambiente deposicional da Formação Corumbataí seja controverso, Zanardo (2003) e Zanardo et al. (2004) com base em estudos petrográficos na região de Rio Claro sugerem a hipótese de que a deposição ocorreu em ambiente marinho de águas rasas, com exposição subaérea em decorrência de marés, em condições climáticas de grande aridez, que teriam levado à deposição de sais, tendo como palco uma extensa plataforma rasa. Estes autores colocam ainda que a diagênese, em especial o processo de albitização, é de grande importância nas propriedades cerâmicas dessa formação.

5.2 - Panorama da Indústria de Revestimentos Cerâmicos

O setor de revestimentos cerâmicos do Brasil é constituído por 94 empresas com 117 plantas industriais, localizadas principalmente no estado de São Paulo e nas regiões sul e nordeste do Brasil. Este segmento produtivo gera mais de 25 mil postos de trabalho diretos e aproximadamente 250 mil indiretos, em sua cadeia produtiva.

Os fabricantes brasileiros estão atualizados com a melhor tecnologia disponível no mundo, gerada principalmente pela Itália, e a quase totalidade de sua produção, em conformidade com as normas internacionais de qualidade.

Uma característica da produção brasileira, é a utilização de dois processos produtivos distintos: a Via Seca e a Via Úmida, sendo que o processo Via Seca predomina na região de Santa Gertrudes.

A indústria brasileira possui uma capacidade instalada de 672 milhões de m², devendo chegar a 706 milhões de m² em 2007, possui o segundo maior mercado consumidor e é o quarto maior produtor e exportador mundial.

O mercado mundial de revestimentos cerâmicos segue sua tendência de crescimento, sendo a China a líder em produção e consumo. O Brasil, com sua produção crescente tende, nos próximos anos, a superar a Itália e Espanha, tornando-se o segundo maior produtor mundial.

No comércio internacional, a China continua seu processo de expansão das exportações e os EUA seguem como maior mercado importador, do qual o Brasil se constitui no 2º principal fornecedor, com 15% das compras externas norte-americanas.

Como pode ser verificado nas figuras (fig. 5.2.1, fig. 5.2.2, fig. 5.2.3), o aumento da produção brasileira de revestimentos cerâmicos cresce continuamente ao decorrer dos anos, enquanto que o consumo no mercado interno está tendendo a uma estabilização desde 2002, ocasionando um excesso de oferta, fato que pode estar sendo parcialmente resolvido através do aumento das exportações. Também nota-se um aumento da produção de porcelanatos, materiais considerados de maior valor agregado, embora este tipo de produto seja destinado a uma faixa de mercado menor, que seria a população mais rica.

Outro fator importante, é que os produtos chineses, principalmente os de maior valor agregado, estiveram disponíveis para venda no mercado interno brasileiro a partir de 2006 e pode ocorrer um aumento das exportações.

Portanto, verifica-se a necessidade de uma adequação da produção de revestimentos cerâmicos brasileiros em função das mudanças do mercado interno e externo. Esta adequação pode ser tanto em relação à tipologia dos produtos, quanto ao processo de produção.

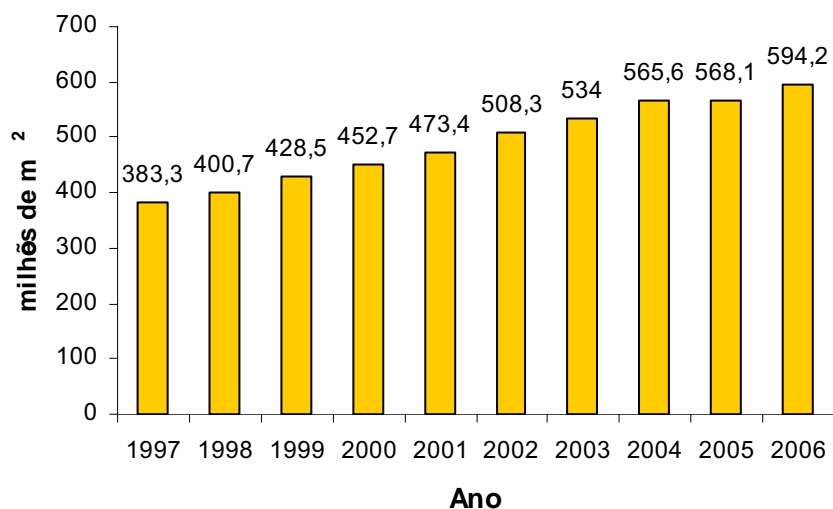


Figura 5.2.1 - Produção brasileira de revestimentos cerâmicos (ANFACER, 2007).

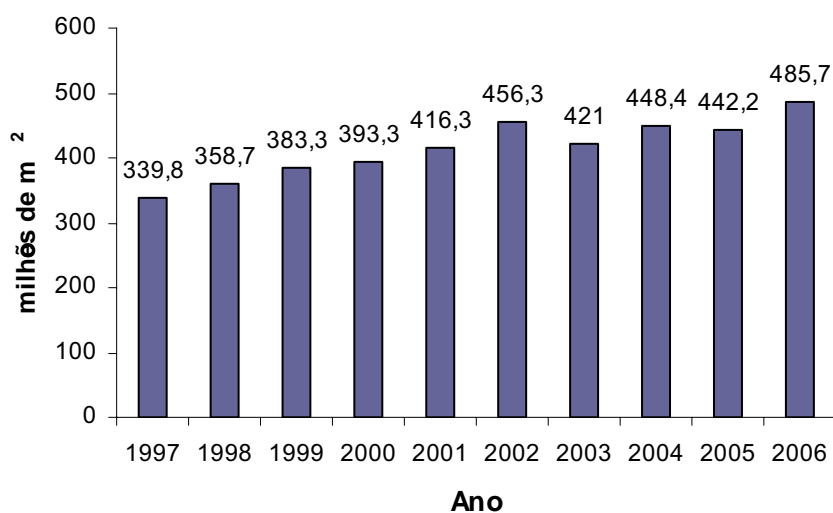


Figura 5.2.2 - Vendas de revestimentos cerâmicos no mercado interno (ANFACER, 2007).

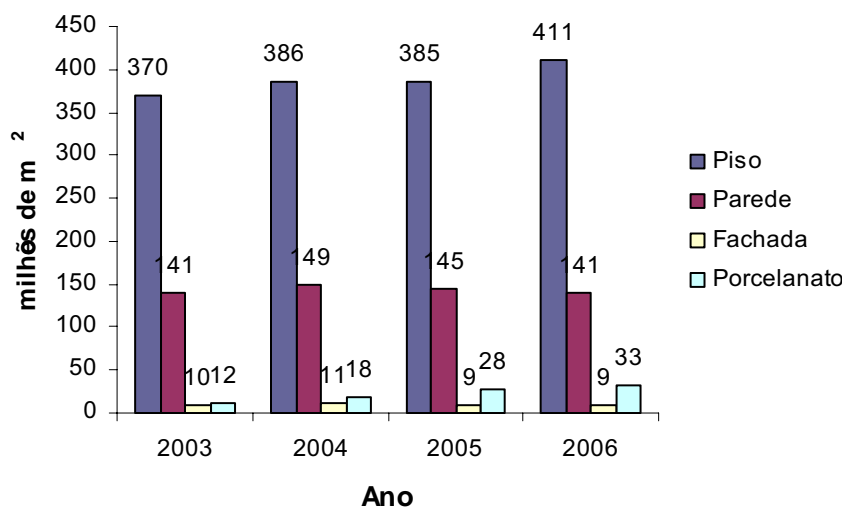


Figura 5.2.3 - Tipos de produtos (ANFACER, 2007).

5.3 - Reologia

5.3.1 - Parâmetros Reológicos

O termo reologia do grego “rheos” fluir e “logos” estudo, significa o estudo do fluxo e da deformação dos materiais quando submetidos a uma determinada tensão ou solitação externa, conforme Pandolfelli et al. (2000). Em termos gerais, a reologia aborda o comportamento de fluidos homogêneos, dentre os quais se destacam os líquidos, emulsões e suspensões de partículas.

No caso da reologia das barbotinas ou suspensões argilosas, é evidente que esta problemática é de grande interesse no campo cerâmico, porque aplica-se em fases muito importantes do ciclo produtivo.

O termo viscosidade é usado na linguagem comum através da associação de algo que possui maior ou menor dificuldade para fluir.

De maneira figurativa, Ravaglioli et al. (1989) descrevem que o valor da viscosidade, cria uma idéia da força necessária para fazer com que um fluido obtenha uma determinada velocidade. Um primeiro ponto que deve ficar claro é o entendimento de velocidade, que não é o mesmo de um carro em movimento, ou de uma gota caindo em relação à parede de um copo, a qual é definida pela razão espaço/tempo.

Um fluido que se move dentro de um tubo, apresenta uma condição diferente, uma vez que a parte do fluido que está em contato com a parede se desloca mais lentamente do que aquela que se encontra no centro do tubo. A velocidade absoluta de uma molécula do fluido próxima à parede é diferente daquela no centro do tubo, sendo máxima no centro e mínima contra a parede.

Esta variação de velocidade, se deve ao fato de que cada molécula não é livre para se mover, mas sofre interferência de outras moléculas do fluido por causa do atrito interno. Quanto mais largo for o tubo, mais fácil será o escoamento, pois as partículas da zona central percebem menos o atrito do que aquelas próximas à parede. Paralelamente às considerações do diâmetro do tubo, se o atrito interno entre as moléculas for menor, a velocidade do fluido na zona central será mais alta.

Os fluidos, quando submetidos a qualquer tensão externa, se deformam continuamente até encontrarem uma barreira física que impeça o escoamento, isto se deve, à ausência de ligações primárias. Em virtude disso, a caracterização reológica dos fluidos envolve a determinação, não da deformação absoluta, mas da taxa de deformação do material com o tempo ($\dot{\gamma}$) (PANDOLFELLI et al., 2000).

Em relação ao exemplo do tubo, considerando-se constante o diâmetro e o atrito interno do fluido, é intuitivo que, aumentando-se a pressão, aumenta-se o gradiente de velocidade, isto é, o fluido escoar mais rápido.

O conceito de pressão, todavia, não é adequado para descrever a força que o fluido é submetido, pois não é, necessariamente, ligada ao escoamento. Se o sistema é fechado, não haverá nenhum escoamento do fluido, independente do nível de pressão aplicada. Isto ocorre porque a pressão é uma relação entre uma força e uma superfície ortogonal a esta e não gera nenhum movimento.

Por exemplo, para se mover um bloco é necessário aplicar uma força paralela ao pavimento. Após um certo ponto, superado um esforço inicial, o bloco começará a se mover. A necessidade de aplicação deste esforço inicial é devido ao fato de poder vencer as forças coesivas que existem entre os dois objetos em contato, quando estes estão parados, tal força é definida como atrito estático.

Para que um corpo, submetido à pressão devido ao próprio peso, entre em movimento, é necessário aplicar uma força de tração que é proporcional à velocidade e ao grau de rugosidade da superfície. Esta força a ser aplicada, em analogia ao atrito estático, serve para vencer as forças geradas pelo atrito dinâmico (geralmente menor que o estático).

No caso de um fluido em movimento não há atrito entre duas superfícies submetidas a uma força ortogonal, mas um atrito interno, por isto, a única grandeza que interessa para estudar o escoamento do fluido é a força aplicada tangencialmente pela unidade de superfície.

Deve-se a Isaac Newton o primeiro modelamento que possibilitou correlacionar a taxa de deformação de um fluido com a tensão externa ao qual este é submetido.

Para investigar a relação entre a tensão (τ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) dos fluidos, Newton sugeriu um modelo composto por duas lâminas paralelas de fluido de área igual "A", separadas por uma distância infinitesimal "dx", e movidas na mesma direção com velocidades distintas " V_1 " e " V_2 ", conforme indicado

esquemáticamente na figura abaixo (5.3.1). Neste modelo, a diferença de velocidade entre as lâminas ($dv = V_2 - V_1$) é mantida através da aplicação de uma força externa (F) a uma das lâminas do fluido. Em virtude dessa diferença de velocidade (dv), o volume de fluido contido entre as lâminas é submetido a uma solitação de cisalhamento simples, onde a taxa de deformação equivale ao gradiente de velocidade ao longo da distância “ dx ” e é conhecida como taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma} = dv/dx$).

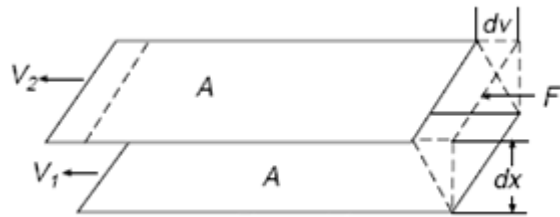


Figura 5.3.1 - Modelo de placas para fluidos newtonianos (BROOKFIELD, 2006).

Utilizando este modelo, Newton verificou que há uma relação direta de proporcionalidade, para diversos fluidos, entre a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e a tensão externa aplicada sobre uma das lâminas (denominada tensão de cisalhamento, τ). A constante de proporcionalidade entre estas duas variáveis é conhecida como a viscosidade do fluido (η), conforme descrito pela equação 5.3.1:

$$\tau = \frac{F_t}{A} = \eta \frac{dv}{dx} = \eta \dot{\gamma} \quad (5.3.1)$$

A viscosidade pode ser considerada a principal propriedade reológica de um fluido, pois indica sua facilidade de escoar continuamente sob a ação de uma tensão de cisalhamento externa. De acordo com a equação (5.3.1), quanto menor a viscosidade de um fluido, menor é a tensão necessária para submetê-lo em movimento a uma determinada taxa de cisalhamento constante. Do ponto de vista físico, a viscosidade é um indicativo da coesão entre as moléculas que constituem as lâminas adjacentes do fluido (PANDOLFELLI et al., 2000).

Segundo, Brookfield Engineering Labs (2006), o termo viscosidade pode ser definido como, “o atrito interno de um fluido, causado pela atração molecular, o qual provoca uma resistência ao escoamento”.

Todos os fluidos que obedecem à equação estabelecida por Newton (5.3.1) são denominados fluidos newtonianos.

A grandeza física definida para a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) é o $[s^{-1}]$ e é referida como segundo recíproco.

A grandeza tensão de cisalhamento é indicada pela letra grega τ (tau) e tem a dimensão de pressão, N/m^2 (Pa) = 10 Dyna/cm².

$$\tau = \frac{F_t}{A} \rightarrow \frac{[LMT^{-2}]}{[L^2]} = [L^{-1}MT^{-2}] \quad (5.3.2)$$

τ = tensão de cisalhamento
 F_t = força tangencial
 A = área da superfície
 $[L]$ = distância
 $[M]$ = massa
 $[T]$ = tempo

Ela possui a mesma unidade de medida de pressão, porém é uma força aplicada tangencialmente à superfície.

Referindo-se às grandezas definidas, pode-se dizer que aplicando uma força em uma certa zona de uma massa fluida para mantê-la em movimento, esta responde causando dentro de si uma força de cisalhamento, movendo-se portanto, com uma velocidade diferente entre as diversas regiões.

A viscosidade já definida acima pode ser vista como a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. Esta grandeza é indicada com a letra grega η (eta) e tem a dimensão de pressão vezes tempo, $Ns/m^2 = Pa.s = 10$ Poises.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \rightarrow \frac{[L^{-1}MT^{-2}]}{[T^{-1}]} = [L^{-1}MT^{-1}] \quad (5.3.3)$$

A unidade de medida $[Pa.s]$ é muito grande para a maioria das aplicações práticas, por isto, prefere-se usar um submúltiplo:

miliPascal vezes segundo $[mPa.s]$ = centiPoise $[cP]$

Para dar uma idéia da escala de variação no campo cerâmico, podemos dizer que a viscosidade passa da ordem de poucos centiPoises, para esmaltes aplicados a disco ou aerógrafos, até centenas de centiPoises para aqueles aplicados a véu, ou para as barbotinas de atomização. Os gradientes de velocidades aos quais são submetidos as suspensões cerâmicas, passam de dezenas de segundos recíprocos nos tanques com agitadores lentos até centenas de segundos recíprocos nas bombas (RAVAGLIOLI et al., 1989).

5.3.2 - Comportamento Reológico das Suspensões

Pandolfelli et al. (2000) comentam que, de um modo geral, suspensões são misturas do tipo sólido/líquido formadas por um conjunto de partículas distribuídas de forma relativamente uniforme através do meio líquido, sem que haja dissolução significativa do material particulado em função do tempo.

Existem vários fatores que afetam a viscosidade da suspensão, que podem ter uma maior ou menor influência, dependendo da concentração de sólidos e da adição de defloculantes:

- (a) Concentração volumétrica de sólidos;
- (b) Características do meio líquido (viscosidade, densidade etc.);
- (c) Temperatura;
- (d) Características físicas das partículas (distribuição granulométrica, densidade, formato, área superficial, rugosidade superficial etc.);
- (e) Tipo de interação entre as partículas (repulsão, atração).
- (f) Concentração de moléculas de dispersante no meio líquido;
- (g) Peso molecular e conformação espacial da molécula de dispersante;
- (h) Espessura da camada de moléculas de dispersante adsorvidas em torno das partículas.

Todas essas variáveis podem influenciar a relação entre a tensão e taxa de cisalhamento ($\tau = f(\dot{\gamma})$) de suspensões concentradas, desviando o seu comportamento daquele previsto por Newton através da equação (5.3.1). Assim,

novas equações de estado reológico são necessárias para descrever o comportamento desses tipos de suspensões.

Os tipos de comportamento reológico de suspensões concentradas são usualmente classificados entre (a) os que dependem da taxa (ou tensão) de cisalhamento e (b) os que dependem do tempo de cisalhamento ou de repouso.

Embora uma variação da taxa de cisalhamento pode não ser preocupante, uma vez definida a viscosidade, é importante poder prever seu comportamento seja qual for o regime de escoamento.

Apenas em alguns casos, onde o comportamento do fluido é ideal ou newtoniano, a viscosidade permanece constante para qualquer valor de taxa de cisalhamento, por isto, o comportamento do fluido pode ser completamente descrito pelo valor da viscosidade, dependendo somente da temperatura.

Colocando-se em gráfico os valores de τ (tensão de cisalhamento) medido ao variar $\dot{\gamma}$ (taxa de cisalhamento) de um fluido newtoniano, obtém-se uma reta, (fig. 5.3.2.a curva 1).

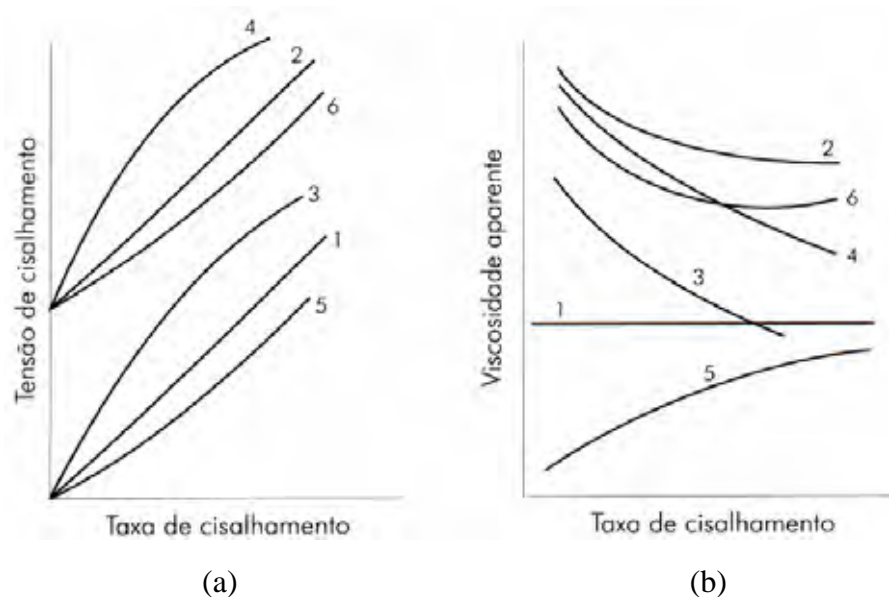


Fig. 5.3.2 - Comportamento básico de fluidos:(1) newtoniano, (2) de Bingham, (3) pseudoplástico, (4) pseudoplástico com tensão de escoamento, (5) dilatante, (6) dilatante com tensão de escoamento (PANDOLFELLI et al., 2000).

Estes tipos de representações dos comportamentos reológicos são extremamente úteis e são chamados de reogramas. O gráfico da fig.5.3.2 (a) é conhecido, mais especificamente, de curva de fluxo e o da fig. 5.3.2 (b) como curva de viscosidade, são indicados para o caso de suspensões concentradas que

apresentam comportamento reológico dependente da taxa de cisalhamento (SCHRAMM, 2006; RAVAGLIOLI, 1989).

A viscosidade é a relação entre as duas grandezas, ou seja, é o coeficiente angular da reta. Quanto maior a inclinação da reta mais alta é a viscosidade.

Se um fluido tiver um comportamento newtoniano, é fácil prever seu comportamento, irá escoar com velocidade decrescente ao diminuir a tensão de cisalhamento e terminará de escoar somente quando a tensão de cisalhamento for anulada. Por exemplo, se for derrubado óleo no chão este irá escoar mais ou menos lento segundo sua viscosidade, mas continuará até que a tensão de cisalhamento produzida pela pressão hidrostática devida ao nível do líquido seja contrabalanceada pela tensão superficial.

Como se pode observar na figura 5.3.2 (a), os fluidos não-newtonianos não apresentam uma relação linear entre a tensão e a taxa de cisalhamento, portanto não se aplica mais a definição clássica de viscosidade proposta por Newton, uma vez que não há uma constante de proporcionalidade entre τ e $\dot{\gamma}$. Neste caso, a viscosidade deixa de ser uma característica intrínseca do fluido e passa a depender da taxa de cisalhamento e dos diversos fatores já mencionados, natureza físico-química das substâncias, temperatura, pressão, tempo e campo elétrico.

Em decorrência disso, outras expressões matemáticas são utilizadas para descrever a viscosidade de fluidos não-newtonianos, as mais utilizadas são a razão simples ($\tau / \dot{\gamma}$), denominada de viscosidade aparente (η_{ap}), e a derivada da curva entre τ e $\dot{\gamma}$, $d\tau / d\dot{\gamma}$, normalmente conhecida como “viscosidade diferencial”.

Também, os parâmetros experimentais dos modelos de viscosímetros, como, modelo do *spindle* (haste de medida) e a velocidade, vão ter um efeito na medida de viscosidade de um fluido não-newtoniano. Assim, esta viscosidade medida é chamada de viscosidade aparente do fluido e pode ser mencionada somente quando são descritos os parâmetros experimentais utilizados.

5.3.2.1 - Comportamentos Independentes do Tempo

Os fluidos em geral podem apresentar, além do newtoniano, os seguintes comportamentos básicos independentes do tempo:

- (a) Pseudoplástico (fig. 5.3.2, curva 3)
- (b) Dilatante (fig. 5.3.2, curva 5)

Algumas variações destes comportamentos podem dar origem a outros três tipos de comportamentos, que apresentam as mesmas características dos já mencionados, com a particularidade de exigirem a aplicação de uma tensão mínima de cisalhamento para o início do escoamento, conforme a fig. 5.3.2, curva 2, 4 e 6.

Pseudoplasticidade

O comportamento pseudoplástico é verificado quando a viscosidade aparente ($\tau / \dot{\gamma}$) do fluido diminui com o aumento da taxa e/ou da tensão de cisalhamento, conforme figura 5.3.3.

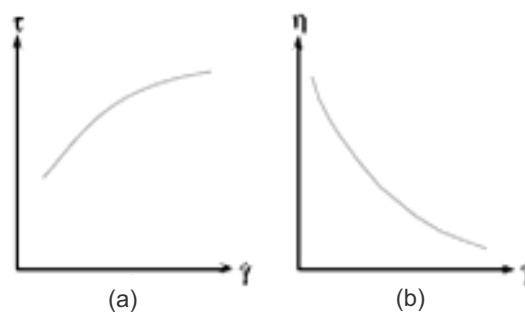


Fig.5.3.3 - Curva de fluxo (a) e curva de viscosidade (b) de um fluido pseudoplástico.

Este tipo de comportamento pode ser causado por diversos fatores, dentre os quais as características físicas das partículas, como sua área superficial, formato e dimensões; o tipo de interação entre as partículas (atração ou repulsão); e a concentração, peso molecular e conformação de moléculas de dispersante presentes no meio líquido.

O tipo de interação entre as partículas é, na maioria das vezes, o principal fator responsável pelo aparecimento da pseudoplasticidade em suspensões relativamente concentradas (> 5% - volume) (PANDOLFELLI et al., 2000).

Suspensões contendo partículas de elevada área superficial são mais susceptíveis aos fenômenos de superfície, que podem ocasionar aglomeração entre as partículas (VAN VLACK, 1973).

A presença de aglomerados relativamente fracos na suspensão, originados pela atuação de forças de interação atrativas entre as partículas, pode ser considerada a principal causa do fenômeno de pseudoplasticidade. Os aglomerados são estruturas porosas formadas pela união de diversas partículas primárias que absorvem parte da água originalmente destinada para a separação das partículas, elevando o número de colisões entre elas e, com isso, a viscosidade da suspensão. Com a aplicação de taxas de cisalhamento à suspensão, esses aglomerados se rompem gradativamente, liberando a água aprisionada em seu interior, que passa a contribuir para o afastamento entre as partículas. Como resultado, há um decaimento da viscosidade aparente da suspensão em função da taxa de cisalhamento (PANDOLFELLI et al., 2000).

As interações atrativas responsáveis pelo aparecimento dos aglomerados, são normalmente decorrentes da atuação de forças de van der Waals entre as partículas.

A equação de estado reológico mais utilizada para descrever o comportamento pseudoplástico das suspensões é dada pela seguinte lei de potências:

$$\tau = k (\dot{\gamma})^n, \quad (5.3.4)$$

Onde k é uma constante (*consistency index*) e n (*flow index*) é um índice de comportamento do fluido que, para o caso de suspensões pseudoplásticas, é menor que 1.

Dilatância

O comportamento dilatante é caracterizado por um aumento da viscosidade aparente do fluido à medida que se eleva a taxa e/ou a tensão de cisalhamento aplicada, conforme figura (5.3.4) abaixo.

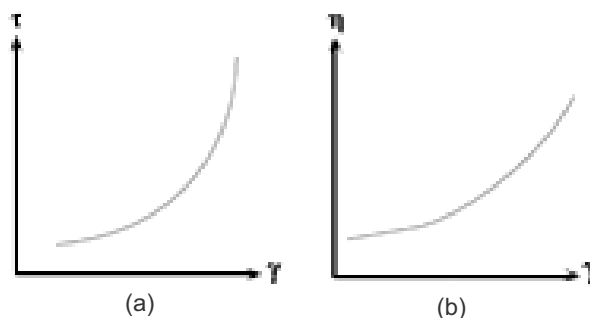


Fig.5.3.4 - Curva de fluxo (a) e curva de viscosidade (b) de um fluido dilatante.

Este comportamento é característico de suspensões altamente concentradas, onde as partículas encontram-se muito bem empacotadas e bastante próximas entre si. Embora o fluxo de líquido entre as partículas seja relativamente fácil a baixas taxas de cisalhamento, torna-se cada vez mais difícil em condições de cisalhamento mais intensas, o que resulta em um aumento da viscosidade da suspensão em função da taxa de cisalhamento.

Desta forma, todos os fatores que contribuem para a redução da distância média de separação entre as partículas e dificultam a movimentação relativa entre elas favorecem o aparecimento do comportamento dilatante na suspensão.

Diversos fatores podem contribuir para o aparecimento da dilatância, como, a presença de partículas com elevada rugosidade superficial e formato assimétrico, existência de pronunciadas forças de repulsão entre elas, distribuição granulométrica bastante estreita e o aumento da concentração efetiva de sólidos da suspensão.

O comportamento dilatante das suspensões pode ser descrito através da lei das potências apresentada na equação (5.3.4). Neste caso, o índice de comportamento do fluido, n , é superior a 1.

5.3.2.2 - Comportamentos Dependentes do Tempo

Alguns fluidos apresentam uma mudança na viscosidade com o tempo sob condições constantes de taxa de cisalhamento. Há dois tipos de comportamento reológicos dependentes do tempo, um denominado tixotropia e outro reopexia.

Tixotropia

O termo tixotropia, do grego *thixis*, significa (*touch*) mexer e *tropein* (*change*) mudança (VAN OLPHEN, 1963).

O fenômeno de tixotropia consiste na redução da viscosidade aparente em função do tempo em suspensões submetidas a uma taxa (ou tensão) de cisalhamento constante. Este comportamento é freqüentemente observado em suspensões contendo aglomerados fracos de partículas, como aqueles responsáveis pelo aparecimento da pseudoplasticidade.

A tixotropia se manifesta em suspensões onde o processo de formação e destruição dos aglomerados fracos é relativamente lento, o que o torna dependente não só da condição de cisalhamento como também do tempo, a uma determinada taxa de solitação fixa. O comportamento tixotrópico tem origem quando tais suspensões são mantidas a baixas taxas de cisalhamento por um longo período e, em seguida, são submetidas a taxas superiores em um intervalo relativamente curto de tempo. A aplicação de uma taxa de cisalhamento fixa superior favorece a destruição dos aglomerados e a redução da viscosidade aparente da suspensão. No entanto, esse processo não ocorre de forma instantânea e requer um certo intervalo de tempo para se proceder, o que resulta no aparecimento do comportamento tixotrópico da suspensão.

A orientação preferencial de partículas na suspensão em função da taxa de cisalhamento é um processo que também depende do tempo e pode originar o comportamento tixotrópico, da mesma forma que os aglomerados fracos da suspensão.

Vale ressaltar que os comportamentos dependentes do tempo são fortemente influenciados pela “história de cisalhamento” da suspensão, que consiste na seqüência e duração das taxas aplicadas anteriormente à avaliação reológica (VAN OLPHEN, 1963).

Santos (1975), apresenta uma definição de tixotropia como sendo uma transformação sol-gel isotérmica e reversível, a suspensão torna-se menos viscosa pela agitação e mais espessa (gelífica) pelo repouso. No caso de argilas, a tendência à tixotropia é função do potencial zeta (que é um parâmetro que permite quantificar a força de repulsão entre as partículas, mais detalhes na pág. 63), da concentração e anisometria das partículas constituintes. Partículas de cargas

opostas às dos argilominerais e que possam formar pontes de ligação entre elas, como os óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro, aumentam a tendência à maior tixotropia de barbotinas.

Van Olphen (1963) explica que a diminuição da viscosidade da suspensão tixotrópica de argila, indica que o cisalhamento causou uma ruptura nas ligações das partículas dentro da estrutura rígida formada antes da agitação.

Como será visto a seguir, o fenômeno de reopexia é, na maior parte das vezes, ocasionado pelos mesmos mecanismos que causam a tixotropia, diferindo apenas quanto à história de cisalhamento da suspensão (PANDOLFELLI et al., 2000).

Reopexia

A reopexia é um fenômeno reológico caracterizado pelo aumento da viscosidade aparente em função do tempo em suspensões submetidas a uma taxa (ou tensão) de cisalhamento constante.

Conforme mencionado, a reopexia pode ser, muitas vezes, considerada um fenômeno inverso da tixotropia e, por isso, é normalmente observada em suspensões contendo aglomerados fracos ou partículas assimétricas. Os dois comportamentos se distinguem com relação à história de cisalhamento da suspensão.

No caso da reopexia, o fenômeno ocorre quando suspensões contendo aglomerados fracos, por exemplo, são primeiramente mantidas em intenso cisalhamento por um longo intervalo e, em seguida, submetidas a baixas taxas em um período relativamente curto de tempo. Neste caso, ao contrário da tixotropia, uma parcela das partículas da suspensão, submetida a baixa taxa de cisalhamento, se une gradativamente para a formação de novos aglomerados, que aumentam a viscosidade aparente da suspensão em função do tempo. Dada a semelhança entre os dois comportamentos, fenômenos de reopexia como esse, em alguns casos, são denominados de “tixotropia negativa”.

O comportamento reopéxico também pode se originar em suspensões contendo partículas cujas forças de atração entre si se acentuam com o tempo, aumentando a probabilidade de formação de aglomerados. Embora não se enquadre na definição mais usual de suspensão, este é o caso de suspensões

contendo partículas que se dissolvem no meio líquido em função do tempo, originando uma elevada concentração de íons em solução. O aumento da concentração de tais íons no meio líquido atenua as forças de repulsão de origem eletrostática entre as partículas, favorecendo a atração mútua entre elas e a aglomeração da suspensão. Este é o caso de suspensões aquosas contendo partículas, onde íons de Ca^{2+} , Al^{3+} e Si^{4+} são normalmente os responsáveis pelo aumento da viscosidade aparente em função do tempo.

Avaliação do Comportamento Dependente do Tempo

Ambos comportamentos, tixotropia e reopexia podem ocorrer em combinação com os comportamentos independentes do tempo, ou apenas em determinadas taxas de cisalhamento. O elemento tempo é extremamente variável, sob condições de cisalhamento constante, alguns fluidos podem alcançar sua viscosidade final em poucos segundos, enquanto outros podem levar vários dias.

Um dos modos de expressar o comportamento tixotrópico e reopéxico é representá-los graficamente através da curva viscosidade *versus* tempo sob uma taxa de cisalhamento constante, figura (5.3.5a) e (5.3.5b) respectivamente.

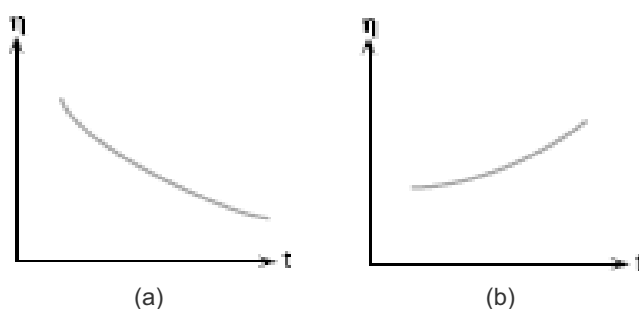


Fig.5.3.5 - (a) Curva mostrando o comportamento tixotrópico e (b) Curva mostrando o comportamento reopéxico.

Outra forma de representação que pode ser feita, é submeter a suspensão a uma variação de taxa de cisalhamento, neste caso, um fluido tixotrópico apresenta o comportamento mostrado na fig. 5.3.6 (VAN OLPHEN, 1963).

Um gráfico de τ *versus* $\dot{\gamma}$ (curva de fluxo) é construído com um aumento da taxa de cisalhamento até um certo valor, então diminuída até o ponto inicial. Nota-se que as curvas de subida (*up curve*) e de descida (*down curve*) não coincidem. Esta

histerese é causada pela diminuição da viscosidade do fluido com o aumento do tempo de cisalhamento. Este efeito pode ou não ser reversível. Da mesma forma, pode ser observado a mesma histerese na curva de viscosidade (BROOKFIELD LABS, 2006).

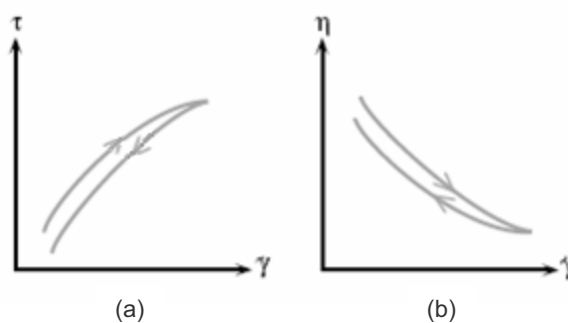


Fig.5.3.6 - Curva de fluxo (a) e curva de viscosidade (b) para um fluido com comportamento tixotrópico com reversão da taxa de cisalhamento (BROOKFIELD LABS, 2006).

5.3.2.3 - Limite de Escoamento ou Tensão de Escoamento

Um aspecto relevante é que, freqüentemente, uma suspensão inicia seu escoamento somente quando uma tensão de cisalhamento aplicada supera um determinado valor inicial, e do mesmo modo, se está em movimento só vai parar quando a tensão de cisalhamento é menor que o valor inicial.

Este valor inicial que deve ser superado para iniciar o escoamento é definido como “limite de escoamento” ou “*yield-point*”. Trata-se de uma tensão de cisalhamento inicial que é indicada como τ_0 e é medida em Pascal.

Ravaglioli et al. (1989) mostram que, quando um fluido manifesta o limite de escoamento, colocando-se num gráfico de τ versus $\dot{\gamma}$ se obtém o gráfico da fig. 5.3.2a, curvas 2, 4 e 6, o escoamento se inicia somente após ter superado uma tensão mínima de cisalhamento.

A tensão de escoamento, pode ser originada pela aglomeração das partículas do fluido, de modo a formar uma estrutura espacial rígida de partículas por toda a suspensão.

Um comportamento deste tipo é muito comum em cerâmica, pois confere ao fluido uma característica essencial, o escoamento cessa também se o fluido é submetido a uma tensão de cisalhamento inferior a τ_0 .

Quando um fluido manifesta um limite de escoamento, calculando-se a viscosidade, isto é, a razão entre τ e $\dot{\gamma}$, variando-se $\dot{\gamma}$, obtém-se um resultado estranho: a razão muda continuamente a partir de um valor infinito para tender a um valor constante, como pode ser observado na curva de viscosidade da fig. 5.3.7.

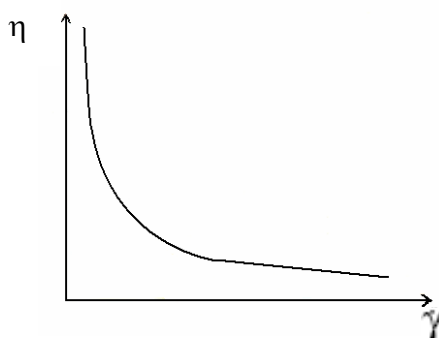


Fig.5.3.7 - Curva de viscosidade para um fluido com comportamento plástico.

É muito mais simples descrever este comportamento supondo que existe um limite de escoamento:

$$\tau = \tau_0 + \tan \alpha \dot{\gamma} \quad (5.3.5)$$

Do ponto de vista geométrico, $\tan \alpha$ representa a inclinação da reta, isto é, a razão entre τ e $\dot{\gamma}$, uma vez superado o valor de τ_0 , mas fisicamente é uma viscosidade para todos os efeitos e além disso permanece constante ao variar $\dot{\gamma}$, por isso, descreve o comportamento do fluido em qualquer regime de escoamento. Esta viscosidade na presença de um limite de escoamento é definida como “viscosidade plástica” η_p , e os fluidos que se comportam deste modo chamam-se de fluidos “plásticos” e obedecem a equação 5.3.5 (RAVAGLIOLI, 1989).

Os fluidos com tensão de escoamento mais simples são denominados "fluidos de Bingham", e são representados graficamente conforme a fig. 5.3.2, curva2.

É possível descrever o comportamento destes fluidos utilizando apenas dois parâmetros: o limite de escoamento τ_0 e a viscosidade plástica η_p .

É interessante observar que, embora a viscosidade plástica desse tipo de fluido seja constante, sua viscosidade aparente se reduz em função da taxa de cisalhamento.

A maioria dos fluidos utilizados em processos industriais, e que apresentam tensão de escoamento, são caracterizados por comportamentos reológicos muito mais complexos do que o descrito pela equação de estado dos fluidos de Bingham. Por esta razão, várias outras equações de estado reológico têm sido sugeridas para descrever o comportamento desse tipo de fluido. Dentre elas, destacam-se a equação proposta por Casson:

$$\tau^{1/2} = \tau_c^{1/2} + (\eta_c \dot{\gamma})^{1/2} \quad (5.3.6)$$

onde τ_c é a tensão de escoamento de Casson e η_c é a viscosidade de Casson; e a equação sugerida por Herschel e Bulkley:

$$\tau = \tau_y + k(\dot{\gamma})^p \quad (5.3.7)$$

onde τ_y é a tensão de escoamento de Herschel-Bulkley, k é uma constante, e p é um índice de consistência do fluido obtido a partir do ajuste dos dados experimentais de τ_y e $\dot{\gamma}$ (BROOKFIELD LABS, 2006).

Como exemplo prático, pode-se comparar o comportamento de três suspensões com comportamento reológicos diferentes (considerando todas as outras características constantes, densidade, tensão superficial, etc).

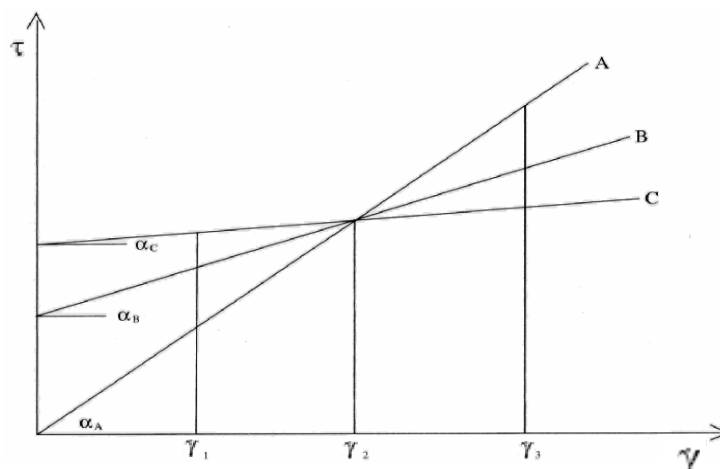


Fig.5.3.8 - Comparação de comportamentos reológicos em função da viscosidade (RAVAGLIOLI, 1989).

A situação pode parecer complexa, pois fazendo a medida de viscosidade a diferentes valores de taxa de cisalhamento obtém-se valores aparentemente contraditórios.

De fato:

$$\gamma_1: \eta_C > \eta_B > \eta_A$$

$$\gamma_2: \eta_C = \eta_B = \eta_A$$

$$\gamma_3: \eta_C < \eta_B < \eta_A$$

$$\alpha_A > \alpha_B > \alpha_C$$

O diagrama da fig. 5.3.8 mostra que todos os fluidos reagem de modo linear à variação da taxa de cisalhamento. Por este motivo o valor de viscosidade calculado simplesmente pela razão entre τ e $\dot{\gamma}$ sem se considerar o que acontece com a variação de $\dot{\gamma}$, é definida como “viscosidade aparente”, porque é capaz de descrever o comportamento do fluido somente no caso ideal, em todos os outros casos representa somente um valor pontual, que não é muito indicativo do modo no qual o fluido reage sob a variação do regime de escoamento.

No exemplo, a suspensão que manifesta a maior variação da taxa de cisalhamento ao se variar τ é a C. Ou seja, seu escoamento interno, uma vez superado seu estado de repouso é muito fácil, a sua viscosidade plástica é baixa.

Por exemplo, um esmalte deste tipo aplicado em campana apresentará muitos problemas. Primeiramente tenderá a “gelificar”, isto é, a não escorrer de maneira nenhuma ou parar em todas as zonas na qual é submetido a uma tensão muito baixa; por exemplo no copo ou na parte posterior do cone de alimentação. Nas zonas de movimento, porém, estará sujeito a fácil aceleração, onde escorrerá muito rapidamente sobre a campana promovendo uma aplicação instável.

Um esmalte do tipo A produz um escoamento lento e uniforme, mas uma vez atingido a peça, continuará a correr pela borda, impedindo uma aplicação de espessura suficiente. Neste esmalte uma pequena bolinha de ar pode ser facilmente liberada, porém no esmalte C, a situação é seguramente pior: sob agitação deixa-se acelerar e desacelerar bruscamente, produzindo bolhas que provocam a inclusão de ar. Na aplicação as micro-bolhas permanecem contidas na camada de esmalte porque não conseguem produzir uma pressão suficiente para serem liberadas.

A situação melhor é a do esmalte B, que mantém uma viscosidade plástica suficientemente alta, ou não se deixa acelerar muito rápido dando estabilidade ao véu, e manifesta um limite de escoamento que evita sujar as bordas da peça, mas que é suficientemente baixo para provocar acúmulo no aplicador ou retenção de bolhas de ar.

Esta representação é uma aproximação muito útil, pois na realidade o comportamento reológico dos esmaltes não representa exatamente um comportamento plástico.

5.3.2.4 - A Influência da Dependência do Tempo na Cerâmica

As suspensões cerâmicas, em particular aquelas com um certo percentual de argila, podem se tornar praticamente rígidas, se permanecem em repouso por um certo tempo, e retornam para um estado fluido quando agitadas. Esta característica é fortemente amplificada em alguns tipos de argila, como a bentonita, que por este motivo é utilizada na indústria petrolífera, sendo colocada nos poços num estado fluido e ao ser retirada a agitação ela se torna rígida a ponto de vedar o poço e pode ser reativada, simplesmente adicionando água e promovendo agitação.

Esta propriedade é devido ao fato, que quando em repouso, a estrutura do fluido se modifica em função do tempo formando um vínculo tridimensional que forma uma estrutura rígida. Este vínculo pode ser destruído através da aplicação de uma tensão de cisalhamento e necessita de um certo tempo para voltar ao estado fluido. A viscosidade muda em função do tempo e portanto se fala de tempo-dependência (RAVAGLIOLI, 1989).

A maior parte das barbotinas de massa ou de esmalte se comportam desta maneira, mas a dependência da viscosidade com o tempo pode ser superada, se as suspensões cerâmicas forem mantidas sob agitação, acima de uma determinada taxa de cisalhamento.

É oportuno dizer que a diferença fundamental com o limite de escoamento é o fato de que este se manifesta de qualquer maneira, quando um fluido cai abaixo de um certo valor de tensão de cisalhamento, independentemente do tempo. Todavia,

um fluido que manifesta um limite de escoamento tem a tendência de ser tempo-dependente.

A diferença é que o limite de escoamento permanece como uma característica do fluido mesmo quando é colocado sob agitação, enquanto que, no caso do fluido ser tempo-dependente, o valor de τ_0 pode aumentar muito se o fluido é deixado em repouso. Surge então um problema de método de medida do limite de escoamento.

Normalmente, no momento que as suspensões cerâmicas são tempo-dependentes, antes de proceder com a construção do reograma, é necessário submeter a suspensão ao máximo gradiente de velocidade disponível, por um período de tempo suficiente a demolir toda a estrutura que possa ser formada, para depois retornar ao menor valor da taxa de cisalhamento, e proceder com as medidas dos valores de τ , aumentando e abaixando a taxa de cisalhamento para se montar o reograma de τ versus $\dot{\gamma}$ (curva de fluxo).

Na ausência de tempo-dependência espera-se que a curva de fluxo percorra o mesmo caminho no retorno, isto é, ao se abaixar os valores de $\dot{\gamma}$ após tê-los aumentado, resulte uma única curva seja no sentido de ida quanto de volta. Na presença de um comportamento dependente do tempo, o reograma obtido ao se abaixar os valores de $\dot{\gamma}$ não percorrem o mesmo traçado registrado no aumento, figura 5.3.9.

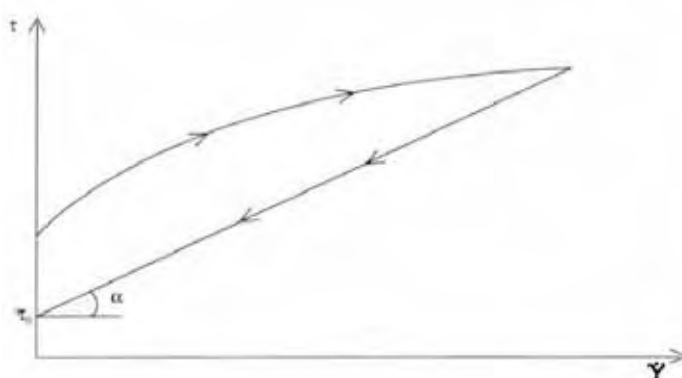


Fig.5.3.9 - Curva de fluxo mostrando histerese de fluido tempo-dependente.

Em relação à medida de tempo-dependência, outro modo de se proceder é fazer a medida da viscosidade ao variar o tempo mantendo a amostra sob valor de $\dot{\gamma}$

constante, porém há a dificuldade de definir qual a taxa de cisalhamento a ser usada e também de controlar a perda de material se o tempo for muito longo.

Em termos práticos, pode ocorrer da suspensão se tornar rígida em pouco tempo e isto ser um obstáculo para os processos de moagem a úmido, por exemplo na descarga do moinho.

Outro caso, é quando a suspensão tende a aumentar progressivamente a sua viscosidade mesmo mantida sob agitação lenta. A barbotina permite ser descarregada, bombeada e peneirada, mas uma vez introduzida num tanque pode “gelificar”, porque a velocidade do agitador não é suficiente para impedir a formação de um vínculo interno no fluido. Se não for feita uma intervenção a tempo, com aditivos fluidificantes, a situação pode se tornar difícil de ser corrigida porque todo o conteúdo do tanque pode gelificar e somente as partes próximas das pás podem permanecer fluidas. Neste ponto a adição de fluidificante pode se tornar ineficiente pois torna difícil distribuí-lo eficazmente.

5.4 - Mineralogia de Argilas

As argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais.

Segundo Santos (1975) uma definição simplificada para argilominerais pode ser: “Argilominerais cristalinos são silicatos hidratados com estrutura cristalina em camadas (filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraédros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais di e trivalentes; os argilominerais são essencialmente constituídos por partículas (cristais) de pequenas dimensões, geralmente abaixo de $2\mu\text{m}$ ”.

Devido ao pequeno tamanho os argilominerais não podem ser identificados exclusivamente pelas suas propriedades físicas e ópticas. Por isso, a classificação dos argilominerais depende muito das propriedades cristalográficas que são reveladas pela difração de raios X, porém o emprego de outros métodos de estudo como a análise química, a determinação da capacidade de troca de cátions, a análise térmica diferencial, a microscopia eletrônica e a espectroscopia no infravermelho podem ajudar na correta identificação.

Os filossilicatos são formados de dois tipos de folhas de diferente composição química e coordenação. Uma destas é a folha tetraédrica (T), a qual é formada por tetraedros de sílica. A segunda folha é formada por hidróxidos de alumínio com os íons Al^{3+} localizados nos centros de octaédros e portanto conhecido como folha octaédrica (O), também referida pelo nome de folha gibbsita (SANTOS, 1975).

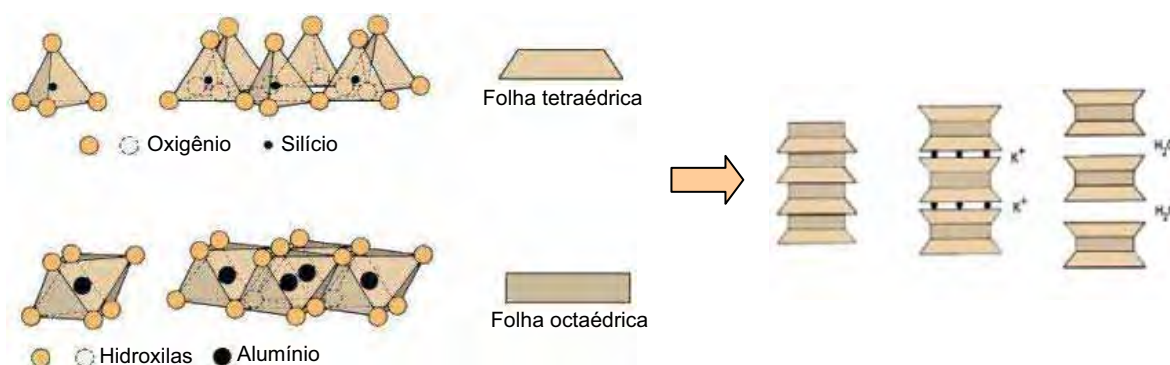


Figura 5.4.1 - Modelo de estrutura de argilomíneral

Em alguns argilominerais como a serpentina e o talco, a folha octaédrica é formada pelo hidróxido de magnésio, a qual é conhecida pelo nome do mineral brucita.

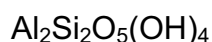
Faure (1991) comenta que a folha tetraédrica consiste de tetraedros de sílica que são unidos pelo compartilhamento de átomos de oxigênio em três dos seus quatros vértices. A rede de ligações ocorre somente nas bases dos tetraedros, formando uma folha com átomos de oxigênio insaturados, todos apontando para a mesma direção. Se todos os quatros átomos de oxigênio do tetraedro de sílica estão compartilhados (como no feldspato), então cada átomo de Si controla somente metade dos átomos de O, assim, a razão Si/O nos feldspatos e outros tectossilicatos é 1:2. Como nos filossilicatos somente os três oxigênios basais estão compartilhados, a razão Si/O é 1:1,5. Quando o átomo de O que não é compartilhado é contado com os basais, a razão Si/O torna 1:2,5.

A folha octaédrica tem seis íons hidroxilas localizados nos vértices de um octaedro, mas uma parte dessas hidroxilas estão compartilhadas, o que gera uma razão Al/OH de 1:3.

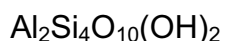
As folhas tetraédricas e octaédricas são unidas para formar os argilominerais de camadas (T-O) ou (1:1), de camadas (T-O-T) ou (2:1), ou de camadas mistas, que são uma mistura de diferentes argilominerais de camadas (T-O) e camadas (T-O-T).

A ligação das folhas tetraédricas e octaédricas nos argilominerais (T-O), é formada pelo compartilhamento de átomos de oxigênios e radicais hidroxilas, que reduz o número de hidroxilas, uma para cada ligação.

Os argilominerais de camadas (T-O), como a caulinita, são compostos de Si, Al, O e OH nas proporções $\text{SiO}_{2.5}\text{Al}(\text{OH})_2$. Multiplicando-se a fórmula por dois para retirar a fração, se obtém a fórmula da caulinita e seus polimorfos,



Da mesma forma, a fórmula dos argilominerais de camadas (T-O-T), como a pirofilita, é $2(\text{SiO}_{2.5})\text{Al}(\text{OH})$ ou $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}(\text{OH})$. Novamente multiplicando por dois se obtém:



Os filossilicatos têm uma grande variedade de composição química porque o íon Al^{3+} da folha octaédrica pode ser total ou parcialmente substituído pelo Fe^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ , e muitos outros íons. Além disso, alguns dos íons Si^{4+} na folha tetraédrica podem ser substituídos pelo Al^{3+} . Isto resulta num excesso de cargas negativas, as quais são neutralizadas pela adsorção de cátions nas superfícies externas das folhas tetraédricas aproximando as unidades dos argilominerais. As substituições dentro das folhas são restringidas pelo requisito de neutralidade elétrica, a qual é estabelecida quando os cátions da folha octaédrica têm uma carga combinada de +6 e as folhas tetraédricas contém quatro moles de Si+Al por peso-fórmula. Os argilominerais de camadas (T-O) permitem muito pouca substituição de Al ou Si, enquanto os de camadas (T-O-T), com exceção da pirofilita, são caracterizados por extensivas substituições tanto nas folhas octaédricas como nas tetraédricas.

Segundo Faure (1991) os argilominerais podem ser classificados em função de suas estruturas cristalinas e nas composições químicas em: (a) argilominerais de camadas (1:1) ou difórmicos, (b) argilominerais de camadas (2:1) ou trifórmicos, (c) argilominerais de camadas mistas e (d) argilominerais fibrosos, esta classificação ainda permite uma subdivisão em grupos e subgrupos, conforme a tabela 5.4.1.

A nomenclatura (1:1) e (2:1) se prende ao número de camadas de tetraedros SiO_4 e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da cela unitária da estrutura cristalina do argilomineral (SANTOS, 1975).

Santos (1975) informa que uma subdivisão baseada no grau de substituição na camada octaédrica da cela unitária têm-se: os argilominerais dioctaédricos e trioctaédricos; dioctaédricos são aqueles em que cerca de duas das três posições na camada octaédrica da metade da cela unitária são ocupados por cátions; trioctaédricos são aqueles em que cerca de três das três posições na camada octaédrica da metade da cela unitária são ocupados por cátions.

Tab. 5.4.1 - Tabela de classificação dos argilominerais. Modificado de Faure (1991).

Classificação dos Argilominerais

Grupo	Subgrupo	Espécies
A . Argilominerais 1:1		
Caulinita	Caulinita	Caulinita Diquita Nacrita Haloisita
Caulinita	Serpentina	Crisotila Lizardita Antigorita Greenalita
B . Argilominerais 2:1		
Pirofilita	Pirofilita Talco	Pirofilita Talco
Esmectita	Minnesotaíta Dioctaédrica	Minnesotaíta Montmorillonita Beidellita Nontronita
Esmectita	Trioctaédrica	Saponita Hectorita Sauconita
Vermiculita	Dioctaédrica Trioctaédrica	Vermiculita Vermiculita
Mica	Dioctaédrica	Illita Muscovita Paragonita Glaucônita
Mica	Trioctaédrica	Biotita Flogopita Lepidomelana
Mica quebradiça	Dioctaédrica Trioctaédrica	Margarita Seybertita Xantofilita Brandisita
Clorita	Dioctaédrica Trioctaédrica	Cookeíta Variedades-Fe Turingita Chamosita Variedades-Mg Clinocloro Penninita
C . Argilominerais de Camadas Mistas		
Interestratificados de duas e três camadas seguindo padrão regular ou aleatório		
D . Argilominerais Fibrosos		
Paligorsquita Sepiolita		

5.4.1 - Argilominerais de Camadas (1:1)

Os argilominerais de camadas (1:1) são subdivididos em dois subgrupos, da caulinita e da serpentina, os quais contêm várias espécies minerais.

Os minerais do subgrupo da caulinita possuem a mesma fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Neste subgrupo todos os membros têm composições químicas idênticas diferenciando-se apenas nas estruturas cristalinas, ou seja, são todos polimorfos da caulinita.

O grau de ordenamento na estrutura da caulinita afeta as alturas relativas das reflexões nos diagramas de difração de raios X e várias relações têm sido usadas como “índice de cristalinidade” (DEER et al., 1992).

O espaçamento basal da caulinita é $d_{001} = 7,13\text{Å}$, a haloisita que tem uma única camada de moléculas de água em cada espaço interestrato, pode ter esta distância aumentada para até 10Å , o que pode gerar um elevado grau de desordem e há uma tendência acentuada para as camadas da haloisita de se enrolarem e formarem cilindros ou espirais.

A serpentina é um filossilicato de duas folhas como a caulinita onde a folha de gibbsita é trocada pela brucita. Conseqüentemente, a fórmula da serpentina ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) contém Si e O nas proporções características da folha tetraédrica, e na folha octaédrica uma carga positiva de +6 tem como resultado a substituição de dois Al^{3+} por três Mg^{2+} . Também pode ocorrer a substituição de dois íons Al^{3+} por três Fe^{2+} , originando a greenalita.

5.4.2 - Argilominerais de Camadas (2:1)

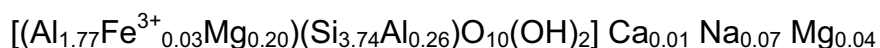
Os argilominerais de três folhas podem ser divididos nos seguintes grupos, pirofillita, esmectitas, vermiculitas, micas, micas quebradiças e cloritas. Todos os minerais relacionados possuem a estrutura de três folhas da pirofillita mas diferem entre si pela composição química e pelas propriedades físicas.

A pirofillita $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ é o protótipo de todos os argilominerais de três camadas e não permite substituição nas camadas tetraédricas e octaédricas.

O talco está para a pirofilita, assim como, a serpentina está para a caulinita, porque no talco a folha octaédrica é formada pela brucita ao invés da gibbsita. Conseqüentemente a fórmula do talco é $(\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$, onde três íons Mg^{2+} substituí dois Al^{3+} e a razão Si/O é derivada da presença de duas folhas tetraédricas.

O grupo das esmectitas contém um grande número de espécies minerais que diferem em composição química devido à completa ou parcial substituição do Al^{3+} na camada octaédrica e pela substituição parcial do Si^{4+} na camada tetraédrica.

Pela classificação de Faure (1991), o grupo das esmectitas é dividido em subgrupos dioctaédricos e trioctaédricos, cada um dos quais possuem espécies minerais que se diferenciam pela composição química. Por exemplo, a montmorillonita é um importante membro do subgrupo dioctaédrico das esmectitas onde o Mg^{2+} ocorre esporadicamente na folha octaédrica, podendo ser o principal cátion entre as camadas, mas a substituição do Si^{4+} pelo Al^{3+} na folha tetraédrica é muito limitada. Um exemplo de fórmula para este mineral pode ser:



Neste mineral, devido ao desbalanceamento das cargas elétricas dentro de suas camadas por substituições imperfeitas, há a necessidade de cátions adicionais para neutralizar estas cargas, que são adsorvidos nas superfícies do grão do mineral e nos espaços entre camadas.

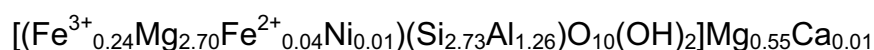
Porém, eles são parcial ou completamente trocáveis e podem ser substituídos por outros cátions ou por moléculas polares. Os íons adsorvidos localizados nas superfícies externas das camadas tetraédricas unem as unidades estruturais.

Quando a interação envolve cátions de metais, as distâncias entre as unidades estruturais adjacentes são pequenas. E quando alguns argilominerais são imersos em água, os cátions entre as camadas são substituídos por moléculas de água, as quais possuem uma carga positiva total menor que as dos íons metálicos. Conseqüentemente, um maior número de moléculas de água torna-se necessário para neutralizar o excesso de cargas negativas geradas dentro das camadas, como resultado, a distância entre as camadas aumenta com a grande quantidade de moléculas de água e a argila expande.

O inchamento dos argilominerais do grupo das esmectitas é uma característica própria para identificá-los. Por exemplo, quando uma montmorillonita natural é aquecida a 300°C por uma hora ou mais, a distância entre as camadas

diminuem de 15Å para 9Å porque a água absorvida é expulsa. Quando a argila é subseqüentemente exposta ao vapor de etileno-glicol (HOCH₂CH₂OH) por várias horas, a distância interplanar aumenta para 17 ou 18Å.

Outro grupo é o da vermiculita, cujo nome tem sua origem no latim, no verbo *vermiculari*, que significa formador de vermes, que é o formato adquirido quando aquecido. Este argilomineral ocorre nas variedades di e trioctaédricas como produto de alteração de micas. De acordo com Faure (1991), sua fórmula seria:

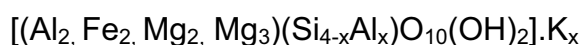


Evidentemente, Mg²⁺ domina a folha octaédrica e o Si⁴⁺ na folha tetraédrica é extensivamente substituído pelo Al³⁺, a carga negativa remanescente é neutralizada pelo Mg²⁺ e Ca²⁺ na posição intercamadas. Uma característica das vermiculitas é conter Mg²⁺ e moléculas de água intercamadas, esta água pode ser removida quando aquecida à 500°C. As vermiculitas diferem das esmectitas por ter uma elevada carga na camada tetraédrica, e comumente conter Mg²⁺ nas posições das camadas intercambiáveis e ser pouco expansível.

Segundo Deer et al. (1992), uma vermiculita rica em magnésio, a temperatura e umidade normais, tem um espaçamento de aproximadamente 14,3Å. Em condições de umidade mais baixa ou temperatura mais elevada, o espaçamento é reduzido para 11,7Å.

A vermiculita retém no máximo uma camada de moléculas de glicol, dando um espaçamento basal de cerca de 14Å, enquanto as esmectitas retém camadas duplas, aumentando o espaçamento basal até 17Å.

Dentro do grupo das micas, encontra-se uma espécie que mostra a força dos íons K⁺ para estabilizar os argilominerais, a illita. Estes argilominerais poderiam ser considerados como um membro especial dos grupos das micas. Elas diferem das esmectitas por terem uma estrutura não-expansível, devido à presença dos íons de K⁺ nos espaços intercamadas. A illita recebeu este nome por ter sido identificada no estado de Illinois nos E.U.A. Pretendeu-se representar este argilomineral parecido com a mica como um grupo, do que um argilomineral específico, expressando sua fórmula pela seguinte expressão:



Esta fórmula indica que a camada octaédrica pode conter Al, Fe ou Mg e que illitas podem ser dioctaédricas (2 Al^{3+} ou 2 Fe^{3+}) ou trioctaédricas (3 Mg^{2+}). O valor de x é menor do que 1 e normalmente varia entre 0.5 e 0.75. A carga negativa formada nas folhas tetraédricas é compensada pelos íons de K^+ , os quais se ajustam nos buracos hexagonais formados pelos tetraedros de sílica. Como resultado, os íons de K^+ não são intercambiáveis, o espaçamento intercamadas é fixo e o mineral não é expansível. Entretanto, illitas podem ser alternadas com montmorillonitas ou outros argilominerais que são expansíveis.

A illita é um produto comum do intemperismo da muscovita e se diferencia desta, principalmente, pela extensão da substituição do Si^{4+} pelo Al^{3+} nas folhas tetraédricas e por ter mais sílica e menos potássio.

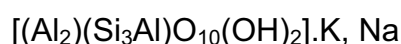
A maior parte dos minerais do grupo da illita tem menos cátions intercamadas do que a muscovita segundo Deer et al. (1992), de modo que, as ligações entre as camadas são mais fracas e por consequência há menos regularidade no empilhamento.

As reflexões basais dos raios X não são afetadas pelas irregularidades do empilhamento, de modo que as illitas podem ser reconhecidas pela forte reflexão aos 10Å e pelas sucessivas reflexões de ordem superior com intensidade variável.

As illitas contêm pouca ou nenhuma água entre as camadas e não são penetradas por líquidos orgânicos; e as reflexões basais não são afetadas por aquecimento até 500°C , uma illita que não esteja contaminada por uma esmectita, vermiculita ou haloisita, não deverá apresentar característica de aumento de volume quando tratada com glicol.

O constituinte argiloso mais abundante das rochas sedimentares é um agregado de estratos mistos illita/esmectita (I/E). Quando as unidades de esmectita estão interestratificadas com as da illita, o espaçamento basal (d_{001}) aumenta e a amostra apresenta algumas características da esmectita.

Outra espécie importante deste grupo é a muscovita, cuja fórmula está representada abaixo, e de sua análoga em Na, paragonita:



As micas trioctaédricas das rochas ígneas e metamórficas incluem a biotita e a flogopita, estas diferem da muscovita pela composição química da folha

octaédrica, neste caso a base de Mg, mas ambas substituem um Si^{4+} por um Al^{3+} na folha tetraédrica. A fórmula geral da biotita pode ser escrita como:

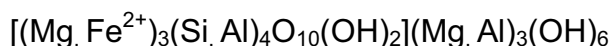


A biotita é considerada mais susceptível ao ataque químico pelo intemperismo que a muscovita, porque o Fe^{2+} pode oxidar para Fe^{3+} , na presença de um receptor de elétrons. Como resultado, o balanço das cargas da rede é perturbado e o mineral pode alterar para outros aluminossilicatos e óxidos férricos, dependendo das condições ambientais e pela falta de estabilidade estrutural causada pelo tamanho do octaedro.

O grupo das cloritas contém principalmente espécies trioctaédricas compostas por argilominerais com suas camadas ligadas por folhas de brucita. A composição química das cloritas abrange as variedades ricas em Mg até as ricas em Fe, mas todas contém quantidades variadas de Al, os quais substituem Si nas camadas tetraédricas.

A fórmula estrutural das cloritas trioctaédricas incluem a unidade de mica $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, a qual carrega uma carga negativa devido à substituição de mais de 1,6 Si^{4+} pelo Al^{3+} nas folhas tetraédricas. A carga negativa é neutralizada pela folha de brucita que possui uma carga positiva pela substituição do Mg^{2+} pelo Al^{3+} : $(\text{Mg}, \text{Al})_3(\text{OH})_6$. A folha de brucita ocupa uma posição intercamadas e une duas micas como os íons de K^+ faz na illita.

A fórmula estrutural da clorita é obtida combinando os componentes das unidades de mica e brucita.



Tanto as vermiculitas como as montmorillonitas têm reflexões basais a aproximadamente 14Å , mas podem ser distinguidas das cloritas por aquecimento a cerca de 600°C , temperatura na qual a reflexão 001 das cloritas é realçada.

5.4.3 - Argilominerais de Camadas Mistas

Os argilominerais descritos acima podem ocorrer com estruturas em camadas interestratificadas ou camadas mistas, os quais são muito comuns em solos e em 70% das rochas sedimentares ricas em argila. Para uma determinada extensão os principais tipos de argilominerais de camadas mistas dependem de fatores climáticos que afetam as condições onde ocorrem o intemperismo químico (FAURE, 1991).

A maior parte das amostras naturais de illita contém camadas de esmectitas (montmorillonita/beidelleita) as quais podem ser regular ou irregularmente interestratificadas (DEER et al., 1992).

Pode ocorrer a interestratificação das esmectitas com outros argilominerais, sendo os mais frequentes, illita/esmectita e clorita/esmectita. Outro exemplo, são os interestratificados vermiculita/clorita e vermiculita/mica, sendo este último denominado erroneamente de hidrobiotita.

Quando o empilhamento é regular e determinável, Santos (1975) diz que o argilomineral tem características de difração de raios X bem definidas e pode ser classificado como um argilomineral específico.

A origem das camadas mistas levanta problemas difíceis, muitas vezes, formam-se pela ação do intemperismo sobre a illita e clorita. Isso significa que existe um mecanismo para remoção de íons potássio ou magnésio interlamelar em vez de uma remoção gradual de fora (aresta) para dentro de uma dada partícula; provavelmente as partículas originais de clorita ou illita possuem variações estruturais que determinam a remoção do cátion interlamelar.

5.4.4 - Argilominerais Fibrosos

Os argilominerais paligorsquita e sepiolita são compostos de duplas cadeias de tetraedros de sílica com a razão Si/O de 4:11. O canal entre as duplas cadeias é ocupado por moléculas de água que são eliminadas aos poucos durante aquecimento acima de 850°C, onde a estrutura é destruída. Nem a paligorsquita nem a sepiolita expande quando são tratadas com líquidos orgânicos (FAURE, 1991).

5.4.5 - Mineralogia e Reologia das Argilas

As características físico-químicas e reológicas das argilas comumente utilizadas em cerâmica dependem do tipo e da quantidade dos argilominerais presentes, assim como dos minerais acessórios.

Segundo Ravaglioli et al. (1991), os argilominerais mais comuns presentes nas argilas usadas no setor cerâmico são: a caulinita, a illita, as esmectitas (montmorillonita), vermiculita e a clorita.

Podem ser ilustradas algumas características reológicas influenciadas pelos argilominerais, considerando-se que as argilas de uso industrial não são formadas por estes minerais puros, portanto deve-se ter cuidado nas interpretações das mesmas.

Caulinita: sua estrutura mineralógica não permite a presença de água intercamadas. Este fato mostra que a caulinita não manifesta um comportamento reológico do tipo plástico, portanto não se observa uma tensão de escoamento, caso não esteja numa condição reológica desfavorável, como altas concentrações, defloculantes não adaptados, moagens muito elevadas, e impurezas que possam estar presentes, como sais solúveis ou outros argilominerais, ressalta-se que a caulinita é o argilomineral que sofre menor influência na moagem. O pH da caulinita é normalmente oscilante entre 5 e 6, isto faz com que uma defloculação ótima possa ser obtida com silicato de sódio, carbonato de sódio e com produtos que elevem o pH para a faixa entre 7 e 9.

Illita: os argumentos relativos a este argilomineral são limitados devido ao baixo grau de pureza quando comparado com o das caulinitas. Diante deste fato, considerando a não aditividade das características reológicas com os percentuais de minerais presentes, torna-se difícil determinar com exatidão a porcentagem das mesmas, ocasionando erros de interpretação. Considerando uma argila illítica-caulinítica, supondo a ausência de outros minerais e impurezas, em relação ao comportamento da caulinita, nota-se um aumento do comportamento plástico do sistema, com tixotropia mais acentuada e aumento da viscosidade aparente. Da mesma forma, considerando uma argila illítica-montmorillonítica e confrontando-a com uma montmorillonítica, nota-se que os valores de viscosidade aparente são menores, assim como a tensão de escoamento e a tixotropia do sistema. O que

pode se afirmar é que uma illita é um mineral que possui características reológicas menos favoráveis que uma caulinita com relação à tixotropia e à tensão de escoamento. Estas características são acentuadas em condições particulares de moagem, sendo a illita mais sensível que a caulinita. Os defloculantes mais eficazes são o tripolifosfato de sódio e o metassilicato de sódio, sendo pouco eficazes aqueles que atuam somente no pH, isto se deve ao fato que as illitas possuem um pH menos ácido que as caulinitas.

Montmorillonitas: do ponto de vista reológico este mineral é seguramente o que possui as características mais negativas, ao menos no que se refere às barbotinas para uso cerâmico. A característica principal das montmorillonitas é sua elevada tixotropia e presença de tensão de escoamento definida, isto corresponde ao comportamento plástico da barbotina. Tanto a viscosidade plástica quanto a aparente resultam em valores altos para quantidades de sólido baixa. Uma certa diferenciação no comportamento deste argilomineral pode ser notada em função do tipo de cátion presente nas camadas. De maneira geral, distinguem-se três tipos principais de montmorillonita: ácida, sódica e cálcica. As ácidas são montmorillonitas obtidas por tratamento dos minerais naturais encontrados, como as sódicas ou cálcicas. Geralmente as ácidas são extremamente difíceis de deflocularem e não se deve utilizar defloculantes que provocam elevação do pH. As sódicas apresentam uma defloculação melhor e podem ser fluidificadas com tripolifosfato de sódio (TPF) ou poliacrilatos. A montmorillonita cálcica é um mineral que geralmente está presente nas argilas para uso cerâmico, a sua defloculação é mais difícil que as do tipo sódica e necessitam do uso de uma mistura de fosfatos ou poliacrilatos. A presença deste mineral deve ser atentamente controlada e normalmente adota-se um percentual limite de 8% para massas não plásticas e 4% para massas plásticas.

Cloritas: em comparação com os minerais descritos acima torna-se muito difícil definir suas características reológicas. Isto se deve ao fato de que sendo a clorita um dos argilominerais mais comuns, desde sua gênese, sempre acompanha a illita ou esmectita.

A conclusão desta breve análise sobre as características reológicas das argilas, evidencia que somente testes de laboratório podem efetivamente dar um conhecimento preciso.

5.5 - Propriedades Coloidais do Sistema Água + Argila

5.5.1 - Introdução

Os argilominerais de tamanho coloidal, quando se dispersam em um líquido, permanecem suspensos e não se sedimentam, formando um sistema coloidal. Este sistema consta de duas fases, uma fase dispersa (sólido finamente dividido) e uma fase contínua (líquido), nestes sistemas coloidais, as partículas da fase dispersa são em geral inferiores a $1\mu\text{m}$, sendo freqüente que seu tamanho esteja compreendido entre $0,2$ a $0,005\mu\text{m}$ (BARBA, 1997).

As partículas que compõem os sistemas coloidais estão submetidas a diferentes tipos de forças como as cinéticas, de van der Waals, eletrostáticas, estéricas e hidrodinâmicas, sendo o comportamento destes sistemas muito sensíveis ao conjunto de interações produzidas por estas forças.

Reed (1995) define as suspensões estabilizadas por aditivos adsorvidos nas partículas que aumentam as forças repulsivas por cargas elétricas ou por influência estérica, impedindo a aproximação das mesmas, como defloculadas, e os aditivos são chamados de defloculantes.

5.5.2 - Origem das Cargas nos Argilominerais

Quando os argilominerais, em uma suspensão coloidal, são submetidos a uma diferença de potencial, suas partículas se concentram em torno do ânodo, o que significa que elas possuem uma carga negativa, este fenômeno é conhecido como eletroforese.

Ainda que se reconheçam as cargas elétricas sobre a superfície das partículas de argila quando estas estão dispersas em água, a origem ainda continua confusa, dentre os muitos mecanismos propostos, se admitem como mais prováveis os seguintes: (a) ligações rompidas e arestas dos cristais, (b) substituições isomórficas e (c) polaridade da estrutura e distribuição de cargas.

(a) Ligações rompidas e arestas dos cristais

As faces das partículas argilosas correspondem às camadas tetraédricas ou octaédricas (planos basais) e estão carregadas negativamente e apenas se modificam ao variarem as propriedades do líquido. Por outro lado, as arestas correspondem às fraturas de ligações primárias destas camadas, ou seja, se originam na valência dos átomos situados nas arestas, que por estarem parcialmente saturados apresentam tendência a adsorverem outras espécies carregadas (contra-íons).

As arestas dos cristais argilosos apresentam caráter anfótero, sua carga é modificada conforme o pH do meio, ver figura 5.5.2.

Aumentando se o pH produz-se uma liberação dos prótons e uma ionização dos grupos silanos, aumentando a carga negativa das arestas. Existe um pH no qual a carga das arestas é nula, este pH, conhecido com o nome de ponto isoelétrico é função do material considerado. Conforme pode ser ilustrado na figura 5.5.1.

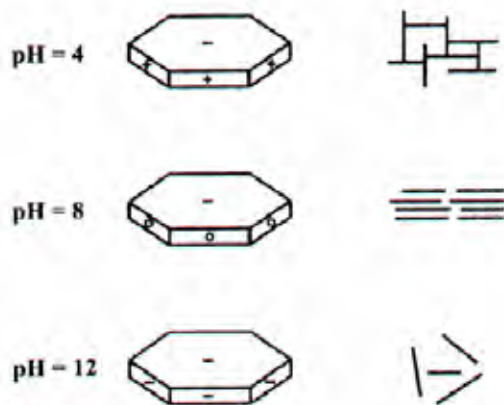


Fig. 5.5.1 - Variação das cargas sobre as partículas coloidais supondo diversos valores de pH (BARBA, 1997).

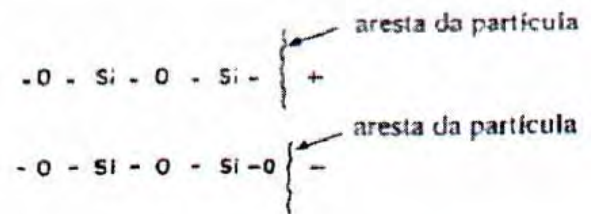


Fig. 5.5.2 - Mudança de carga na aresta das partículas.

(b) Substituições isomórficas

Devido às substituições do tipo Mg^{2+} no lugar do Al^{3+} , denominadas isomórficas, ocorre um desbalanceamento de cargas na fórmula ideal do argilomineral, fazendo com que os planos basais fiquem carregados negativamente. Estas cargas serão equilibradas por íons que não pertencem à estrutura cristalina (contra-íons), os quais se adsorvem na superfície da partícula e podem ser substituídos por outros, quando a argila se dispersa em água.

(c) Polaridade da estrutura e distribuição de cargas

Os argilominerais de camadas (2:1), como a illita, devido à sua estrutura de suas camadas (T-O-T), podem ter uma distribuição de cargas dos tetraedros menos polarizadas, que as respectivas faces dos argilominerais de camadas (1:1) ou (T-O), como a caulinita. Este fato implica que as faces da caulinita apresentem uma polarização de cargas elétricas maior.

5.5.3 - Potencial Zeta

A forma na qual as cargas se encontram distribuídas em torno das partículas é de vital importância para a compreensão dos sistemas coloidais.

Para explicar este comportamento, Barba et al. (1997), utiliza-se do modelo de Stern com algumas modificações (modelo da dupla camada elétrica).

Neste modelo admite-se que uma fração dos contra-íons é adsorvida fortemente e forma uma monocamada circundando a superfície da partícula, denominada de camada de Stern. Os demais contra-íons formam uma camada difusa a partir da camada de Stern, diminuindo sua concentração de forma exponencial com a distância da mesma. O potencial elétrico no limite exterior da camada adsorvida é denominado de potencial de Stern, ψ_d , enquanto que o potencial existente na superfície da partícula é conhecido com o nome de potencial de Nerst, ψ_0 .

A região de desequilíbrio de carga na interface partícula/líquido que engloba a camada superficial de cargas da partícula (1ª camada) e os contra-íons presentes nas camadas de Stern e difusa (2ª camada) é conhecida como dupla camada elétrica da partícula (PANDOLFELLI et al., 2000).

Quando as moléculas do meio dispersante apresentam um caráter polar, como é o caso da água, também podem ser adsorvidas, formando uma camada de moléculas cercado a superfície, que é fortemente retida. Dentro desta camada, as moléculas polares se encontram muito orientadas, no caso de partículas carregadas negativamente, como é o caso dos argilominerais, as terminações dos dipolos positivos apontam para a superfície do sólido.

Para os líquidos em geral, a camada de moléculas adsorvidas é denominada liosfera, que para o caso particular da água se emprega o nome de hidrosfera. Ultrapassando a liosfera, as moléculas do líquido estão livres, mostrando movimento térmico e não estão orientadas em relação à superfície.

Ao conjunto da liosfera e da camada de Stern denomina-se de micela coloidal.

Quando uma partícula coloidal migra, a micela coloidal se muda com ela. Devido a isto, em certas ocasiões, o limite entre a liosfera e o líquido livre é considerado como um plano de cisalhamento, denominando-se o potencial neste plano de potencial zeta, ψ_ζ . Em geral, este plano de deslizamento não se situa muito além do limite da camada de Stern, o que torna o potencial zeta apenas um pouco menor que o potencial de Stern.

O potencial zeta é um parâmetro fundamental na estabilidade de sistemas coloidais. Quando duas partículas carregadas eletricamente se aproximam, elas tendem a se repelir, devido à superposição de seus campos elétricos. A determinação do potencial zeta permite quantificar a força de repulsão entre as partículas, sendo esta tanto mais intensa quanto maior for o valor absoluto do potencial zeta.

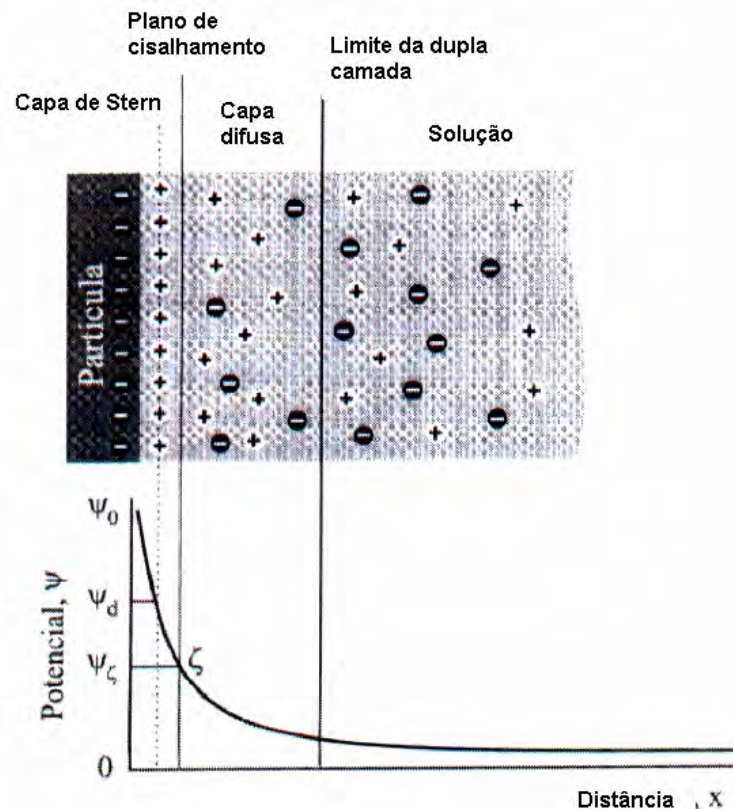


Fig. 5.5.3 - Modelo da dupla camada elétrica (BARBA, 1997).

O valor do potencial zeta varia com a natureza e concentração dos contra-íons, fato que se deve à espessura da dupla camada modificada por estes dois fatores, o que pode ser visto na figura 5.5.4 onde foi mantida constante a distância entre o plano de cisalhamento e a superfície da partícula.

Assim, em baixas concentrações, os íons alcalinos e o íon amônio (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ e NH_4^+) proporcionam um alto potencial zeta devido ao fato que a espessura da dupla camada é grande (fig 5.5.4, curva 1), ao contrário o íon H^+ , devido a sua capacidade de modificar o potencial de Nerst, e os íons divalentes e polivalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , La^{3+} e Th^{3+}), devido a sua maior carga elétrica e menor tamanho, reduzem a espessura, proporcionando um potencial baixo (fig.5.5.4, curva 2).

Para grandes concentrações de qualquer íon há uma redução do potencial zeta, pois com o aumento da concentração dos contra-íons, a espessura da dupla camada se reduz, diminuindo portanto o potencial.

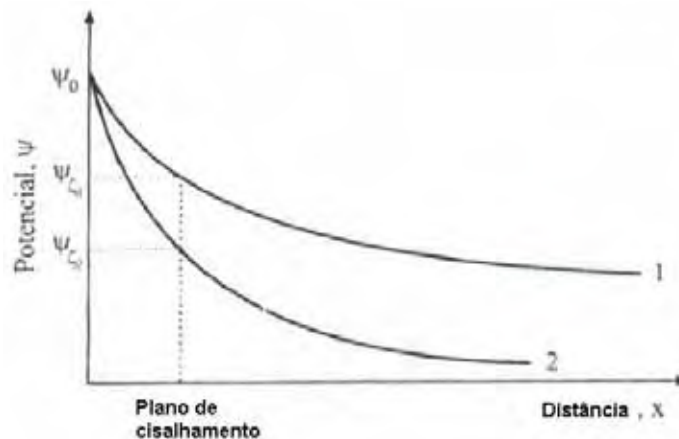


Fig. 5.5.4 - Variação do potencial zeta com a espessura da dupla camada (BARBA, 1997).

O potencial zeta de um sistema coloidal pode ser determinado a partir da medida da velocidade com que se movem as partículas, quando se aplica ao sistema uma diferença de potencial conhecida. A equação de Helmholtz-Smoluchowski utilizada é a seguinte:

$$\psi_{\zeta} = \eta \cdot u \cdot (E \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon) \quad (5.1.1)$$

onde η é a viscosidade do líquido, u a velocidade de migração, E a intensidade do campo eletrostático, ϵ_0 é a permissividade no espaço livre e ϵ é a permissividade no líquido.

Em geral os valores do potencial zeta se encontram entre -60 mV e +60 mV. Para a maior parte dos colóides o limite entre a floculação e a defloculação se situa entre ± 30 mV.

5.5.4 - A Interação entre as Partículas Coloidais

De acordo com Rolfe (2004), estudos sobre a interação entre partículas (planas ou esféricas) em função do potencial zeta, da natureza do sólido e dos líquidos, e dos íons presentes, podem ser resumidas pela teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeck theory) da estabilidade coloidal, e tem como valor qualitativo mostrar os efeitos dos contra-íons nos sistemas coloidais.

Esta teoria sugere que a estabilidade das partículas na solução é dependente de uma energia potencial total E_T , assim, a interação entre as partículas pode ser representada pela seguinte equação:

$$E_T = E_A + E_R \quad (5.5.2)$$

Onde: E_T é a energia total de interação, E_A é a energia de atração e E_R é a energia de repulsão.

A energia de atração se deve às forças de van der Waals e depende da natureza do meio de suspensão, das massas das partículas e da distância de separação entre elas, estas interações são de curto alcance e são efetivas apenas em distâncias da ordem do tamanho da partícula.

A energia de repulsão se deve à interação das duplas camadas elétricas, como consequência depende diretamente do potencial zeta, que é função da distância entre as partículas.

Esta teoria propõe que uma barreira energética resultante das forças repulsivas impede que duas partículas se aproximem e se unam. Mas se as

partículas colidirem com uma energia suficiente para ultrapassar esta barreira, a força atrativa irá colocá-las em contato e elas irão se unir fortemente e de forma irreversível. Entretanto se as partículas tem uma forte repulsão, a dispersão irá resistir à floculação e o sistema coloidal será estável. Se o mecanismo de repulsão não existir então a floculação ou coagulação eventualmente ocorrerá.

Barba et al. (1997) comentam que, para um sistema ser estável é fundamental a existência de uma barreira energética que evite a aglomeração das partículas. Cada sistema coloidal apresenta um valor de potencial zeta crítico, no qual a energia repulsiva supera a atrativa, em um dado intervalo de distância de separação, produzindo uma barreira energética contra a floculação. Para prevenir a aglomeração, esta barreira deve ser superior à energia cinética das partículas devido ao seu movimento browniano. Este movimento, que as partículas coloidais adquirem por colisão com as moléculas do meio dispersante, depende da temperatura e das dimensões das partículas, mostrando um movimento apreciável aquelas partículas de tamanho inferior a $1\mu\text{m}$. Assim, mesmo em processos de misturas que produzem uma elevada energia cinética, deve-se aumentar a barreira de repulsão ou empregar outros mecanismos de estabilização com o objetivo de retardar a aglomeração.

Num diagrama DLVO se distingue dois mínimos, um primário e um secundário, assim como a barreira energética. O mínimo primário apresenta-se nas distâncias próximas às dimensões moleculares, enquanto que o mínimo secundário situa-se a distâncias da ordem do tamanho da partícula (BARBA, 1997).

Em certas situações (exp. altas concentrações de sais), existe a possibilidade de no “mínimo secundário” ocorrer várias adesões mais fracas e potencialmente reversíveis entre as partículas. Estes flocos fracos são suficientemente estáveis para resistirem ao movimento browniano, mas podem dissociar sob forças aplicadas externamente por uma intensa agitação (ROLFE, 2004).

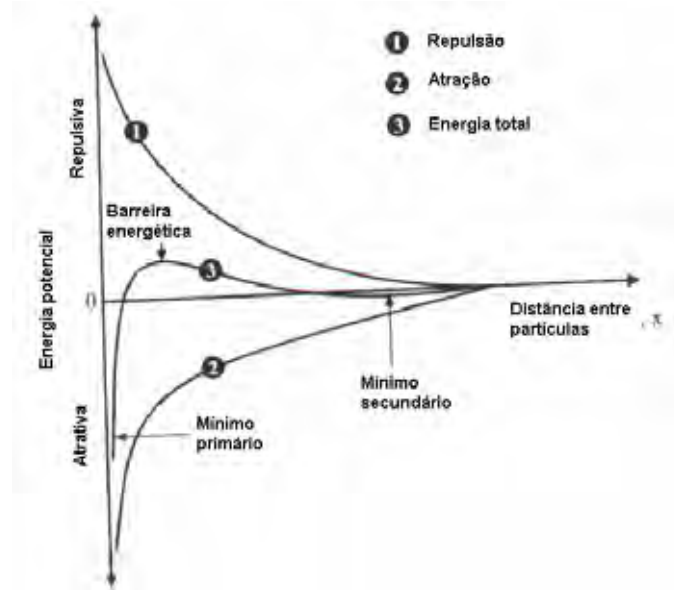


Fig. 5.5.5 - Energia potencial de interação entre duas partículas com dupla camada elétrica (BARBA, 1997).

Barba et al. (1997) mostram que o potencial zeta depende fundamentalmente da carga superficial das partículas e da concentração dos contra-íons.

Quando se aumenta a concentração dos contra-íons, o potencial zeta diminui e conseqüentemente a energia de repulsão, reduzindo a barreira energética contra a floculação, figura 5.5.6. Por outro lado, a natureza dos contra-íons também tem um efeito, pode-se verificar que os íons de Ca^{2+} , de menor tamanho e de maior carga que os de Na^+ reduzem a barreira energética contra a floculação, figura 5.5.7.

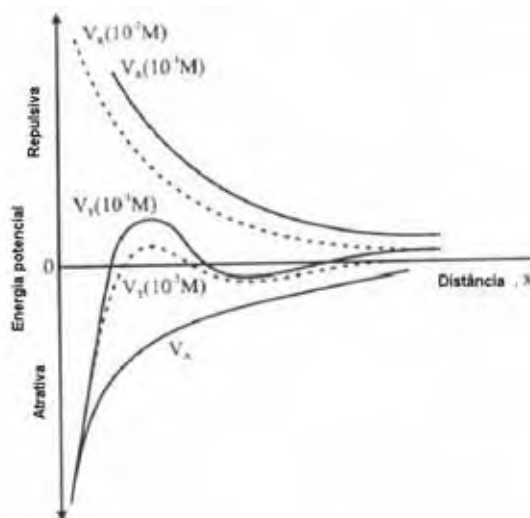


Fig. 5.5.6 - Efeito da concentração dos contra-íons sobre a energia de interação (BARBA, 1997).

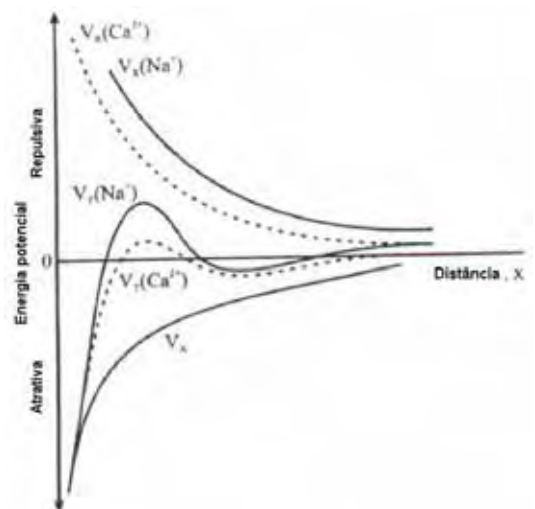


Fig. 5.5.7 - Efeito da natureza dos contra-íons sobre a energia de interação (BARBA, 1997).

Finalmente, as forças de repulsão podem ter natureza estérica. Esta repulsão se deve à adsorção sobre a superfície das partículas de compostos de elevado volume que impedem a aproximação entre as partículas. Em geral, esta repulsão é proporcional à espessura da camada adsorvida e à natureza química e concentração das moléculas adsorvidas.

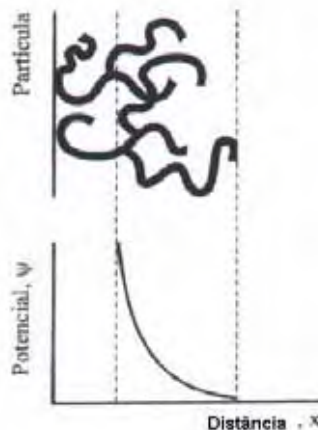


Fig. 5.5.8 - Repulsão estérica (BARBA, 1997).

5.5.5 - Defloculação

Conforme Barba et al. (1997), para manter a estabilidade de um sistema coloidal, as forças repulsivas precisam dominar, e isto pode ser conseguido por dois mecanismos fundamentais:

- Eletrostático ou estabilização de cargas - este efeito na interação das partículas é devido à distribuição de espécies carregadas no sistema.
- Repulsão estérica - envolve polímeros adicionados a um sistema que são adsorvidos nas superfícies das partículas prevenindo a aproximação das superfícies das partículas até o contato.

Existem modos diferentes de promover o mecanismo eletrostático, um deles consiste em aumentar a repulsão mediante a modificação da carga superficial existente nas partículas, através da mudança do pH do meio. Como as arestas dos cristais possuem um caráter anfótero, em pH básico, as arestas ficam com cargas negativas e ocorre repulsão, ver figura 5.5.1.

Outro mecanismo consiste em modificar o potencial zeta mediante a introdução de cátions que, em forma solvatadas sejam grandes e pouco carregados. Estes cátions proporcionam um potencial zeta elevado, devido a sua limitada capacidade para reduzir o potencial elétrico nas proximidades das partículas. Hofmeister montou uma seqüência destes cátions em ordem crescente em função de sua capacidade de deflocação:



Entretanto, os cátions floculantes, devido à sua carga, são adsorvidos pelas partículas com maior força que os íons defloculantes, e sua posterior remoção é difícil, a menos que se coloque um excesso do cátion defloculante ou se elimine da solução o cátion floculante. A adição de um eletrólito em excesso não é um método prático, pois reduz o potencial zeta, originando o fenômeno de hiperdeflocação ou sobredeflocação. Portanto prefere-se eliminar os cátions floculantes por precipitação ou por sua introdução em um complexo.

A introdução de compostos de elevado volume e que possam ser adsorvidos pela superfície das partículas podem proporcionar uma forte repulsão do tipo estérica. Normalmente estes compostos têm caráter iônico e modificam a carga superficial da partícula e como conseqüência a repulsão eletrostática.

Este fato se deve à formação de grandes ânions coloidais que se adsorvem sobre a partícula e limitam a entrada de cátions na dupla camada. Algumas argilas que contém matéria orgânica mostram este efeito quando são defloculadas com carbonato de sódio. Nesta situação, o defloculante pode reagir com o material orgânico para dar um ânion orgânico complexo que atua como colóide protetor.

Quando há ânions em excesso na suspensão, estes também podem ser adsorvidos sobre as partículas argilosas, aumentando sua carga negativa. Isto se verifica apenas para alguns tipos de ânions de carga elevada. Assim, ao adicionar alguns ácidos na suspensão, como ácido oxálico ou fosfórico, não se produz a flocação, já que os sais alcalinos destes ácidos são defloculantes enérgicos.

Os defloculantes habitualmente utilizados na indústria cerâmica são eletrólitos, em que tanto o cátion como o ânion contribuem para a estabilidade coloidal das partículas. Estes defloculantes são sempre sais de sódio (ou amônia em certos casos), cujo contra-íon proporciona um elevado potencial zeta.

Normalmente se usa uma combinação de defloculantes com mecanismos diferentes.

Tabela 5.5.1 - Ação de diferentes defloculantes (BARBA, 1997).

	Eletrostático			Estérico
	Adição de cátions defloculantes	Eliminação de cátions flocculantes	Modificação da carga superficial	
Silicato de sódio	■	■	■	■
Carbonato de sódio	■	■	■	
Fosfatos	■	■	■	■
Poliacrilatos	■		■	■
Huminatos	■		■	■

Um dos defloculantes que já foi muito usado é o carbonato de sódio, este eletrólito atua modificando a carga superficial das partículas, introduzindo íons defloculantes (Na^+), e reage com os íons de Ca^{2+} existentes na suspensão, precipitando-os na forma de CaCO_3 , o que facilita a substituição por Na^+ na superfície da partícula. O carbonato de sódio não é um defloculante muito enérgico, normalmente se utiliza junto com o silicato de sódio.

O silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) é um defloculante mais enérgico, pois introduz o Na^+ , precipita os íons de Ca^{2+} na forma de silicato de cálcio e aumenta o pH, além de formar um colóide protetor que impede que as partículas se aproximem. Na presença de elevadas concentrações de cálcio, forma-se um gel de silicato de cálcio que pode interferir na reação, reduzindo sua efetividade.

Existe uma ampla variedade de relações molares $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ (desde 1:1,5 até 1:4), em geral quanto maior é a proporção de SiO_2 maior é a capacidade defloculante.

O silicato de sódio pode causar a flocculação quando a argila está contaminada com gesso (sulfato de cálcio) devido a dupla decomposição que tem lugar entre o eletrólito e o sal, com a formação de silicato de cálcio insolúvel e sulfato de sódio muito solúvel. Como resultado desta reação, os íons sulfatos livres podem substituir os íons hidroxila na dupla camada, reduzindo o potencial zeta, o que origina a flocculação da suspensão. Este fato pode ser evitado com a adição de uma pequena quantidade de hidróxido de bário, que forma sulfato de bário insolúvel (RAVAGLIOLI, 1989).

Os polifosfatos são amplamente utilizados devido ao seu rendimento, através de diferentes mecanismos:

- capacidade para complexar o cálcio e eliminá-lo da solução.
- quimiadsorção superficial sobre as partículas, provocando um aumento da carga negativa e impedindo a aproximação das partículas mediante um mecanismo estérico.
- aumentando o pH da suspensão.

Os polifosfatos mais utilizados são o tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) e o hexametáfosfato de sódio ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$). O tripolifosfato proporciona um pH básico ao meio e possui um grande poder complexante. O hexametáfosfato proporciona um pH ligeiramente básico e devido a sua estrutura de cadeia longa, uma maior repulsão estérica.

Do mesmo modo que ocorre com o carbonato de sódio, os fosfatos potencializam a ação do silicato de sódio quando são usados conjuntamente, devido à eliminação do cálcio. Estes compostos se hidrolisam com o tempo, rompendo-se em moléculas menores, este fenômeno se acelera com a temperatura. Este comportamento obriga a preparar as dissoluções no momento em que vão ser utilizadas. Os polifosfatos de cadeia curta são mais estáveis que os de cadeia longa.

Por último estão os poliacrilatos, que são sais de sódio ou amônia do ácido acrílico ($\text{CH}_2=\text{CHOOH}$) que forma polímeros poliacrilato de sódio e poliacrilato de amônia (PA-Na e PA-NH₄). Seu mecanismo de ação é por aumento do pH da suspensão, introdução de cátions e ânions defloculantes (Na^+ ou NH_4^+ e PA^-) e efeito estérico. Estes polímeros são muito estáveis com o tempo e a temperatura, não sendo muito afetados pela presença de eletrólitos, suas propriedades dependem de seu peso molecular.

6 - METODOLOGIA

6.1 - Etapas de Campo

Foram feitas várias visitas às jazidas de argila do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes tendo como referência um mapa de localização apresentado por Christofolletti (2003), e foram levadas em consideração as características descritas em termos mineralógicos e químicos apresentadas para cada jazida.

Após percorrer todas as jazidas foram selecionadas inicialmente duas: mina Cruzeiro e a jazida Morro Alto (Rocha).

A mina Cruzeiro situada na cidade de Limeira, que teve o início de sua exploração baseada na extração de calcário dolomítico, atualmente tem grande importância no abastecimento de argilas para as indústrias cerâmicas da região que a utilizam no processo de preparação de massa via seca e tinha também como destino duas fábricas situadas no Estado do Espírito Santo. Em uma delas a argila entra como parte da formulação da massa produzida por via úmida para fabricação de revestimentos cerâmicos; esta descoberta proporcionou grande entusiasmo para escolha desta mina.

Outras características importantes que levaram à escolha desta mina foram: a exposição contínua, na frente de lavra, do perfil que se estende da base da Formação Iratí até a porção intermediária da Formação Corumbataí (mais de 60 metros de espessura, dos quais cerca de 45 metros referem-se à Formação

Corumbataí), em função da exploração para corretivo de solos (Formação Irati) e uso cerâmico (Formação Corumbataí); por ser uma lavra organizada com bancadas bem determinadas e ter sido objeto de pesquisa de outros integrantes do Grupo de Pesquisa “Qualidade em Cerâmica” do DPM/IGCE/UNESP - Rio Claro, que levantaram a coluna estratigráfica e realizaram estudos de caracterização mineralógica, petrográfica e tecnológica voltada para a via seca.

A jazida Morro Alto encontra-se situada no município de Araras e foi parcialmente explorada, deixando o perfil aberto. Em relação à distribuição espacial das jazidas do Pólo e aspectos mineralógicos/petrográficos, ela está localizada num ponto bem distante da mina Cruzeiro, buscando desta forma tornar ampla a área de estudo tanto na horizontal como na vertical. Esta jazida também encontra-se próxima à mina Paganotti, que é correlacionável, quanto ao posicionamento estratigráfico, à mina Cruzeiro, portanto explora estratos justapostos ao que aflora na base da jazida Morro Alto. Geograficamente a mina Paganotti situa-se na base da mesma encosta que contém a jazida Morro Alto, o que indica que esta região pode se tornar uma grande área de exploração de argila para uso na indústria cerâmica. Com o avanço das explorações nas duas cavas poderá expor, em um mesmo local e de forma contínua, cerca de 100 metros da coluna estratigráfica da Formação Corumbataí, considerando a topografia e o posicionamento horizontal dos estratos.

Analisando-se a distribuição destas minas e jazidas no Mapa de Localização, surgiu a idéia de incluir mais uma mina, sendo escolhida a mina Partezani localizada no município de Rio Claro, a qual está próxima a uma grande concentração de minas, como a do Coxo, Pieroni, Parallupe, Almeida, Estrela D’Alva, apesar desta região possuir características de alteração acentuada nas argilas das bancadas superiores. A mina Partezani pela sua grande extensão territorial, permitia diversas opções de escolha para a realização deste trabalho. Esta mina está estrategicamente distante das outras áreas escolhidas, fazendo valer o princípio de se ter uma ampla área de estudo, supondo que estas argilas possam ter características diferentes em termos de comportamento cerâmico, fato que já é reconhecido pelas cerâmicas da região e pelos estudos já desenvolvidos sobre a Formação Corumbataí. Esta, a exemplo da mina Cruzeiro, está posicionada na base da coluna estratigráfica da Formação Corumbataí

A localização das áreas de amostragem foram obtidas por meio de aparelho GPS e georreferenciadas, as informações encontram-se no ítem 4 - Localização da Área de Estudo.

6.1.1 - Coleta de Amostras

A coleta das amostras foi feita com perfuratriz de acionamento pneumático, e o material foi cuidadosamente recolhido e armazenado em sacos plásticos e identificados. Na identificação das amostras foram registradas as seguintes informações: o nome da amostra, fazendo referência à jazida e bancada, a data da coleta, a profundidade do furo e o posicionamento dado pelo GPS. Foi dada atenção à quantidade coletada para que não faltasse material durante a etapa de laboratório, foi determinada uma quantidade mínima de 30 kg por amostra.

6.2 - Preparação das Amostras

6.2.1 - Quarteamento

Princípios do Método

Separação das amostras em quantidades menores através do quarteamento das amostras coletadas para garantir a representatividade das alíquotas nos ensaios de laboratório.

Equipamentos

- Quarteador do tipo Jones.
- Bandejas de alumínio.
- Concha metálica de 1 litro.
- Sacos plásticos.
- Etiquetas.

Amostra

O fato da amostra ter sido coletada com perfuratriz, determinou um tamanho de fragmentos inferior a 8 mm, tamanho este muito inferior à abertura de 20 mm das aletas do quarteador. Torna-se necessário uma secagem prévia do material coletado para que não haja aderência da amostra nas paredes do quarteador. Dependendo da granulometria do material amostrado pode ser necessária uma britagem prévia ao procedimento de quarteamento.

Procedimento

O material seco é despejado dentro do quarteador com o auxílio da concha metálica com movimentos suaves de tal forma que o material seja distribuído uniformemente para todas as aletas do quarteador. O material ao passar pelo quarteador é distribuído em duas frações iguais e recolhidos pelas bandejas de alumínio, toma-se uma das bandejas e repete-se o procedimento até se chegar à quantidade de material necessária para os ensaios de laboratório. Foram separadas amostras nas quantidades de 3 kg, que foram armazenadas em sacos plásticos e identificadas.

6.2.2 - Preparação das Amostras por Moagem a Seco em Moinho de Martelos

Princípios do Método

O método de moagem a seco em moinho de martelos, permite uma primeira redução no tamanho de partículas da amostra e promove uma melhor homogeneização do material.

Equipamentos

- Estufa de secagem (± 5 °C) ou equipamento similar.
- Britador de mandíbulas ou equipamento similar.
- Moinho de martelos ou equipamento similar.
- Peneira de malha #35 ASTM (abertura de 0,5 mm).
- Sacos plásticos.
- Etiquetas.

Amostra

A amostra deve se encontrar suficientemente seca para o seu processamento. Se a amostra for submetida somente à trituração, a umidade não deve ser superior a 10% (% em peso sobre base seca), dependendo do material a ensaiar. Caso contrário a argila se adere às paredes do equipamento, dificultando a realização desta operação. Assim, quando está muito úmida, deve ser realizada uma secagem prévia a uma temperatura não superior a 110 °C. O período de tempo que deve permanecer o material no secador dependerá de sua umidade inicial e sua capacidade de perdê-la, assim como da quantidade. Geralmente o período de secagem será inferior a 1 hora. Se a amostra for submetida a uma moagem via seca para a obtenção de uma granulometria mais fina, esta deverá estar completamente seca. Neste caso, o período de secagem será em geral de 24 horas, para quantidades até 3 kg.

Procedimento

Uma trituração prévia poderá ser necessária antes da moagem, se o material tiver um tamanho superior a 2cm, num triturador de mandíbulas ou num equipamento similar. Previamente à trituração, devem ser limpos perfeitamente os dentes do triturador e a caixa de recolhimento da amostra para evitar possível contaminação. Pode ser realizada uma limpeza adicional, passando uma pequena quantidade da amostra. Se não dispor de um equipamento de trituração, esta operação poderá ser realizada com um martelo ou um moinho de martelos devidamente adaptado.

Após a trituração, a moagem via seca será realizada em um moinho de martelos. A peneira de saída do moinho dependerá do tamanho que se queira obter, foi escolhida para a preparação da amostra uma peneira de abertura de 2 mm, de modo que o material obtido tenha um tamanho de partículas passante em peneira de laboratório de #35 ASTM (0,5 mm).

A limpeza do moinho tem grande importância, que deverá ser feita depois do término da moagem, com a ajuda de uma faca ou outro objeto cortante, um pano e ar comprimido.

Previamente à moagem, também poderá ser realizada uma limpeza adicional, passando uma pequena quantidade do material a ser moído.

6.2.3 - Preparação das Amostras por Moagem a Seco em Moinho de Bolas Planetário

Princípios do Método

A moagem a seco em moinhos de bolas planetário teve como objetivo a redução de tamanho de partículas das amostras para sua posterior utilização no ensaio de determinação da curva de defloculação. Este método foi aplicado por permitir um maior controle da distribuição granulométrica no processo de moagem, por não haver a necessidade do uso de defloculantes para se fazer a descarga do moinho e também para evitar a influência de íons presentes nas argilas e sujeitos à solubilização, fazendo com que o resultado obtido evidencie a atuação dos argilominerais nas medidas de viscosidade. Foi escolhido um resíduo de 1-2% na malha 80 ASTM (0,177 mm de abertura) para se controlar o tempo de moagem. Este valor de resíduo está relacionado com a abertura das malhas das peneiras utilizadas industrialmente no processo de preparação de massa via úmida (AMORÓS, 1994) e também para evitar problemas de defloculação que são ocasionados por uma moagem excessiva (RAVAGLIOLI, 1989).

Equipamentos

- Estufa de secagem ($\pm 5^\circ \text{C}$) ou equipamento similar.
- Moinho de bolas planetário de laboratório.
- Jarras de 1000 ml.
- Bolas de alumina de 13-20 mm de diâmetro.
- Cronômetro ($\pm 1 \text{ s}$).
- Peneiras #80 e #200 ASTM (respectivamente 0.177 mm e 0.074 mm de abertura).
- Pincel e espátula.
- Recipiente para pó peneirado.
- Sacos plásticos.
- Etiquetas.

Amostra

A amostra deve ter sido previamente moída conforme o procedimento 6.2.2 (Preparação das Amostras por Moagem a Seco em Moinho de Martelos). Antes de ser realizada a moagem no moinho de bolas planetário a amostra deve ser completamente seca, deixando-a em estufa por um período de 24h a uma

temperatura não superior a 110°C, para que não ocorra a aderência da argila no recipiente nem nas bolas de moagem.

Procedimento

Para a preparação das amostras por este método são necessárias 500g de argila completamente seca para cada moagem, tomando-se cuidado de verificar a quantidade total de amostra que deve ser preparada, em função da quantidade de curvas de defloculação que se deseja obter através da variação do conteúdo de sólidos.

O fabricante recomenda a calibração da carga de bolas de alumina, da seguinte forma:

1- Medir o volume interno do moinho a ser calibrado

2- Utilizar a seguinte proporção para a divisão da carga de esferas considerando 60% do volume medido em peso de esferas: 40% de esferas de 20mm de diâmetro, 30% de esferas de 16mm de diâmetro e 30% de esferas de 13mm de diâmetro.

Controlar o tempo de moagem com o cronômetro até que se atinja um resíduo de 1 a 2% na #80, e X% na #200. O resíduo em porcentagem é calculado através da amostragem de uma alíquota de 100g de material que é peneirado na malha 80 e 200 ASTM e calculada a porcentagem retida em cada malha para cada 100g.

$$R = \frac{m_r}{m_a} \times 100$$

R = resíduo (%)

m_r = massa do resíduo (g)

m_a = massa da alíquota (g)

A amostra moída deve ser recolhida com auxílio do pincel e da espátula e ser guardada em sacos plásticos e os valores obtidos de resíduo e o tempo de moagem devem ser registrados.

6.2.4 - Preparação das Amostras por Moagem a Úmido

Princípios do Método

A moagem a úmido em moinho de bolas planetário de laboratório tem como objetivo a redução do tamanho de partículas para sua posterior utilização na realização do ensaio de determinação das curvas reológicas. Ao contrário da preparação a seco, a moagem a úmido irá representar melhor o processo de moagem industrial de forma a realçar os aspectos de liberação de íons que estejam presentes nas argilas além do comportamento dos argilominerais, através das medidas reológicas. Neste tipo de moagem nota-se uma dificuldade maior de se controlar a distribuição do tamanho de partículas em função do tempo de moagem, pois deve ocorrer um tempo de moagem para que o sólido forme uma suspensão e este tempo acaba ocasionando uma distribuição do tamanho de partículas menor do que pelo método de preparação a seco, desta forma foi utilizada uma peneira de #200 (abertura de 0,074 mm) para se controlar o resíduo. Para a realização desta moagem a úmido foram utilizadas as informações da quantidade de defloculante mínima a partir das curvas de defloculação obtidas com o material moído a seco.

Equipamentos

- Estufa de secagem (± 5 °C) ou equipamento similar.
- Moinho de bolas planetário de laboratório.
- Jarras de 1000 ml.
- Bolas de alumina de 13-20 mm de diâmetro.
- Cronômetro (± 1 s).
- Peneiras #200 ASTM (0.074 mm de abertura).
- Picnômetro.
- Recipiente para barbotina com tampa.
- Balança digital.
- Proveta de vidro de 100 ml.
- Becker de vidro de 50 ml.

Amostra

A amostra deverá ser moída previamente conforme o procedimento 6.2.2 (Preparação das Amostras por Moagem a Seco em Moinho de Martelos). Embora a amostra seja moída via úmida é preferível fazer uma secagem prévia e determinar o

teor de umidade, para que possa ser calculado corretamente a quantidade de água a ser adicionada para a obtenção de uma barbotina com densidade de 1,65 g/ml.

Procedimento

Para a preparação das amostras por este método são necessárias 350g de argila seca, água deionizada e defloculante.

Recomenda-se a calibração da carga de bolas de alumina, como no procedimento descrito no item 6.2.3.

O tempo de moagem foi determinado para cada amostra em função do resíduo obtido em #200 ASTM. Testes prévios indicaram ser impossível a utilização da #80 ASTM devido ao fato de não gerar resíduo na mesma ou gerar uma quantidade muito pequena.

O resíduo pode ser determinado através da coleta de uma alíquota da barbotina numa quantidade aproximada de 50g a qual foi peneirada em #200 ASTM, este resíduo úmido é coletado com auxílio de espátula e limpeza desta com piceta contendo água e a seguir colocado em estufa.

O resíduo pode ser calculado pela seguinte fórmula:

$$R(\%) = \frac{m_{rs} \times m_{sus}}{m_{al} \times m_s} \times 100$$

onde:

m_{rs} = massa do resíduo seco

m_{sus} = massa da suspensão

m_{al} = massa da alíquota úmida

m_s = massa de sólido seco

A quantidade de água deionizada a ser introduzida será determinada em função do tipo de material, e da densidade que se deseja obter; neste trabalho foi escolhida a densidade de 1,65 g/ml. O conteúdo de sólidos deve ser mantido constante para as diferentes amostras para que possa ser feita uma comparação dos resultados.

O conteúdo de sólidos foi calculado baseado na seguinte tabela de densidade real obtidas para algumas argilas da região por picnômetro de Hélio.

Tab.6.2.1 - Valores de densidade real de argilas da Fm. Corumbataí.

Nº	Amostra	Dens.Real(g/cm ³)
1	Argila Granusso	2,67
2	Ornato sazoadada (Cruzeiro)	2,56
3	Cava Abandonada	2,34
4	Morro Alto vermelha (Rocha)	2,62
5	Argila Paganotti	2,43
6	Ornato atual (Cruzeiro)	2,68
7	Banco frente da lavra (Cruzeiro)	2,64
8	Cascalho frente da lavra (Cruzeiro)	2,60
9	Morro Alto Amarela (Rocha)	2,59

Cálculo:

Densidade da barbotina = $d_{\text{barbotina}}$ (g/cm³)

Densidade da argila = d_{argila} (g/cm³)

Densidade da água = 1,00 (g/cm³)

$C_{\text{água}}$ = Quantidade de água (%)

C_{argila} = Quantidade de argila (%)

$$1/d_{\text{barbotina}} = C_{\text{água}}/d_{\text{água}} + C_{\text{argila}}/d_{\text{argila}}$$

$$C_{\text{água}} + C_{\text{argila}} = 1$$

Resolvendo o sistema acima, pode-se obter a quantidade de água e sólido para uma determinada densidade da suspensão. Pode-se fazer uma correção da quantidade de água a ser adicionada em função da umidade da argila, desta forma é adicionada uma quantidade de água descontando o valor da umidade inicial da argila, que pode ser obtido em porcentagem de massa seca com a utilização de uma balança que possua um dispositivo de aquecimento.

Com as quantidades de água, argila e defloculantes devidamente pesados e medidos para a preparação da barbotina, são introduzidos no moinho de bolas planetário e o tempo de moagem controlado em função do resíduo que se deseja obter. Após a moagem são feitas as medições de resíduo em peneira #200 ASTM e densidade aparente com o picnômetro, em seguida os dados devem ser anotados.

6.3 - Ensaio Reológicos

6.3.1 - Determinação das Curvas de Defloculação

Princípios do Método

O objetivo deste ensaio é determinar a curva de defloculação para amostras de argilas. Através das curvas de defloculação é possível fazer análises que permitam a preparação de barbotinas com diferentes concentrações de sólidos e com diferentes tipos de defloculantes.

Equipamentos

- Viscosímetro: rotacional (± 20 cP), marca Brookfield, modelo LV-DV II +
- Balança ($\pm 0,01$ g)
- Estufa (± 5 °C)
- Misturador
- Espátula
- Becker de vidro de 500 ml
- Cronômetro ($\pm 0,1$ s)
- Recipiente cilíndrico de, aproximadamente 7 cm de altura e 5 cm de diâmetro de vidro

Amostra

As amostras são preparadas de acordo com o procedimento 6.2.3 (Preparação das Amostras por Moagem a Seco em Moinho de Bolas Planetário). A quantidade mínima de material necessária para realizar uma curva de defloculação é de 300g de sólido, a qual deverá estar bem seca e homogênea.

O defloculante empregado foi o silicato de sódio, Na_2O (SiO_2), peso molecular 194, com a seguinte especificação:

Tab. 6.3.1 - Especificações de silicato de sódio.

Ensaio	Especificação	Resultados
Densidade (°Bé)	52,00 - 53,00	52,6
Massa Específica (g/cm^3)	1,560 - 1,585	1,57
Viscosidade (cP)	900 - 1400	1000
Na_2O (%)	14,50 - 15,50	15,05
SiO_2 (%)	31,50 - 33,00	32,7
Sólidos Totais	46,00 - 48,00	47,75
Relação	2,10 - 2,20	2,17

Procedimento

Num recipiente cilíndrico de 500ml, coloca-se a quantidade necessária de água deionizada e defloculante nesta ordem, em seguida colocar no misturador. O defloculante escolhido para este trabalho foi o silicato de sódio, por ser o defloculante mais usual industrialmente. Como ponto de partida é preparada uma barbotina com a densidade de 1,65 g/ml, que fornecerá uma curva de referência, de tal forma que, se a viscosidade aparente mínima for menor que 250 cP, deve-se aumentar o conteúdo de sólido preparando-se uma nova barbotina, se a viscosidade aparente mínima for maior que 250 cP, deve-se diminuir o conteúdo de sólidos na próxima barbotina. Procedendo-se desta maneira, é possível obter uma sequência de curvas de defloculação com diferentes quantidades de sólidos.

Adicionar aos poucos o sólido, um mínimo de 300g, sem parar de agitar para este incorporar perfeitamente. Uma vez colocado todo o material, recolher o sólido que estiver aderido no agitador e na parede do recipiente, repetir esta operação o quanto for necessário até o término da agitação. Deixar a amostra agitando durante 30 minutos.

Após o período de agitação, realizar a primeira medida no viscosímetro rotacional. As medições podem ser impossibilitadas de serem feitas na primeira adição de defloculante, devido à gelificação da suspensão. As medições devem ser feitas imediatamente após a amostra ter sido agitada em velocidades que podem variar de 750 à 1500 RPM, de modo a se garantir um completo efeito de desagregação. Em seguida a barbotina é colocada no recipiente de vidro de 5 cm de diâmetro, as dimensões do recipiente provocam interferências nas medições de viscosidade aparente, no caso deste trabalho foi definida estas dimensões do recipiente por recomendações fornecidas por Amorós (1998) e por testes realizados com recipientes de maior diâmetro, onde pode ser verificado a influência da gelificação de parte da barbotina, que se encontra a uma distância na qual a movimentação do *spindle* não produz nenhum efeito. Nas medições feitas no viscosímetro rotacional, foi fixado um tempo de 30 segundos para a leitura, depois do acionamento do motor do *spindle*, para que possa ser criada uma estabilidade no gradiente de velocidade da barbotina que está em contato com o *spindle*. Foi escolhida uma velocidade de rotação de 100 RPM para o *spindle* LV-2. O processo de escolha do *spindle* depende das características reológicas da barbotina, e pode

ser determinado pelo método da tentativa e erro. É verificado o acerto da escolha quando o valor do torque obtido está entre 10 e 100%, mas para se ter uma precisão maior nas medidas é necessário que o *spindle* escolhido permita que as medidas sejam realizadas numa faixa de torque o mais alta possível, sendo que o limite máximo da escala é o valor de 100%. Simultaneamente, deve ser testada a velocidade, que também vai provocar alteração no torque, permitindo que a leitura seja realizada ou não. Como para a determinação da curva de defloculação haverá uma variação grande da viscosidade em função da adição do defloculante, devem ser feitos vários testes para se determinar a melhor combinação entre o modelo do *spindle* e a velocidade, nota-se que uma vez definido estes parâmetros eles não devem ser mudados ao longo do ensaio, pois trata-se de medidas de viscosidade aparente de comportamentos não-newtonianos.

Obtido o primeiro ponto, adiciona-se uma quantidade conhecida de defloculante, anotando-o, sugere-se uma quantidade de 0,1% em relação à massa seca de sólido para cada nova adição. Em seguida, agita-se a barbotina durante 5 min e volta a se medir a viscosidade. Assim, sucessivamente, até se obter a curva de defloculação completa.

A curva de defloculação pode ser plotada tendo os valores de viscosidade aparente em cP ou mPa.s apresentados no eixo das ordenadas e os valores da porcentagem de defloculante no eixo das abscissas.

A porcentagem de defloculantes pode ser calculada pela seguinte equação:

$$CD = \frac{m_d}{m_s} \times 100$$

onde:

m_d = massa de defloculante (g)

m_s = massa do sólido seco na barbotina (g)

6.3.2 - Determinação das Curvas Reológicas

Princípios do Método

O objetivo deste ensaio é fazer medições dos seguintes parâmetros reológicos: viscosidade, tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento, através da variação contínua da taxa de cisalhamento (velocidade de rotação do *spindle*), inicialmente crescente e depois decrescente. Com estes parâmetros é possível a construção de gráficos, sendo os mais comuns os que mostram a variação da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento e outro que mostra a variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento. Para as medições da tensão de cisalhamento e da taxa de cisalhamento é necessário a utilização de certos dispositivos, que através de suas características geométricas permitem os cálculos destes parâmetros, para este trabalho, foi escolhido o dispositivo de pequenas amostras SC-4 da Brookfield.

Equipamentos

- Viscosímetro: rotacional ($\pm 20\text{cP}$), marca Brookfield, mod. LV-DV II +
- Misturador
- Espátula
- Becker de vidro de 500 ml
- Cronômetro ($\pm 0,1\text{ s}$)
- Dispositivo de pequenas amostras SC-4, marca Brookfield

Amostra

As amostras são preparadas de acordo com o procedimento 6.2.4 (Preparação das Amostras por Moagem a Úmido). A quantidade mínima de material necessária para preparar a barbotina é de 300g de sólido e a quantidade de defloculante é aquela determinada pela curva de defloculação onde se obteve o menor valor de viscosidade aparente. Para este trabalho foi fixada a densidade da barbotina em 1,65 g/ml, pelo fato de que com este valor foi possível obter as curvas de defloculação de todas as amostras estudadas. Este valor de densidade não é nem muito baixo, que se torne distante do desejado para o processo industrial e, nem muito alto que possa prejudicar nas medições dos parâmetros reológicos.

Procedimento

Após a obtenção da barbotina, a mesma é colocada no Becker de 500 ml e submetida à agitação em velocidades que podem variar de 750 à 1500 RPM para evitar a formação de aglomerados. Em seguida, a amostra é colocada no dispositivo SC-4 segundo as recomendações técnicas do equipamento.

O ensaio é iniciado com o acionamento do motor na menor velocidade de rotação permitida pelo viscosímetro, então progressivamente a velocidade é aumentada até atingir o máximo gradiente de velocidade que o equipamento permite ler, que vai depender do comportamento reológico de cada amostra, então a velocidade é diminuída progressivamente até a velocidade inicial. Foi escolhido um tempo de 10 s para se fazer a leitura dos parâmetros após cada troca de velocidade, este tempo não pode ser muito curto para não causar erro de leitura devido ao fato da suspensão não estar sofrendo a taxa de cisalhamento imposta pela movimentação do *spindle* e não pode ser muito alto para não ocorrer a formação de aglomerados ou gelificação da suspensão. Deve-se evitar a variação de temperatura para que não seja um fator de interferência na comparação das medidas das diferentes amostras. Recomenda-se realizar os ensaios em uma sala climatizada ou com um banho térmico.

Leitura complementar sobre a operação e funcionamento do viscosímetro LV-DV-II + pode ser conseguida no *site* da Brookfield Engineering Labs (2006).

6.4 - Determinação do Tempo de escoamento. Viscosímetro de Orifício (Copo Ford)

Princípios do Método

Realizar medidas do tempo de escoamento de suspensões argilosas, que são freqüentemente realizadas no controle de processo. O Copo Ford é considerado um viscosímetro quando sua utilização destina-se à determinação da viscosidade cinemática a 25 °C de fluidos com propriedades newtonianas, de escoamento entre 20s a 100s, utilizando-se juntamente com o viscosímetro os orifícios nº 2, 3 e 4. Como a maioria das suspensões argilosas possuem um comportamento não-

newtoniano, o qual se intensifica com o aumento da concentração de sólidos na suspensão, as medidas realizadas serão tratadas apenas como tempo de escoamento.

Equipamentos

- Viscosímetro de orifício Copo Ford nº4
- Recipiente de volume superior a 120 ml, para recolher o material
- Cronômetro
- Misturador

Amostra

A barbotina pode ser preparada de acordo com o procedimento 6.2.4 (Preparação das Amostras por Moagem a Úmido) ou pode ser preparada pelo método de preparo da suspensão empregado no procedimento 6.3.1 (Determinação das Curvas de Defloculação). As suspensões devem ser agitadas e homogeneizadas perfeitamente, mediante um misturador de laboratório, durante um período de aproximadamente 10 minutos antes da realização das medidas.

Procedimento

Nivelar o aparelho com o auxílio de nível de bolha por intermédio dos dois reguladores situados nos pés do aparelho, o mesmo deve estar limpo e seco.

Fechar o orifício com o dedo e preencher o copo com a amostra até o nível mais elevado. A presença de bolhas de ar interfere no resultado.

Remover o excesso com uma placa plana de vidro ou aço inox, retirar o dedo do orifício, acionando simultaneamente o cronômetro.

Na primeira interrupção do fluxo de escoamento, cessar o cronômetro e anotar o tempo em segundos.

Como resultado deve-se anotar o valor obtido do tempo de escoamento do copo (t), expresso em segundos com uma precisão de unidades, assim como a temperatura da barbotina. Além disso, deverá ser indicado que a determinação tenha sido realizada com um viscosímetro de orifício (Copo Ford nº4).

6.5 - Determinação da Densidade da Suspensão com Picnômetro

Princípios do Método

Realizar medidas de densidade aparente das suspensões argilosas. Dada pela seguinte fórmula:

$$D_{ap} = \frac{M}{V_a}$$

onde:

D_{ap} = densidade aparente (g/ml)

M = massa da amostra (g)

V_a = volume aparente da amostra (ml)

Equipamentos

- Balança de precisão ($\pm 0,1$ g)
- Picnômetro de 100 ml

Amostra

A barbotina pode ser preparada de acordo com o procedimento 6.2.4 (Preparação das Amostras por Moagem a Úmido) ou pode ser preparada pelo método empregado no procedimento 6.3.1 (Determinação das Curvas de Defloculação). As suspensões devem ser agitadas e homogeneizadas perfeitamente, mediante um misturador de laboratório, durante um período de aproximadamente 10 minutos antes da realização das medidas.

Procedimento

Pesar o picnômetro limpo e seco e tarar a balança, em seguida adicionar a suspensão, fechar com a tampa e efetuar a limpeza externa.

Pesar novamente o picnômetro e registrar o valor em g/ml.

6.6 - Determinação da Distribuição Granulométrica por Difração de Laser

Princípios do Método

Medir a distribuição granulométrica por difração a laser. Segundo Barba (1997), há uma diferença nas medidas realizadas num equipamento que se utiliza do princípio de sedimentação por absorção de raios X (Sedígrafo) de um que se utiliza a difração de laser, sendo que a distribuição granulométrica obtida pelo primeiro é mais fina que a do segundo, por consequência dos formatos das partículas argilosas.

Equipamentos

- Copo de Becker 600 ml
- Pipeta
- Equipamento Mastersizer 2000, fabricante Malvern.

Amostra

A barbotina pode ser preparada de acordo com o procedimento 6.2.4 (Preparação das Amostras por Moagem a Úmido). A amostra deve ser agitada e homogeneizada previamente.

Procedimento

Foram realizadas 2 medidas: a primeira sem ultra-som e a segunda com 30s de ultra-som, desta forma pode-se verificar a interferência causada pelo ultra-som na desagregação do material e sua interferência na distribuição do tamanho medido pelo laser.

São adicionadas gotas das barbotinas na solução de água previamente calibrada pelo equipamento, no geral foram suficiente 3 gotas de cada barbotina para obter um padrão adequado para a leitura, o que pode ser visto no gráfico apresentado pelo software do equipamento. São feitas 3 leituras de cada amostra e calculada uma média.

Parâmetros do equipamento:

- Pump speed: 2100 RPM
- Ultrasonic displacement: 13:50
- Ultra sonic timer: 00:30

7 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1. - Análise das Curvas de Deflocação

A determinação da curva de deflocação é um método muito utilizado para se medir a quantidade mínima de defloculante, que deve ser adicionada a uma suspensão argilosa, para se obter o menor valor de viscosidade aparente¹, graficamente é representada pela viscosidade aparente no eixo das ordenadas e pela porcentagem de defloculante em relação à massa seca de sólido no eixo das abscissas. Frequentemente o termo viscosidade é utilizado de forma errada no lugar de viscosidade aparente.

Outros fatores podem ser estudados quando se faz uma curva de deflocação, como o tipo de defloculante ou combinação destes que sejam mais eficazes e a variação da viscosidade em relação ao teor de sólidos da barbotina, sendo que se deseja obter uma suspensão com baixa viscosidade e com o maior teor de sólidos possível. Para este trabalho, a determinação destas curvas de deflocação servem como parâmetros para se comparar as diferenças que existem entre as bancadas (ou estratos) de uma jazida, assim como entre jazidas diferentes.

Em cada gráfico apresentado, das diferentes bancadas, estão presentes várias curvas de deflocação, onde cada uma representa uma determinada

¹ O termo viscosidade aparente é empregado devido ao fato da suspensão apresentar um comportamento não-newtoniano.

densidade, sendo que o tipo de defloculante usado foi sempre o mesmo, o silicato de sódio. O silicato de sódio é um defloculante muito usado industrialmente, e possui o menor preço no mercado em relação aos demais tipos de defloculantes. Evitou-se variar a distribuição granulométrica devido à forte influência da mesma na viscosidade da suspensão, através da preparação da amostra por moagem via seca em moinho de bolas planetário, ver item 6.2.3 (Preparação das Amostras por Moagem a Seco em Moinho de Bolas Planetário).

7.1.1 - Mina Cruzeiro

Os resultados apresentados nas figuras (7.1.1.a), (7.1.1.b), (7.1.1.c), (7.1.1.d) e (7.1.1.e) são das curvas de deflocação da mina Cruzeiro, referentes respectivamente, às amostras Cruz-B2, Cruz-B3, Cruz-B4, Cruz-B5 e Cruz-B6, que representam as bancadas indicadas na figura 4.1, sendo que a amostra da base é a Cruz-B2 e a amostra do topo a Cruz-B6.

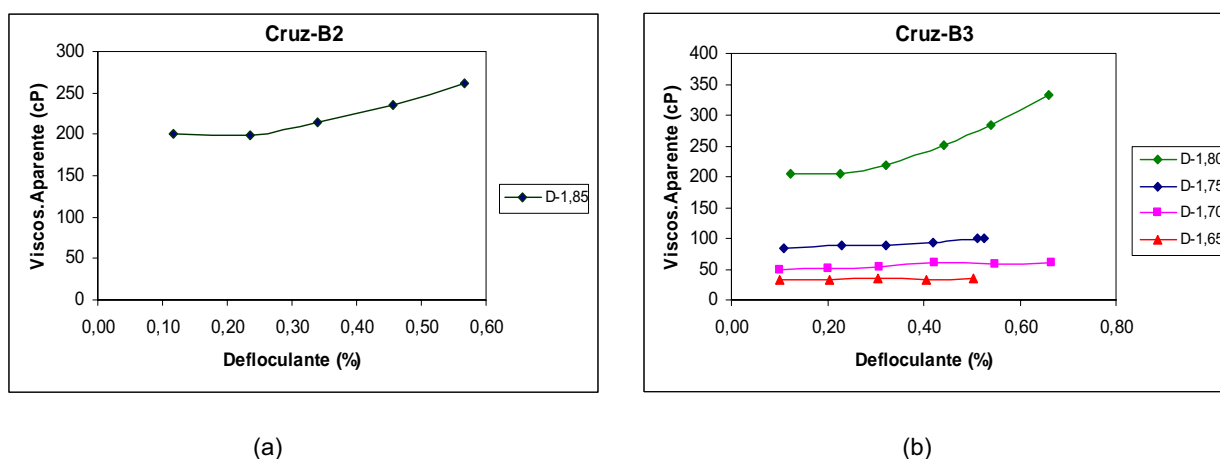
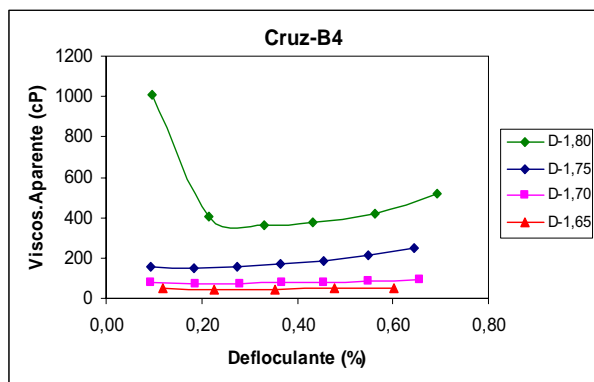
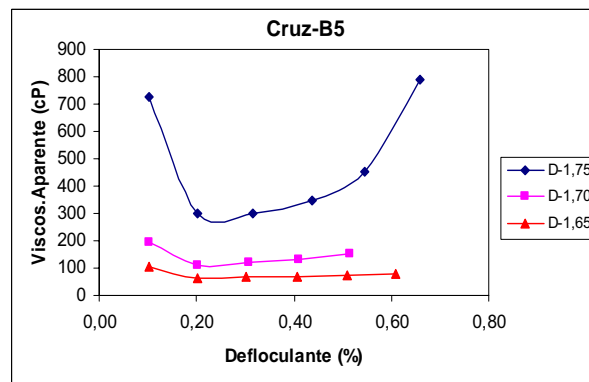


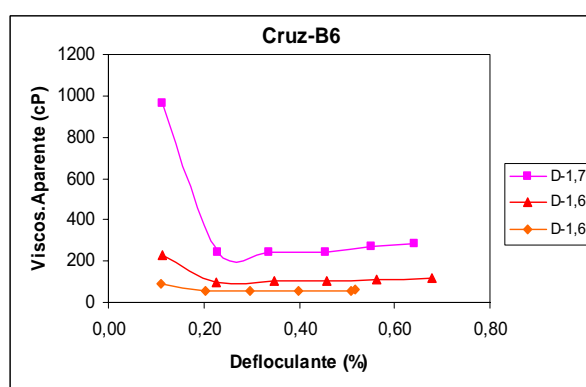
Fig. 7.1.1 - Curvas de deflocação das amostras da mina Cruzeiro.



(c)



(d)



(e)

Fig. 7.1.1 - Curvas de deflocação das amostras da mina Cruzeiro. (Continuação)

A primeira tentativa de realização do ensaio da curva de deflocação com a amostra Cruz-B2, foi com a densidade de 1,65 g/ml. Durante a mistura inicial da suspensão, a mesma apresentou uma cor cinza com traços marrom escuro, e um aspecto bem fluido, com aderência muito baixa nas bordas do recipiente. Depois de parar a agitação, notou-se a presença de espuma e pontos de cor preta bem nítidos na superfície que foi reconhecida como matéria orgânica. Este tipo de matéria orgânica foi identificada nas camadas próximas à interface da Formação Corumbataí com a Formação Irati. Também notou-se uma rápida sedimentação sob forte agitação e mesmo prolongando-se o tempo de agitação. Em repouso nota-se as seguintes fases separadas:

- 1- Película de matéria orgânica na superfície.
- 2- Suspensão de cor mais clara e marrom.
- 3- Material sedimentado de cor mais escura.

A figura 7.1.2 mostra a diferença de cores na separação da matéria orgânica.

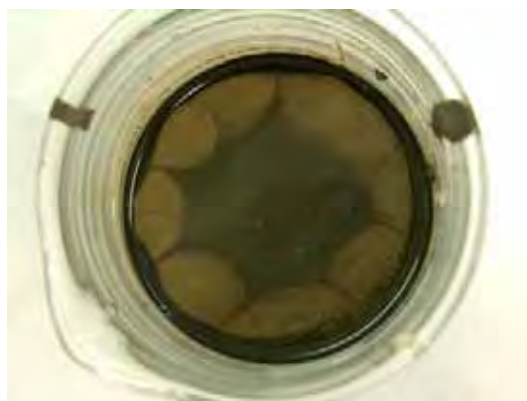


Fig. 7.1.2 - Manchas escuras devido à matéria orgânica na suspensão.

Os mesmos resultados descritos acima ocorreram na preparação das barbotinas com densidades de 1,65 e 1,70 g/ml com a mesma amostra.

Na figura 7.1.1.a (Cruz-B2) é mostrada apenas a curva de defloculação na densidade de 1,85 g/ml, pois devido à rápida sedimentação do material nas densidades mais baixas o ensaio não pôde ser realizado, esta sedimentação pode ser explicada pelo resíduo mais alto mostrado na tabela 7.4.1 no item 7.4 - Análise da Distribuição do Tamanho de Partículas. Tal fato poderia ter sido contornado através de uma moagem mais intensa para se obter tamanho de partículas menores, porém o objetivo deste ensaio foi de comparar as curvas de defloculação das diferentes amostras, portanto buscou-se manter uma distribuição granulométrica semelhante entre elas, escolhendo um resíduo de moagem para a malha 80 ASTM (abertura de 0,177mm) próximo a 1%, controlado pelo tempo de moagem. Esta quantidade de resíduo foi escolhida por ser um valor no qual a probabilidade de ocorrência de defeitos pontuais, por contaminação da matéria-prima na massa, é mínima segundo Amorós (1994), e também pelo fato de que esta abertura (0,177mm) é a mais usada na fase de peneiramento das barbotinas após a moagem, pelas indústrias que utilizam da preparação de massa via úmida .

Na figura 7.1.1.b (Cruz-B3) está representada a sequência de curvas de defloculação, iniciando-se pela densidade de 1,65 g/ml com acréscimo do teor de sólido, passando pelas densidades de 1,70 e 1,75 g/ml até se atingir a densidade de 1,80 g/ml. Como a resposta à defloculação desta amostra foi muito boa na primeira densidade medida, indicada pelos baixos valores de viscosidade aparente, procurou-se aumentar progressivamente o teor de sólidos, pois nos processos industriais isto

significa baixar o custo do consumo energético durante o processo de secagem em *spray-dryer* (atomizador).

Nota-se em todas as curvas de defloculação obtida para a amostra Cruz-B3 que a porcentagem de defloculante mínima é alcançada na primeira adição do mesmo (exceto para $d=1,80$ g/ml) e conforme aumenta-se a quantidade, nota-se a inversão da curva através do aumento da viscosidade, porém há uma boa estabilidade da viscosidade para as densidades entre 1,65 e 1,75 g/ml com a variação da quantidade de defloculante. Fazendo-se uma análise qualitativa, notou-se que a película de matéria orgânica nesta amostra é muito inferior àquela apresentada na amostra Cruz-B2, sendo que a mesma se mostrou visível apenas nas densidades de 1,75 e 1,80 g/ml.

De uma maneira geral, a amostra Cruz-B4 (fig.7.1.1.c) apresentou um excelente resultado, verificado pelos baixos valores de viscosidade, mesmo com o aumento das concentrações de sólidos, exceto para a densidade de 1,80 g/ml onde houve um grande aumento das viscosidades em relação às demais densidades medidas para esta amostra. De forma semelhante, com as curvas da amostra Cruz-B3, nas densidades mais baixas, a variação da viscosidade com o aumento da quantidade de defloculante foi muito pequena, porém os valores de viscosidade obtidos para as mesmas densidades foram maiores.

Deve-se notar que a primeira medida realizada da curva $d=1,80$ g/ml foi feita com o *spindle* LV-3 e velocidade de 100 RPM pelo fato de ter ultrapassado o fundo de escala para o *spindle* LV-2. A partir da segunda medida, voltou-se a utilizar o *spindle* LV-2, porém, com uma velocidade de rotação de 50 RPM. Como se trata de viscosidade aparente estes valores obtidos servem apenas de referência, pois quando há mudança de velocidade ou de *spindle*, a escala de valores que está sendo medida também muda; isto ocorre para fluidos que apresentam comportamento não-newtoniano.

As curvas de defloculação da amostra Cruz-B5 (fig.7.1.1.d), apresentaram um comportamento muito parecido com a anterior, porém os valores de viscosidade obtidos para as respectivas densidades foram maiores, sendo que só foi possível medir a viscosidade até a densidade $d=1,75$ g/ml. Nesta situação ocorreram os mesmos problemas de medição citados anteriormente, a primeira medida foi realizada com o *spindle* LV-3, na velocidade de 100 RPM, onde o material apresentou o aspecto de pasta e um endurecimento muito rápido, enquanto que na

segunda medida foi utilizado o *spindle* padrão LV-2, com a velocidade de 100 RPM e nas últimas medidas foi necessário diminuir as velocidades para 60 RPM e 30 RPM. As leituras de viscosidade, realizadas nas densidades mais altas, apresentaram uma certa dificuldade para estabilização e as suspensões apresentaram uma rápida aderência na parede do recipiente.

A medida de viscosidade realizada na amostra Cruz-B6 (fig. 7.1.1.e), na densidade de 1,65 g/ml, apresentou valores razoáveis de viscosidade, maiores que os respectivos valores para as outras amostras. No início da agitação, a barbotina se apresentou muito viscosa, e com o aumento do tempo de agitação, foi tornando-se mais fluida, verificando-se que esta amostra apresentou a maior tendência à adesão na parede do recipiente.

Aumentando-se a densidade para 1,70 g/ml, surgiram os problemas de medição; neste caso, não houve a necessidade de mudança de *spindle*, sendo utilizado o *spindle* padrão LV-2, porém a velocidade encontrada para se realizar a medição foi de 30 RPM. Na primeira tentativa de leitura houve uma variação tão grande do comportamento reológico que ele gelificou dentro do recipiente utilizado para se fazer as medidas de viscosidade. Esta barbotina estava com aspecto muito próximo de pasta e gelificava facilmente quando se retirava a agitação. Por isso, a terceira medida realizada com esta amostra foi numa densidade menor que a primeira, escolhendo-se a densidade de 1,60 g/ml. Neste caso a curva pode ser medida sem dificuldades, obtendo-se valores baixos de viscosidade, iniciando com uma viscosidade um pouco mais alta que as subseqüentes, e em seguida mantendo quase que constante com os sucessivos aumentos da quantidade de defloculante.

De forma geral, como pode ser verificado nos gráficos da fig. 7.1.3, há um aumento da viscosidade no sentido da base para o topo da mina, com aumento considerável das viscosidades para as mesmas densidades, principalmente nas densidades mais altas, fato que limitou o aumento da quantidade de sólidos que pôde ser introduzida para a obtenção das suspensões.

Como pode ser visto nas figuras (7.1.3.a), (7.1.3.b), (7.1.3.c), que mostra a variação das curvas de defloculação entre as diferentes bancadas nas mesmas densidades, fica claro que o comportamento reológico piora nas camadas do topo e esse efeito é mais expressivo na densidade mais alta.

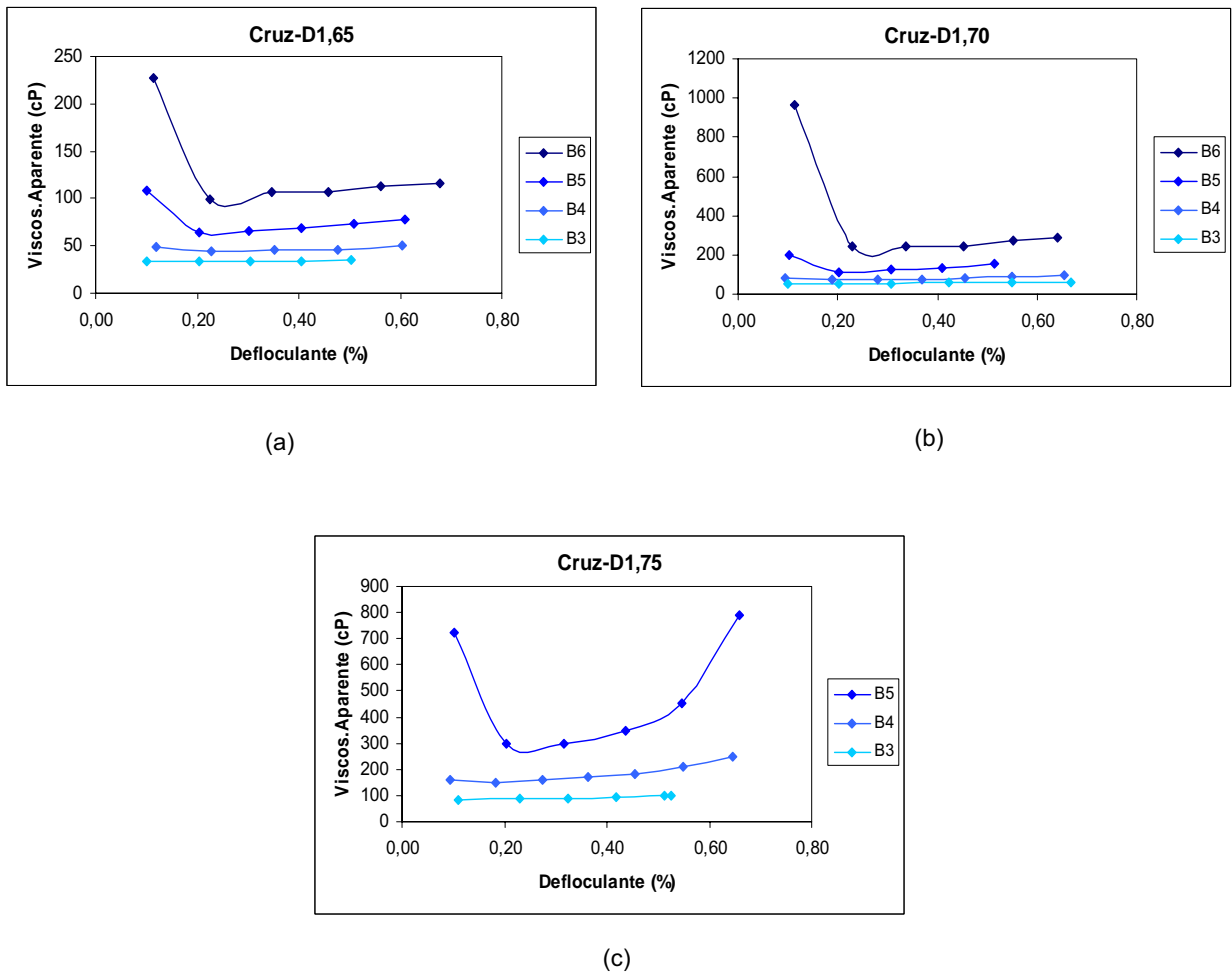


Fig. 7.1.3 - Comparação das curvas de deflocação da mina Cruzeiro com as mesmas densidades.

7.1.2 - Jazida Morro Alto

Os resultados das curvas de deflocação da jazida Morro Alto são referentes às amostras Ara-F5 e Ara-F1 (fig. 7.1.4.a e 7.1.4.b, respectivamente), onde a primeira representa a base da jazida e a segunda representa a parte superior, a partir do topo da amostra Ara-F5.

Os procedimentos de obtenção destas curvas foram exatamente iguais aos utilizados para as amostras da mina Cruzeiro.

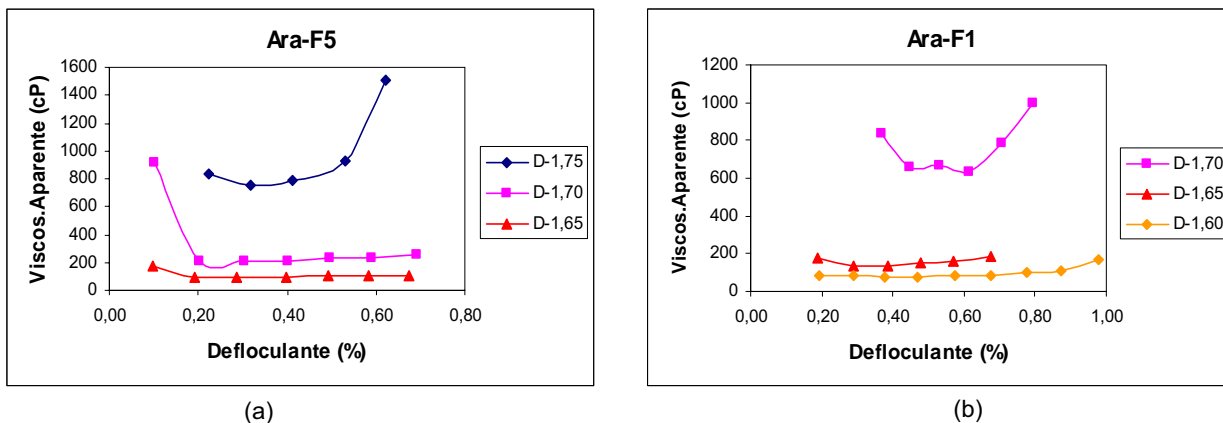


Fig. 7.1.4 - Curvas de deflocação das amostras da jazida Morro Alto.

A primeira curva medida para a amostra Ara-F5, foi na densidade de 1,65 g/ml, sendo que os valores obtidos foram bons, abaixo de 250 cP, a curva começou com um valor de viscosidade alto e diminuiu rapidamente com o acréscimo de defloculante, e não apresentou inversão brusca na seqüência.

Com o aumento da densidade para 1,70 g/ml, houve problema na medição, sendo necessário reduzir a velocidade para 30 RPM, mas depois com o aumento da quantidade de defloculante houve uma grande diminuição nos valores de viscosidade, mantendo-se dentro de um limite baixo e estável, e da mesma forma que a medida anterior não houve inversão da curva.

Com o aumento da densidade para 1,75 g/ml, piorou muito o comportamento reológico. Não foi possível realizar a primeira medida, e as medidas seguintes foram feitas numa velocidade de rotação de 30 RPM e a última medida numa velocidade de 12 RPM. A primeira medida não pôde ser realizada pois a suspensão estava gelificando quando parava a agitação, formando uma pasta com alta viscosidade. Se este ponto pudesse ter sido medido, a curva teria início a uma viscosidade muito alta em relação ao primeiro ponto apresentado no gráfico. Também pode-se notar uma grande inversão na forma da curva com o aumento da viscosidade, diferente das curvas com menores densidades.

Foi feita uma tentativa de preparar uma suspensão com a densidade de 1,80 g/ml, mas não pôde ser realizada nenhuma medida, pois a suspensão formou uma pasta mesmo com grande adição de defloculantes.

A amostra Ara-F1, correspondente ao topo desta jazida, foi preparada inicialmente numa suspensão com densidade de 1,65 g/ml, a qual apresentou

problema de medição logo no primeiro ponto, não sendo possível fazer a leitura de viscosidade pelo fato de ter se tornado uma pasta com alta viscosidade, de cor vermelha bem forte; porém, a partir da segunda adição de defloculante, a suspensão passou a ter um comportamento fluido, com valores razoáveis de viscosidade, e com os sucessivos aumentos das quantidades de defloculante, a curva de viscosidade percorreu um caminho passando por um mínimo e, na seqüência, um aumento suave da viscosidade.

Com o aumento da densidade para 1,70 g/ml, novamente piorou o comportamento reológico da barbotina em relação à amostra anterior. Não foi possível realizar medidas de viscosidade até a quantidade de 0,3% de defloculante, sendo que a suspensão gelificava mesmo sob agitação até a quantidade de 0,2% de defloculante; as medidas posteriores só puderam ser realizadas na velocidade de 30 RPM, até que na última medida a suspensão voltou a gelificar tornando-se uma pasta.

A curva medida para densidade igual a 1,60 g/ml, da mesma forma que as curvas anteriores desta amostra, não pôde ser realizada na primeira medição e a partir da quantidade de 0,2% de defloculante a curva permaneceu estabilizada até 0,3% de defloculante quando começou a ter um aumento da viscosidade com o acréscimo de defloculante.

Como ocorreu nas amostras da mina Cruzeiro a camada inferior apresentou condições melhores de fluidez em relação à camada superior, como pode ser observado através dos valores mais baixo de viscosidade, ver figuras (7.1.5.a) e (7.1.5.b). Em ambas amostras nota-se um aumento muito grande da viscosidade, para as densidades mais altas, este comportamento foi facilmente verificado durante os ensaios, pois havia uma mudança nas características físicas do material, passando de uma fase fluida para uma pasta muito viscosa.

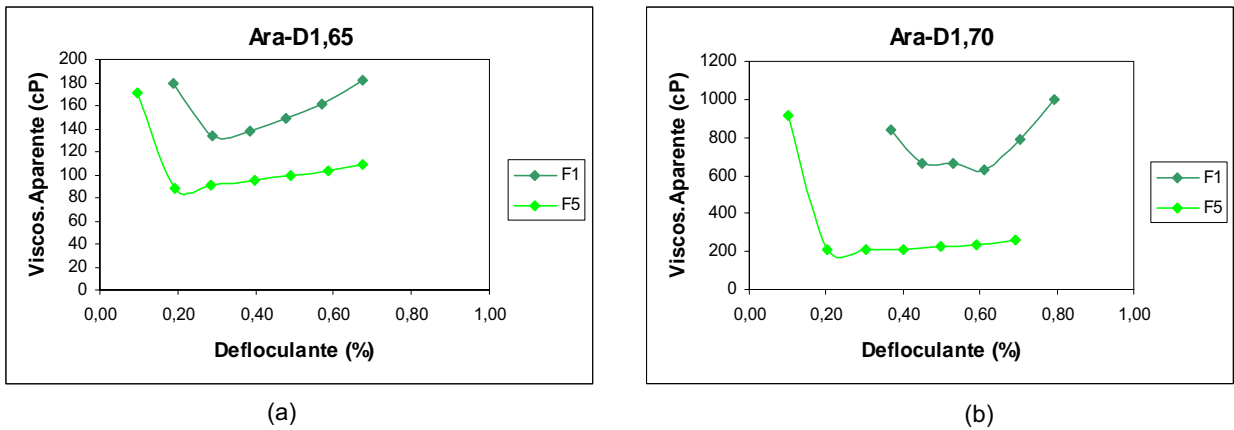


Fig. 7.1.5 - Comparação das curvas de deflocação da jazida Morro Alto com as mesmas densidades.

7.1.3 - Mina Partezani

Os resultados das curvas de deflocação da mina Partezani são referentes às amostras Part-B1 (fig. 7.1.6 a) e Part-B2 (fig. 7.1.6.b), sendo que a primeira representa material da base e a segunda representa o topo da mina.

Foram utilizados os mesmos procedimentos para a obtenção das curvas de deflocação da mina Cruzeiro e da jazida Morro Alto.

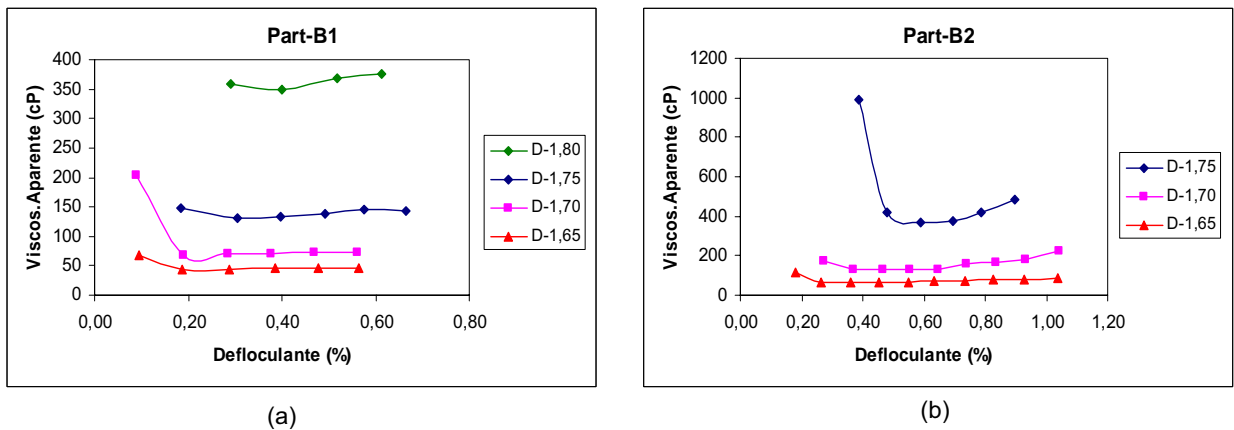


Fig. 7.1.6 - Curvas de deflocação das amostras da mina Partezani.

A curva de deflocação da amostra Part-B1 na densidade 1,65 g/ml, mostrou grande facilidade de deflocação através dos baixos valores de viscosidades, o primeiro ponto da curva apresentou a maior viscosidade, e depois, com o aumento da quantidade de defloculante, a viscosidade abaixou e se mostrou estável. Esta

argila apresentava uma cor cinza-esverdeada quando seca e, em suspensão, teve sua cor escurecida, o que pode estar associado à presença de matéria orgânica, formou um pouco de micro-bolhas e apresentou uma leve precipitação de sólidos no início. Este comportamento apresentou muita semelhança com o obtido na amostra Cruz-B2, sendo que nesta última a matéria orgânica era bem visível na superfície da suspensão.

A barbotina seguinte foi preparada com a densidade de 1,70 g/ml, e também apresentou uma boa deflocação e manteve uma regularidade com o acréscimo do teor de defloculante. Neste caso, houve uma diminuição na formação das micro-bolhas e da decantação em relação à suspensão anterior.

A partir da densidade de 1,75 g/ml, a primeira medida de viscosidade apresentou grande dificuldade para ser realizada, por problemas reológicos da argila. Nesta densidade, só o primeiro ponto não pôde ser lido e a suspensão apresentava o aspecto de pasta, então com a adição de defloculante houve uma grande mudança no comportamento e a barbotina obteve uma regularidade nas medidas da viscosidade com o acréscimo das quantidades de defloculante.

Este comportamento continuou na densidade de 1,80 g/ml, agora de forma mais expressiva, pois não pôde ser medida a viscosidade nas duas adições iniciais de defloculante, e posteriormente, com novas adições de defloculante conseguiu-se fazer a leitura da viscosidade, porém com uma velocidade de rotação de 60 RPM. Vale observar que durante a preparação da suspensão, a amostra aderiu facilmente à parede do recipiente e gelificava.

Novamente foi notado um grande acréscimo nos valores de viscosidade para a curva de maior valor de densidade em comparação com as amostras da jazida Morro Alto.

A amostra Part-B2 com a densidade de 1,65 g/ml, teve problema de medida de viscosidade logo no primeiro ponto da curva de deflocação e com a segunda adição de defloculante houve uma grande mudança no comportamento da suspensão, de tal forma que o valor da viscosidade foi relativamente abaixado, e manteve uma estabilidade nos valores subseqüentes. A partir da adição de 0,6% de defloculante, pode-se perceber a presença de uma película de matéria orgânica na superfície da suspensão.

Com o aumento da densidade para 1,70 g/ml, o comportamento piorou nas leituras iniciais, sendo possível a medida do valor da viscosidade a partir de 0,3% de

quantidade de defloculante. A suspensão estava gelificando na primeira adição de defloculante, mesmo sob agitação, e na segunda adição do defloculante se desfez o gel, mas este voltava a formar quando era suspensa a agitação. Da mesma forma que a curva anterior, obteve-se uma viscosidade alta e em seguida uma estabilização em valores mais baixos, voltando a subir apenas nas últimas duas adições de defloculantes.

Na densidade de 1,75 g/ml, o efeito de gelificação foi intensificado nas primeiras adições de defloculante, sendo possível começar as leituras de viscosidade a partir da quantidade de 0,4% de defloculante. Antes desse teor de defloculante, ocorria a gelificação da suspensão quando se parava a agitação. Nesta densidade, o material apresentou boa aderência na parede do recipiente.

Foi feita uma tentativa de se medir a viscosidade na densidade de 1,80 g/ml, porém em nenhuma quantidade de defloculante foi possível. Inicialmente, na primeira adição de defloculante a suspensão se apresentava com o aspecto de pasta (alta viscosidade), e com o acréscimo de defloculante, esta pasta começou a fluir enquanto estava sob agitação, porém quando se parava ela gelificava, até que nas últimas adições de defloculante a suspensão voltou a ficar uma pasta mesmo sob agitação.

Da mesma forma que nas amostras das outras jazidas, os valores de viscosidade para uma mesma densidade, foram menores na base e aumentaram nas amostras do topo, figuras (7.1.7.a), (7.1.7.b), (7.1.7.c).

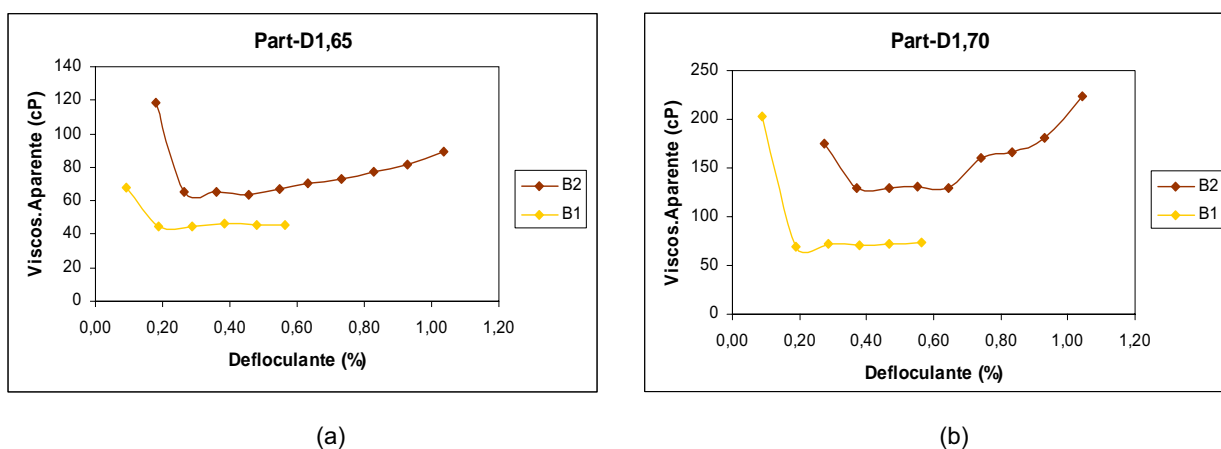
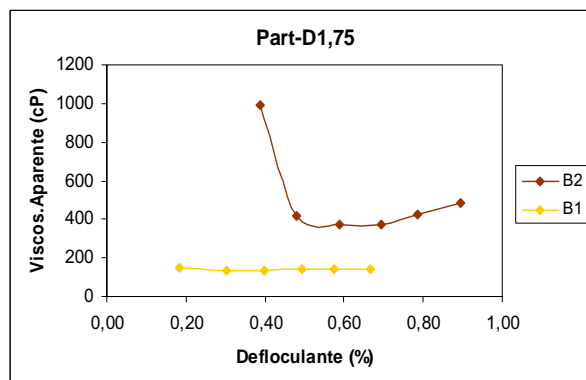


Fig. 7.1.7 - Comparação das curvas de defloculação da mina Partezani com as mesmas densidades.



(c)

Fig. 7.1.7 - Comparação das curvas de defloculação da mina Partezani com as mesmas densidades. (Continuação).

7.2 - Análise das Curvas de Reologia

Nos ensaios realizados para a determinação do comportamento reológico das amostras em função da variação da taxa de cisalhamento, buscou-se manter alguns parâmetros constantes para as amostras: o teor de sólidos da suspensão (63%), a temperatura e a curva de distribuição granulométrica, controlada através do tempo de moagem.

Dentre as formas de análises que podem ser feitas com os dados coletados, as mais comuns são: a curva de tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento (curva de fluxo) e a curva de viscosidade x taxa de cisalhamento (curva de viscosidade), pois através destas curvas torna-se possível fazer uma análise comparativa entre as amostras dos comportamentos dependentes do tempo. Como os comportamentos dependentes do tempo variam em função da "história de cisalhamento", vale comentar que antes das medições das amostras, todas elas foram submetidas a altas taxas de cisalhamento para tentar romper possíveis aglomerados que possam ter sido formados.

No Apêndice B encontram-se as curvas de fluxo (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento) e as curvas de viscosidade (viscosidade x taxa de cisalhamento), ampliados para melhor visualização.

7.2.1 - Mina Cruzeiro

Para a amostra Cruz-B2, foi possível realizar uma sequência crescente de aumento de velocidade de rotação, partindo da menor velocidade fornecida pelo equipamento de 0,3 RPM até 60 RPM, sendo que o fator limitante do aumento da velocidade é o máximo valor de torque que o equipamento alcança, em função do comportamento da suspensão, este limite está relacionado com a força de atrito entre as partículas da suspensão, e destas sobre o eixo de rotação do equipamento (*spindle*).

Como pode ser verificado na curva de fluxo (fig.7.2.1.a), observa-se uma reta com pouca curvatura, indicando um comportamento próximo do newtoniano para valores de taxa de cisalhamento maiores que $15,8 \text{ s}^{-1}$, e um comportamento pseudoplástico para valores menores. Para valores maiores que $13,2 \text{ s}^{-1}$, nota-se uma histerese entre as curvas de subida "*up curve*" e de descida "*down curve*", a primeira representa os pontos obtidos com o aumento crescente da velocidade de rotação e na segunda com a diminuição. A histerese representada neste trecho mostra o comportamento tixotrópico da suspensão, devido à característica de que os valores de tensão de cisalhamento obtidos na curva de subida são maiores que os valores obtidos na curva de descida. Para valores menores $13,2 \text{ s}^{-1}$ ocorre uma inversão das curvas sendo que os valores da tensão de cisalhamento são maiores na curva de descida.

Pode-se verificar que estes comportamentos mostrados acima se refletem na curva de viscosidade da figura 7.2.1.b.

A partir da primeira velocidade de rotação aplicada, nota-se um aumento do valor da viscosidade, até a taxa de cisalhamento de $1,98 \text{ s}^{-1}$, este fenômeno ocorreu pelo fato da amostra ter sido agitada com altas taxas de cisalhamento com um misturador e ao iniciar o procedimento de determinação das curvas com baixas taxas, houve tempo suficiente para haver interação entre as partículas. No trecho entre $1,98 \text{ s}^{-1}$ e $15,8 \text{ s}^{-1}$, nota-se um comportamento pseudoplástico, onde há decréscimo dos valores de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. O comportamento quase newtoniano pode ser verificado para as taxas de cisalhamento maiores que $15,8 \text{ s}^{-1}$ onde a reta fica quase paralela ao eixo das

abscissas, mostrando que a viscosidade varia muito pouco com a variação da taxa de cisalhamento.

A tixotropia deste material pode ser notada, apesar da pequena variação entre as viscosidades na curva de subida com a curva de descida, para taxas de cisalhamento maiores que $13,2 \text{ s}^{-1}$, onde as viscosidades da curva de subida são maiores que na curva de descida. Para taxas de cisalhamento menores que $13,2 \text{ s}^{-1}$ a curva sofre uma inversão, o que pode ser verificado pelo aumento nos valores de viscosidade na curva de descida em relação à curva de subida, mostrando uma forte atração das partículas nesta faixa de medição.

Verifica-se que o valor de viscosidade para a maior velocidade de rotação (60 RPM) foi de $44,5 \text{ cP}$ e que o máximo valor de viscosidade obtido no ensaio foi de 220 cP (fig. 7.2.1.b).

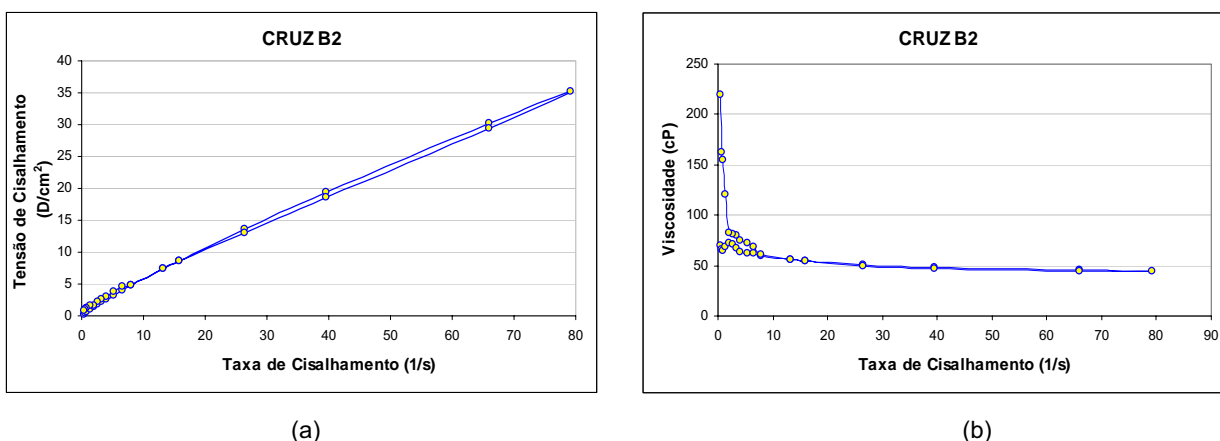


Fig. 7.2.1 - Curva de fluxo e curva de viscosidade da amostra Cruz B2 da mina Cruzeiro.

Na amostra Cruz-B3 (fig. 7.2.2.a), conseguiu-se uma variação da velocidade de rotação do *spindle*, iniciando-se com o valor de $0,3 \text{ RPM}$ até $30,0 \text{ RPM}$, tendo o comportamento reológico da suspensão como fator limitante, verifica-se que este valor foi menor que na amostra Cruz-B2.

Na curva de fluxo da fig. 7.2.2.a, partindo do menor valor de taxa de cisalhamento, observa-se que a curva possui uma curvatura maior no trecho de $1,98$ até $7,92 \text{ s}^{-1}$, indicando um comportamento pseudoplástico mais pronunciado, sendo menor a partir da taxa de $7,92 \text{ s}^{-1}$. Também a partir deste valor nota-se uma histerese da curva, desta vez maior que da amostra Cruz-B2, novamente temos os valores de tensão de cisalhamento na curva de subida maiores que na curva de

descida caracterizando o comportamento tixotrópico. Para valores de taxa de cisalhamento menores que $7,92 \text{ s}^{-1}$, ocorre uma inversão da curva.

Verificando o gráfico da fig. 7.2.2.b, que mostra a curva da viscosidade, nota-se um aumento da viscosidade na curva de subida até a taxa de $2,64 \text{ s}^{-1}$, devido à baixa velocidade de rotação aplicada, e em seguida uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, caracterizando a pseudoplasticidade da suspensão.

Nota-se tixotropia no trecho de $7,92$ até $39,6 \text{ s}^{-1}$, onde os valores da viscosidade da curva de subida são maiores que os valores da curva de descida. E para os valores de taxa de cisalhamento menores que $7,92 \text{ s}^{-1}$, ocorre a inversão da curva. O valor de viscosidade para a maior velocidade de rotação (30 RPM) foi de $70,4 \text{ cP}$ e o máximo valor de viscosidade obtido no ensaio foi de $519,9 \text{ cP}$.

Com este gráfico é possível ver que houve uma variação no comportamento das amostras, sendo que a amostra Cruz-B3 possui características mais pronunciadas dos comportamentos pseudoplásticos e tixotrópicos.

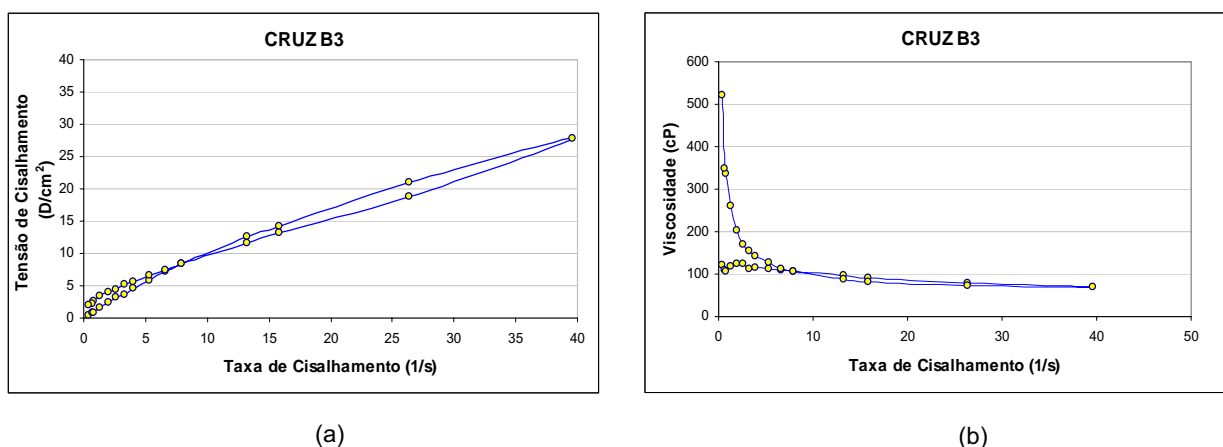


Fig. 7.2.2 - Curva de fluxo e curva de viscosidade da amostra Cruz B3 da mina Cruzeiro.

Na amostra Cruz-B4, conseguiu-se uma variação da velocidade de rotação do *spindle*, iniciando-se com o valor de $0,3 \text{ RPM}$ até alcançar $30,0 \text{ RPM}$, tendo o comportamento reológico da suspensão como fator limitante

Observa-se na curva da fig. 7.2.3.a, que o comportamento pseudoplástico é maior no trecho de $1,32$ a $13,2 \text{ s}^{-1}$,

A histerese desta curva está compreendida entre as taxas de cisalhamento de $15,8$ e $39,6 \text{ s}^{-1}$, correspondendo à tixotropia desta amostra, a qual se mostra menos

pronunciada que na amostra Cruz-B3. Pode-se observar um trecho de estabilização para valores menores que $15,8 \text{ s}^{-1}$, e em seguida para valores menores que $7,92 \text{ s}^{-1}$, ocorre uma inversão da curva, porém, de forma não tão acentuada.

Através do gráfico da fig. 7.2.3.b, onde mostra a curva da viscosidade x taxa de cisalhamento, verifica-se um aumento da viscosidade na curva de subida até a taxa de $1,32 \text{ s}^{-1}$, devido à baixa velocidade de rotação aplicada, e em seguida uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, caracterizando a pseudoplasticidade da suspensão.

Pode-se verificar a tixotropia no trecho de $15,8$ até $39,6 \text{ s}^{-1}$, onde os valores da viscosidade da curva de subida são maiores que os valores da curva de descida. E para os valores de taxa de cisalhamento menores que $6,60 \text{ s}^{-1}$, verifica-se a inversão da curva. O valor de viscosidade para a maior velocidade de rotação (30 RPM) foi de $70,5 \text{ cP}$ e que o máximo valor de viscosidade obtido no ensaio foi de $249,9 \text{ cP}$.

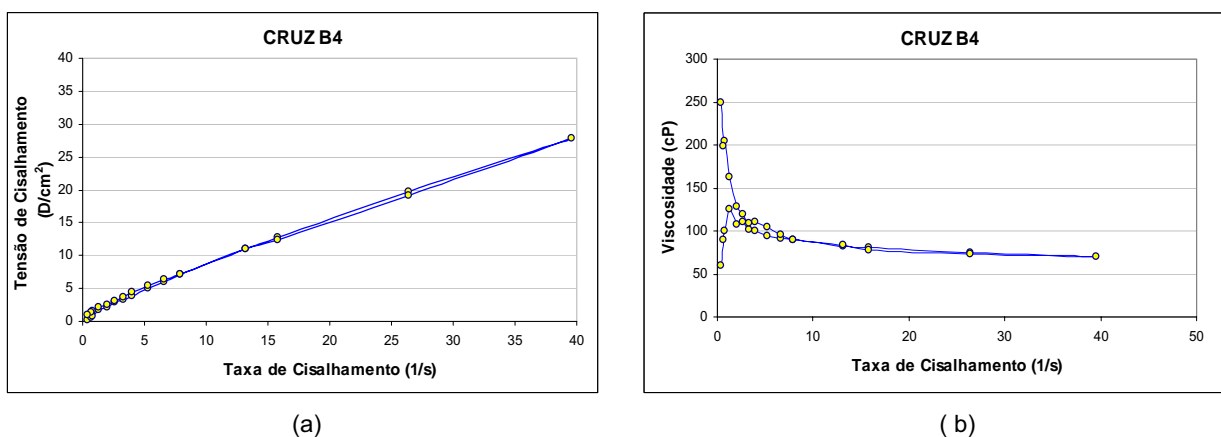


Fig. 7.2.3 - Curva de fluxo e curva de viscosidade da amostra Cruz B4 da mina Cruzeiro.

Na amostra Cruz-B5, conseguiu-se uma variação da velocidade de rotação do *spindle*, partindo do valor de $0,3 \text{ RPM}$ até alcançar $12,0 \text{ RPM}$.

Nota-se na curva da fig. 7.2.4.a, um comportamento pseudoplástico a partir de $1,32 \text{ s}^{-1}$.

A histerese formada pelas curvas está compreendida entre as taxas de cisalhamento de $3,96$ e $15,8 \text{ s}^{-1}$, correspondendo a tixotropia desta amostra. Em seguida para valores da taxa de cisalhamento menores que $3,96 \text{ s}^{-1}$, ocorre uma inversão da curva de forma acentuada.

Através do gráfico da fig. 7.2.4.b, da curva de viscosidade, verifica-se um aumento da viscosidade na curva de subida até a taxa de $0,79 \text{ s}^{-1}$, devido à baixa velocidade de rotação aplicada, e em seguida um trecho de oscilação para então ocorrer a diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, caracterizando a pseudoplasticidade da suspensão.

Pode-se observar a tixotropia no trecho de $3,96$ até $15,8 \text{ s}^{-1}$, onde os valores da viscosidade da curva de subida são maiores que os valores da curva de descida. E para os valores de taxa de cisalhamento menores que $3,96 \text{ s}^{-1}$, nota-se uma mudança brusca, com aumento da viscosidade. O valor de viscosidade para a maior velocidade de rotação (12 RPM) foi de $183,7 \text{ cP}$ e que o máximo valor de viscosidade obtido no ensaio foi de $799,8 \text{ cP}$.

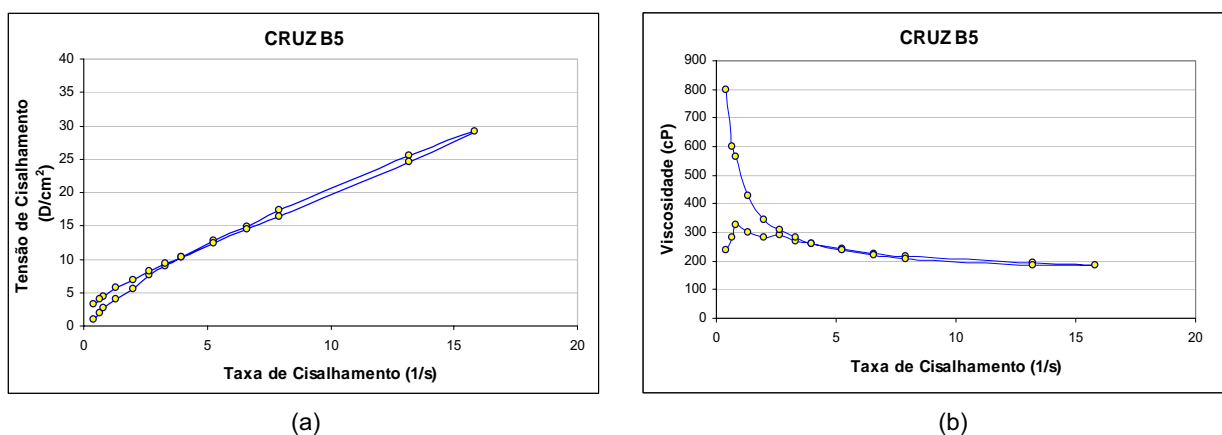


Fig. 7.2.4 - Curva de fluxo e curva de viscosidade da amostra Cruz B5 da mina Cruzeiro.

Na amostra Cruz-B6, conseguiu-se uma variação da velocidade de rotação do *spindle* muito limitada, partindo do valor de $0,3 \text{ RPM}$ até alcançar $1,5 \text{ RPM}$. Nesta amostra, as forças de atração atuante foram tão grandes, que provocaram uma diminuição muito grande na variação de velocidades deste ensaio, mostrando que para esta condição, onde a suspensão tende a formar uma pasta, pode ser necessário a mudança no equipamento.

Nesta amostra, como se verifica na curva de tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento da fig. 7.2.5.a, o comportamento pseudoplástico é pouco definido, mas este fato se deve à limitação da máxima taxa de cisalhamento que pôde ser alcançada.

Nesta curva não há formação da histerese do comportamento tixotrópico como pôde ser identificado até agora, nas condições em que foram feitas as medidas desta amostra, evidenciando apenas uma forte tendência à gelificação da barbotina.

Através do gráfico da fig. 7.2.5.b, da curva de viscosidade, há um aumento da viscosidade na curva de subida até a taxa de $0,79 \text{ s}^{-1}$, devido à baixa velocidade de rotação aplicada, e em seguida uma pequena queda da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, caracterizando a pseudoplasticidade da suspensão, que provavelmente seria mais perceptível se pudesse ter sido feitas medições a taxas maiores. Como a variação da viscosidade foi sempre crescente na curva de retorno, esta curva não apresenta a histerese, apenas a forte tendência à gelificação. O valor de viscosidade para a maior velocidade de rotação (1,50 RPM) foi de 1998 cP e o máximo valor de viscosidade obtido no ensaio foi de 9078 cP. Desta forma, fica claro que esta amostra teve o pior comportamento reológico em relação às amostras desta mina, o que na prática pôde ser observado, através da gelificação da suspensão, fato que impossibilita a obtenção de uma barbotina estável com a densidade de 1,65 g/ml para esta amostra.

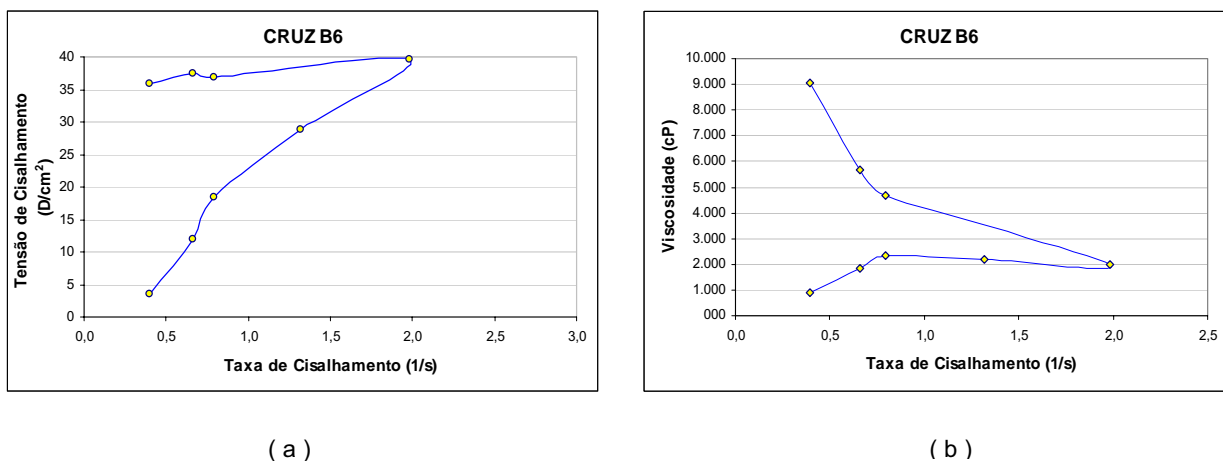


Fig. 7.2.5 - Curva de fluxo e curva de viscosidade da amostra Cruz B6 da mina Cruzeiro.

Resumidamente, os principais valores obtidos para estas curvas podem ser vistos na tabela 7.2.1, os quais podem ser comparados com os valores obtidos através da análise das curvas utilizando-se a lei das potências (tabela 7.2.2) conforme equação 5.3.4.

Tab.7.2.1 - Comparação de parâmetros reológicos obtidos nas curvas de fluxo e de viscosidade para amostra Cruzeiro.

	Cruz-B2	Cruz-B3	Cruz-B4	Cruz-B5	Cruz-B6
Maior velocidade(RPM)	60	30	30	12	1,5
Viscosidade na maior veloc.(cP)	44,5	70,4	70,5	183	1998
Viscosidade inicial (cP)	70	120	60	239,9	889,8
Maior viscosidade (cP)	220	519,9	249,9	799,8	9078

Tab.7.2.2 - Análise das curvas de fluxo com modelo da lei das potências para amostra Cruzeiro.

	Cruz-B2	Cruz-B3	Cruz-B4	Cruz-B5	Cruz-B6
<i>Consistency Index</i> (cP)	69,8	118,7	95,4	283,2	1853
<i>Flow Index</i>	0,91	0,91	0,96	0,89	1,45
<i>Confidence fit</i> (%)	94,9	91,1	86,5	90,7	77,6

Na tabela 7.2.1, podem ser comparadas as diferenças do comportamento reológico entre as amostras, que pioram da base para o topo, exceto para as amostras Cruz-B3 e Cruz-B4, que mostram uma inversão.

No item maior velocidade, que é a máxima velocidade que o equipamento permitiu a leitura, há uma diminuição dos valores da base para o topo, isso significa que quanto maior a velocidade atingida, mais fluida se encontra a suspensão.

Em relação aos valores de viscosidade da tabela 7.2.1, foram escolhidos alguns valores, que pudessem representar algumas características marcantes da curva, pois há uma variação contínua das viscosidades com a taxa de cisalhamento.

Por este motivo, foi montada a tabela 7.2.2, para a obtenção de índices que ajudem na comparação das curvas. Neste caso, apenas a curva de subida está sendo considerada, e o modelamento matemático foi feito baseado na equação 5.3.4 do item 5.3.2.1 - Comportamentos Independentes do Tempo, da Lei das Potências.

Nota-se que, o resultado da comparação das amostras da tabela 7.2.1 e os valores do *Consistency Index* tabela 7.2.2, seguem as mesmas tendências.

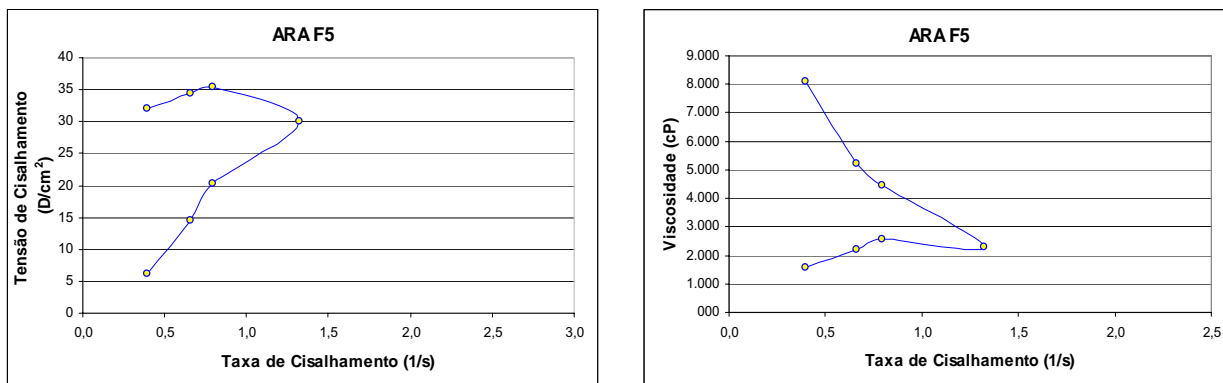
Houve apenas uma divergência dos resultados da tabela 7.2.2 em relação à base teórica, que foi o *Flow Index* da amostra Cruz-B6, que deu um valor maior que 1, devido ao fato de esta amostra gelificar rapidamente.

7.2.2 - Jazida Morro Alto

Na amostra Ara-F5, conseguiu-se uma variação da velocidade de rotação do *spindle* também muito limitada, partindo do valor de 0,3 RPM até alcançar 1,0 RPM. Observa-se que nesta amostra, as forças de atração entre as partículas da suspensão foram muito fortes, impedindo uma leitura ampla do comportamento reológico, pelos mesmos motivos acima mencionado para a amostra Cruz-B6. Assim, a suspensão tende a formar uma pasta, cuja viscosidade ultrapassa o limite do equipamento.

Nesta amostra, como pode ser visto na curva de fluxo da fig. 7.2.6.a, é mais difícil identificar o comportamento pseudoplástico, o que mostra que esta suspensão possui um comportamento pior que o da amostra Cruz-B6, pois apresenta uma tendência de formação de aglomerados ainda mais rápida, devido à forte atração elétrica.

Através do gráfico da fig. 7.2.6.b, da curva de viscosidade x taxa de cisalhamento, verifica-se um aumento da viscosidade na curva de subida até a taxa de $0,79 \text{ s}^{-1}$, e em seguida uma pequena queda da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, e novamente voltam a crescer os valores da viscosidade. Como a variação da viscosidade foi sempre crescente, na curva de retorno não foi possível identificar a histerese característica de comportamento tixotrópico. O valor de viscosidade para a maior velocidade de rotação (1,00 RPM) foi de 2283 cP e o máximo valor de viscosidade obtido no ensaio foi de 8078 cP. Esta amostra teve um péssimo comportamento reológico, o que na prática pôde ser observado pela gelificação da suspensão, quando é retirada a agitação.



(a)

(b)

Fig. 7.2.6 - Curva de fluxo e curva de viscosidade da amostra Ara F5 da jazida Morro Alto.

Para a amostra Ara-F1, a variação da velocidade de rotação do *spindle* também foi limitada, entre os valores de 0,3 RPM e 1,0 RPM. Nesta amostra, as forças de atração entre as partículas da suspensão foram muito fortes, impedindo uma leitura ampla do comportamento reológico ao ponto de prejudicar a identificação do comportamento pseudoplástico, como pode ser visto na curva de fluxo da fig. 7.2.7.a.

Através do gráfico da fig. 7.2.7.b, da curva de viscosidade, verifica-se um aumento da viscosidade na curva de subida até a taxa de $0,79 \text{ s}^{-1}$, e em seguida uma pequena queda da viscosidade e novamente um aumento dos valores da viscosidade. Como a variação da viscosidade foi sempre crescente na curva de retorno, não foi possível identificar a histerese. O valor de viscosidade para a maior velocidade de rotação (1,00 RPM) foi de 2531 cP e o máximo valor de viscosidade obtido no ensaio foi de 8118 cP. Esta amostra também teve um péssimo comportamento reológico, como pôde ser observado pela gelificação da suspensão.

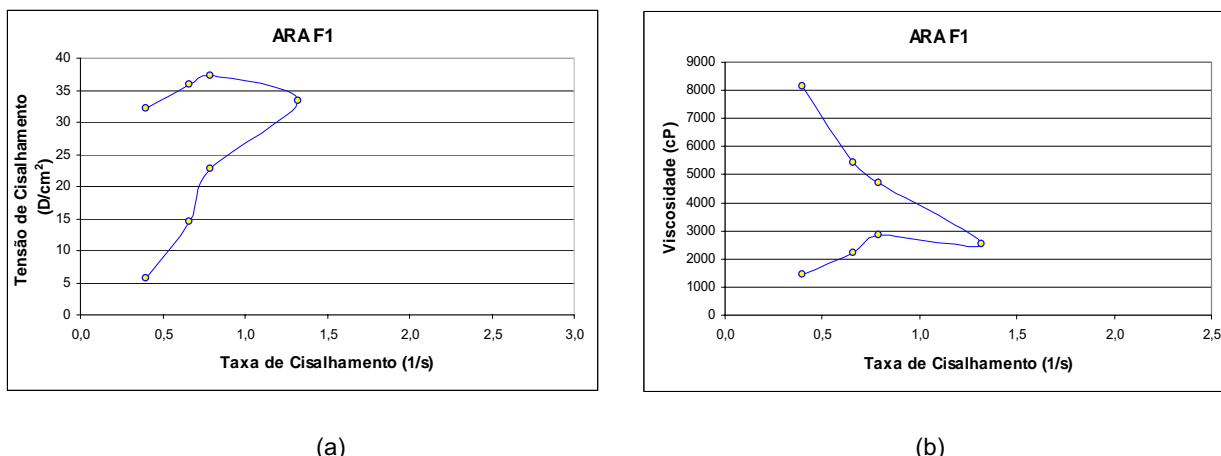


Fig. 7.2.7 - Curva de fluxo e curva de viscosidade da amostra Ara F1 da jazida Morro Alto.

Os principais valores obtidos por estas curvas podem ser vistos na tabela 7.2.3, e podem ser comparados com os valores obtidos através da análise das curvas, utilizando-se a Lei das Potências, os quais se encontram na tabela 7.2.4.

As mesmas considerações feitas para as amostras da mina Cruzeiro podem ser aplicadas para estas amostras.

Neste caso, tanto a amostra Ara-F5 quanto a Ara-F1, apresentaram forte tendência à gelificação, ocasionando valores de *Flow Index* maiores que 1, porém as análises do *Consistency Index*, mostraram-se coerentes com as viscosidades apresentadas na tabela 7.2.3.

Tab.7.2.3 - Comparação de parâmetros reológicos obtidos nas curvas de fluxo e de viscosidade para amostra Morro Alto.

	Ara-F5	Ara-F1
Maior velocidade(RPM)	1	1
Viscosid. na maior velocidade (cP)	2283	2531
Viscosidade inicial (cP)	1570	1430
Maior viscosidade (cP)	8078	8118

Tab.7.2.4 - Análise das curvas de fluxo com modelo da lei das potências para amostra Morro Alto.

	Ara-F5	Ara-F1
<i>Consistency Index</i> (cP)	2359	2570
<i>Flow Index</i>	1,32	1,50
<i>Confidence fit</i> (%)	88,5	86,1

7.2.3 - Mina Partezani

Na amostra Part-B1, conseguiu-se uma variação da velocidade de rotação do *spindle*, iniciando-se com o valor de 0,3 RPM até alcançar 20,0 RPM, tendo o comportamento reológico da suspensão como fator limitante

Pode-se verificar na curva de fluxo da fig. 7.2.8.a, que o comportamento pseudoplástico inicia a partir da taxa de cisalhamento de $0,66 \text{ s}^{-1}$ até a maior taxa alcançada, o que diferencia um pouco das curvas anteriores, onde no início havia um período maior de transição.

A histerese desta curva mostra a tixotropia, compreendida no intervalo de $15,8$ a $26,4 \text{ s}^{-1}$. Pode-se observar um trecho de estabilização para valores entre que $15,8$ e $7,92 \text{ s}^{-1}$, e em seguida para valores menores que $6,60 \text{ s}^{-1}$, ocorre uma inversão da curva porém de forma não tão acentuada.

Através do gráfico da fig. 7.2.8.b, que mostra a curva da viscosidade, verifica-se um aumento da viscosidade na curva de subida até a taxa de $0,66 \text{ s}^{-1}$, devido à baixa velocidade de rotação aplicada, e em seguida, uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, caracterizando a pseudoplasticidade da suspensão, a qual está muito bem definida.

É quase imperceptível a tixotropia desta amostra, ocorrendo uma separação das curvas de subida e de descida para valores de taxa de cisalhamento menores que $7,92 \text{ s}^{-1}$. O valor de viscosidade para a maior velocidade de rotação (20 RPM) foi de $140,1 \text{ cP}$ e o máximo valor de viscosidade obtido no ensaio foi de $559,9 \text{ cP}$, caracterizando um bom comportamento reológico.

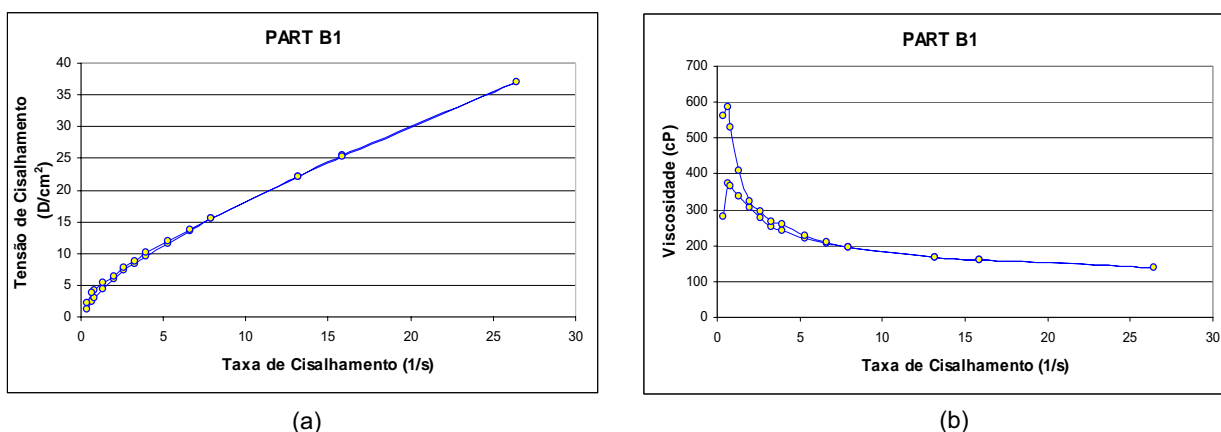


Fig. 7.2.8 - Curva de fluxo e curva de viscosidade da amostra Part B1 da mina Partezani.

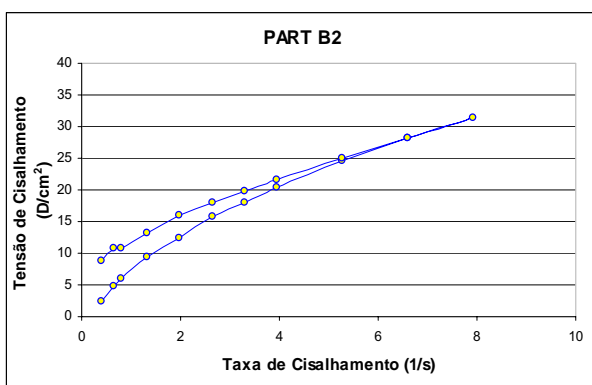
Na amostra Part-B2, conseguiu-se uma variação da velocidade de rotação do *spindle*, de 0,3 RPM até alcançar 6,0 RPM, ficando bem abaixo dos valores conseguidos na amostra part-B1.

Pode-se observar na curva de fluxo da fig. 7.2.9.a, que o comportamento pseudoplástico inicia a partir da taxa de cisalhamento de $0,79 \text{ s}^{-1}$ até $7,92 \text{ s}^{-1}$, o que torna a diferenciar as amostras desta mina com as outras amostras analisadas.

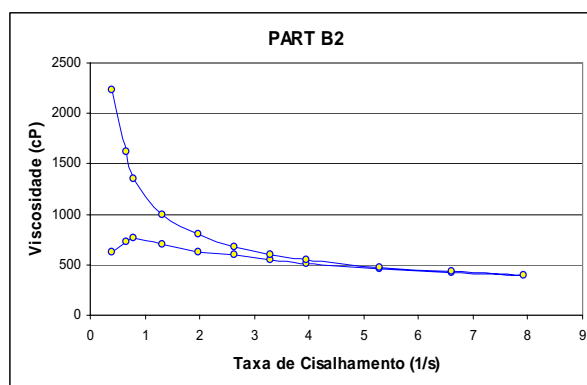
Não é possível identificar o comportamento tixotrópico desta amostra através da histerese da curva, e a partir da maior taxa de cisalhamento ocorre uma inversão.

Através do gráfico da fig. 7.2.9.b, onde mostra a curva da viscosidade x taxa de cisalhamento, verifica-se um aumento da viscosidade na curva de subida até a taxa de $0,79 \text{ s}^{-1}$, devido à baixa velocidade de rotação aplicada, e em seguida uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, caracterizando a pseudoplasticidade da suspensão, porém de uma maneira suave.

Não foi possível identificar a histerese, ocorrendo uma separação das curvas de subida e de descida para valores de taxa de cisalhamento menores que $7,92 \text{ s}^{-1}$, onde há um aumento suave da viscosidade na curva de descida até $3,30 \text{ s}^{-1}$; abaixo deste valor aumentos mais expressivos, mostrando a tendência de gelificação da suspensão. O valor de viscosidade para a maior velocidade de rotação (6 RPM) foi de 397,4 cP e o máximo valor de viscosidade obtido no ensaio foi de 2230 cP, mostrando uma grande diferença no comportamento reológico em relação à amostra Part-B1, de forma negativa.



(a)



(b)

Fig. 7.2.9 - Curva de fluxo e curva de viscosidade da amostra Part B2 da mina Partezani.

Os principais valores obtidos destas curvas podem ser vistos na tabela 7.2.5, e podem ser comparados com os valores de *Consistency Index* do modelamento das curvas utilizando-se a Lei das Potências, os quais se encontram na tabela 7.2.6.

Novamente há uma relação destas análises, mostrando a piora no sentido da base para o topo das amostras, e em relação às amostras da jazida Morro Alto , estas amostras possuem uma tendência a serem mais fluidas.

Tab.7.2.5 - Comparação de parâmetros reológicos obtidos nas curvas de fluxo e de viscosidade para amostra Partezani.

	Part-B1	Part-B2
Maior velocidade(RPM)	20	6
Viscosidade na maior veloc.(cP)	140,1	397,4
Viscosidade inicial(cP)	279,9	619,9
Maior viscosidade (cP)	559,9	2230

Tab.7.2.6 - Análise das curvas de fluxo com modelo da lei das potências para amostra Partezani.

	Part-B1	Part-B2
<i>Consistency Index (cP)</i>	318,3	660,5
<i>Flow Index</i>	0,77	0,81
<i>Confidence fit (%)</i>	92,0	91,4

7.3 - Análise Mineralógica por Difração de Raios X

No Apêndice C encontram-se todos os difratogramas analisados.

7.3.1 - Mina Cruzeiro

Na análise de difração de raios X da mina Cruzeiro foram encontrados os seguintes minerais para cada uma das bancadas estudadas, de acordo com a tabela 7.3.1.

Tab. 7.3.1 - Análise mineralógica por DRX da mina Cruzeiro. (Ver Apêndice C).

Amostra→ Mineral	Cruz-B2	Cruz-B3	Cruz-B4	Cruz-B5	Cruz-B6
Quartzo	•	•	•	•	•
Illita	•	•	•	•	•
Albita	•	•	•	•	•
Hematita	•	•	•	•	•
Dolomita		•	•	•	•
Clorita	•	•	•		
Montmorill.				•	•
Calcita			•		•
Interestratif.			•	•	•

Analisando-se o difratograma da amostra Cruz-B2, verifica-se que todos os picos estão bem definidos, inclusive do argilomineral clorita. Isto mostra que estes minerais possuem uma boa regularidade e se mostram pouco alterados.

No difratograma da amostra Cruz-B3, o argilomineral clorita não aparece tão definido, e para sua melhor identificação foi separada, por decantação, a fração menor que 2μ a qual foi analisada por DRX na sua forma natural, tratada com etileno-glicol e queimada à 500°C , confirmando a presença da clorita, porém com baixa cristalinidade. Neste difratograma aparece a dolomita.

Na amostra Cruz-B4 pode-se notar um pico de 10 \AA (illita) bem definido, com grande cristalinidade, em relação aos outros difratogramas, fazendo a comparação

na fração $<2\mu$ dos difratogramas tratados, estes mostram que o conjunto de picos em 14\AA representa picos de interestratificados regulares do tipo expansivos com clorita. Verifica-se uma melhor definição do pico da calcita em 3\AA e do pico da albita em $3,2\text{\AA}$.

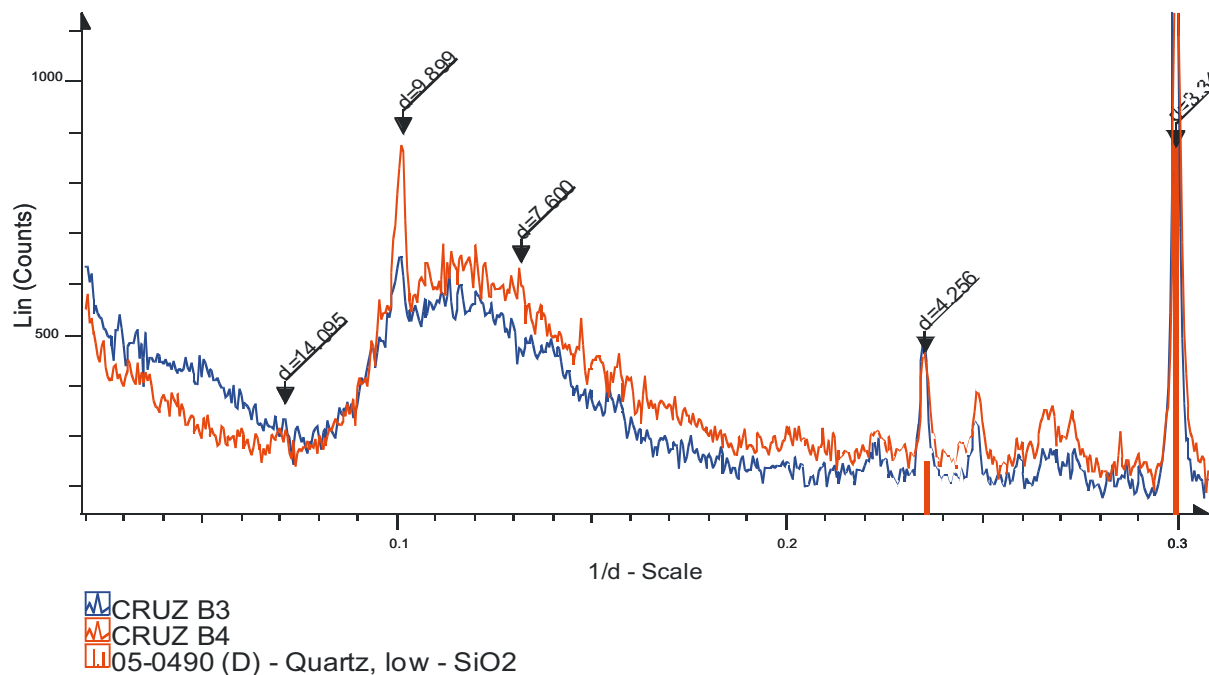


Fig. 7.3.1 - Comparação dos difratogramas das amostras Cruz B3 e Cruz B4.

Comparando-se os difratogramas das amostras Cruz B3 e Cruz B4 na figura 7.3.1, observa-se que a amostra Cruz B3 apresenta maior quantidade de argilominerais interestratificados irregulares acima de $d=10\text{\AA}$, que a amostra Cruz B4. Também nota-se que na Cruz B4 há um pico mais acentuado da illita em $d=10\text{\AA}$, estas considerações podem indicar um maior desbalanceamento de cargas dos argilominerais da amostra Cruz B3 em relação à amostra Cruz B4, devido ao fato de quando em contato com a água da suspensão, liberam mais íons trocáveis, que reduzem a carga negativa das partículas favorecendo a sua atração. Isto poderia explicar o comportamento reológico pior da Cruz B3 e melhor da Cruz B4 mostrado na tabela 7.2.1 e 7.2.2.

Para a amostra Cruz-B5, pode ser notada uma nova mudança dos argilominerais no conjunto de picos em 14\AA , havendo sido identificadas a montmorillonita e interestratificados expansíveis. Nesta amostra não foi identificada

a presença de calcita e pode-se notar a baixa cristalinidade da illita através do pico pouco definido.

Na última amostra desta mina, correspondente à camada do topo, nota-se a baixa cristalinidade dos picos dos argilominerais illita e do conjunto de picos em torno de 14Å, estes sendo identificados como montmorillonita e interestratificado regular illita-montmorillonita. Volta a aparecer em 3Å o pico da calcita, de forma bem definida.

Há uma variação mineralógica principal da base para o topo, na sequência, illita, clorita, clorita expansiva e montmorillonita, onde outras fases intermediárias podem estar presentes.

7.3.2 - Jazida Morro Alto

Na análise de difração de raios X da jazida Morro Alto foram encontrados os seguintes resultados para cada uma das bancadas estudadas.

Tab. 7.3.2 - Análise mineralógica por DRX da jazida Morro Alto. (Ver Apêndice C).

Amostra→	Ara-F5	Ara-F1
Mineral		
Quartzo	•	•
Illita	•	•
Albita	•	•
Calcita	•	•
Dolomita	•	•
Hematita	•	•
Microclínio	•	•
Analcima	•	•
Montmorill.		•

Pelo difratograma da amostra Ara-F5, pode-se notar a baixa cristalinidade da illita, através da irregularidade do seu pico; é possível identificar a presença do argilomineral analcima, e o pico da calcita está bem definido.

Na amostra Ara-F1, surge o argilomineral montmorillonita com pico bem definido sendo confirmado pela amostra glicolada, onde há um aumento de 2Å na

distância interplanar, o pico da illita também apresenta baixa cristalinidade, assim como o pico da analcima, e pode-se notar um pico bem definido da calcita, sendo maior que da amostra Ara-F5.

7.3.3 - Mina Partezani

Na análise de difração de raios X da mina Partezani foram encontrados os seguintes resultados para cada uma das bancadas estudadas.

Tab. 7.3.3 - Análise mineralógica por DRX da mina Partezani. (Ver Apêndice C).

Amostra→	Part-B1	Part-B2
Mineral		
Quartzo	•	•
Illita	•	•
Albita	•	•
Calcita	•	•
Clorita	•	•
Hematita		•
Interestrat.	•	

Na amostra Part-B1, pode-se identificar a illita e no conjunto de picos em 14Å, na fração <2μ, os argilominerais clorita com boa cristalinidade e interestratificado de clorita com um expansível, também pode se identificar o pico da calcita.

No difratograma da amostra Part-B2, verifica-se uma mudança dos argilominerais em 14Å, onde há presença apenas da clorita com baixa cristalinidade. O pico da calcita aparece de forma menos expressiva que na amostra anterior.

7.4 - Análise da Distribuição do Tamanho de Partículas

7.4.1 - Mina Cruzeiro

Para o ensaio de determinação das curvas de defloculação, as amostras foram preparadas pelo método de moagem a seco em moinho de bolas planetário, item 6.2.3. Os resultados desta moagem encontram-se na tabela 7.4.1, onde verifica-se que a variação dos valores obtidos na malha 80 ficaram muito próximos do idealizado, que seria de 1%, porém nota-se uma variação maior na malha 200, principalmente da amostra Cruz-B2, mostrando que este material é mais resistente à moagem que os demais, como pode ser visto pelo maior tempo de moagem, isto pode ter interferido na curva de defloculação, ocasionado a sedimentação nas densidades menores que 1,85g/ml.

Os resultados mostrados na tabela 7.4.2, são das amostras preparadas pelo método de moagem a úmido, descrito no item 6.2.4 (Preparação das Amostras por Moagem a Úmido), onde pode-se observar os valores de resíduo medido através do peneiramento na malha 200 ASTM de uma alíquota de barbotina e do resíduo acumulado até a malha 200, obtido por difração a laser; a peneira de malha 80 ASTM não foi utilizada devido à pequena quantidade (ou ausência) de material retido. Nesta tabela se observa que os resultados obtidos também ficaram próximos de 4%, muito menores que os resultados de moagem a seco. Este fato pode ser explicado pelo tempo mínimo necessário que o sólido e a água necessitam para formar a barbotina. Comparando-se os valores obtidos da peneira e a laser nota-se que estão próximos, mostrando uma relação entre os dois tipo de ensaio. Na mesma tabela acompanham alguns valores que foram medidos para controle, como o tempo de escoamento em copo Ford, densidade e o pH.

Tab.7.4.1 - Comparação dos resíduos obtidos por moagem a seco em moinho de bolas planetário para amostras da mina Cruzeiro.

	Cruz-B2	Cruz-B3	Cruz-B4	Cruz-B5	Cruz-B6
Resíduo #80 (%)	0,91	0,41	0,94	0,79	0,71
Resíduo #200(%)	23,44	15,00	14,50	17,20	14,62
Tempo Moagem (min)	14	10	7	7	7

Tab.7.4.2 - Comparação de parâmetros obtidos na moagem via úmida para amostra Cruzeiro.

	Cruz-B2	Cruz-B3	Cruz-B4	Cruz-B5	Cruz-B6
Resíduo sobre #200 em peneiras (%)	1,74	5,29	3,1	1,32	5,07
Resíduo sobre #200 a laser (%)	2,03	7,11	2,91	3,65	3,94
Tempo de escoamento (s)	13:81	15:25	17:37	23:31	35:32
pH	9,46	9,5	9,7	9,34	9,31
Densidade(g/ml)	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66

Comparando-se os gráficos de distribuição do tamanho de partículas, que encontra-se no Apêndice D, podemos verificar que o perfil da curva volume (%) *versus* tamanho de partícula (μm) não apresenta grandes desvios entre as amostras desta mina, apenas o gráfico da amostra Cruz-B5, que mostra uma distribuição mais estreita e concentrada em torno do valor de 35 μm .

7.4.2 - Jazida Morro Alto

Na tabela 7.4.3, são mostrados os valores de resíduo obtidos por peneira para a moagem a seco, nota-se que os valores alcançados para a malha 80 também ficaram próximos de 1%, para estas amostras os valores ficaram um pouco menor que os da mina Cruzeiro, porém o tempo de moagem na média foi maior.

Na tabela 7.4.4 para a moagem a úmido encontram-se os valores de resíduo medido por peneiras e por difração a laser, também mostrando grande similaridade.

Tab.7.4.3 - Comparação dos resíduos obtidos por moagem a seco em moinho de bolas para amostras Morro Alto.

	Ara-F5	Ara-F1
Resíduo #80 (%)	0,45	0,48
Resíduo #200 (%)	9,08	9,88
Tempo Moagem (min)	12	12,5

Tab.7.4.4 - Comparação de parâmetros obtidos na moagem via úmido para amostra Morro Alto.

	Ara-F5	Ara-F1
Resíduo sobre #200 em peneiras (%)	2,42	2,2
Resíduo sobre #200 a laser(%)	2,51	2,62
Tempo de escoamento (s)	38:37	30:97
pH	9,69	9,64
Densidade(g/ml)	1,65	1,62

Verifica-se nos gráficos de distribuição do tamanho de partículas no Apêndice D que as duas amostras desta jazida apresentam grande semelhança.

7.4.3 - Mina Partezani

Na tabela 7.4.5, são mostrados os valores de resíduo obtidos por peneira para a moagem a seco, nota-se que os valores alcançados para a malha 80 também ficaram próximos de 1%, porém os valores da malha 200 foram os mais altos das 3 jazidas e considerando o tempo de moagem também alto, verifica-se que estas amostras foram as mais difíceis de serem moídas.

Na tabela 7.4.6 encontram-se os valores de resíduo medido por peneiras e por difração a laser, para a moagem a úmido, também mostrando grande similaridade.

Pelo gráfico de distribuição de partículas do Apêndice D, também verifica-se uma similaridade grande dos perfis das curvas destas amostras.

Tab.7.4.5 - Comparação dos resíduos obtidos por moagem a seco em moinho de bolas para amostras Partezani.

	Part-B1	Part-B2
Resíduo #80 (%)	0,76	0,74
Resíduo #200 (%)	22,51	24,99
Tempo Moagem (min)	14	13

Tab.7.4.6 - Comparação de parâmetros obtidos na moagem via úmido para amostra Partezani.

	Part-B1	Part-B2
Resíduo sobre #200 em peneiras (%)	3,73	4,03
Resíduo sobre #200 a laser(%)	4,63	6,62
Tempo de escoamento (s)	19:94	28:38
pH	9,27	9,31
Densidade(g/ml)	1,66	1,66

De um modo geral, comparando-se as distribuições granulométricas obtidas pela moagem a seco com as de moagem a úmido verificamos uma diferença que pode ter influenciado nas viscosidades obtidas, porém comparando-se entre as amostras obtidas pelo mesmo método de moagem, a distribuição granulométrica não vai ter grandes influências nas medidas de viscosidades realizadas.

8 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

As considerações que podem ser feitas sobre os resultados obtidos são resumidas a seguir:

(1) Na vantagem do método de preparação da arbtina com moagem a seco da argila, em do fato de se ter um maior controle da granulometria, principalmente de material fino, que pode interferir no comportamento reológico.

(2) A preparação da arbtina com moagem a seco mostrou alguns fatos que podem divergir de uma preparação por via úmida. Nota-se os baixos valores de viscosidade obtidos, principalmente para as amostras que alcançaram altos teores de sólidos (densidade de 1,75 e 1,80 g/ml); a quantidade de defloculante no ponto de mínima viscosidade pode ser menor na via seca. Uma das causas para isto, reside na menor superfície específica proveniente do menor conteúdo de finos, que influenciam o valor das cargas elétricas das partículas quando interagem com água da suspensão. Isto pode ser visto nas tabelas 74.1 e 74.2, onde o tempo de moagem foi menor para os níveis superiores por estarem mais alterados, já nas moídas a úmido, o tempo de escoamento foi maior.

(3) Há uma dificuldade em determinar um ajuste de velocidade e na escolha do tipo de *spindle* para a medida de viscosidade das curvas de defloculação, devido à grande variação nos valores de viscosidade com a adição do defloculante, requerendo algumas vezes a mudança de velocidade ou de *spindle*.

Estas mudanças ocorreram para argilas muito viscosas e apesar de serem fluidos não-newtonianos, os valores de viscosidade medidos são correlacionados pela ordem de grandeza.

(4) Nota-se que as argilas preparadas com moagem a seco, alcançaram altas densidades sem necessariamente atingir altas viscosidades, o que pode viabilizar um processo de preparação de massa úmida na qual a argila possa ser moída separadamente.

(5) Comparando-se as curvas de defloculação das diferentes amostras, para uma mesma densidade, verifica-se em todas as áreas estudadas, que há um aumento das viscosidades aparentes no sentido da base para o topo das jazidas.

(6) Comparando-se as curvas de defloculação das diferentes amostras nota-se que, através do teor de sólidos, fica evidente a piora da defloculação das argilas do topo, sendo o teor de sólido um fator limitante.

(7) A determinação das curvas de fluxo e das curvas de viscosidade mostrou ser um método rápido e eficiente para se entender o comportamento reológico das argilas, pois, através dos valores medidos, pode-se identificar o comportamento tixotrópico e pseudoplástico, a tendência à gelificação, e ter valores mais precisos da variação da viscosidade, uma vez que se trata de fluidos de comportamento não-newtoniano.

(8) As curvas de reologia podem servir como uma boa ferramenta de controle para os processos de preparação de massa úmida, assim como, na pesquisa de novos defloculantes.

(9) Através das propriedades reológicas medidas pode-se concluir que determinadas amostras (Cruz-B2, Cruz-B3, Cruz-B4, Cruz-B5, Part-B1), podem ser facilmente defloculadas com baixa viscosidade (<250 cP), para densidades de 1,65g/ml, e através das curvas de defloculação obtidas há uma confirmação destes resultados. Acredita-se que estas amostras possam ter bom comportamento em densidades maiores com o uso apenas do silicato de sódio.

(10) As amostras (Cruz-B6, Ara-F1, Ara-F5 e Part-B2), apresentaram uma forte tendência à gelificação e obtiveram valores muito altos de viscosidade (500 cP) para a densidade de 1,65g/ml, sendo consideradas impróprias economicamente para o uso de preparação de argilas quando puras. Seria interessante realizar um estudo para se verificar qual a porcentagem destas camadas, que poderiam ser utilizadas numa massa preparada pelo método da água úmida, que não fosse prejudicar a fluidez da suspensão.

(11) Além das propriedades reológicas medidas, verifica-se da mesma forma que nas curvas de defloculação, uma piora dessas propriedades no sentido da base para o topo (aumento de viscosidade, aumento do comportamento tixotrópico, tendência à rápida gelificação). Com exceção das amostras Cruz-B3 e Cruz-B4, que obtiveram valores muito próximos, tanto na curva de fluxo, como na curva de viscosidade, sendo que os valores da amostra Cruz-B4 foram melhores. Este resultado poderia ter sido influenciado pela quantidade de defloculante usado na amostra Cruz-B3. Porém, é verificado nas outras amostras, que o silicato possui uma ampla faixa de estabilidade. Outra causa para esta excessão, vem da possibilidade de maior alteração dos argilominerais da amostra Cruz-B3, que podem estar com maior desbalanceamento elétrico, como foi discutido no item 731.

(12) As amostras Cruz-B2, Cruz-B3, Cruz-B4 e Part-B1, mostraram possuir boas propriedades reológicas, com características de fluidez muito adequadas para a preparação de massa água úmida. Mineralogicamente predominam os argilominerais illita e clorita, os quais mostraram ser facilmente defloculados, por possuírem uma adequada distribuição de cargas elétricas e podem ser estabilizados com a introdução de defloculante na suspensão.

(13) As amostras Cruz-B6, Cruz-B5 e Ara-F1 apresentaram os piores resultados nas propriedades reológicas e nas curvas de defloculação, uma vez que as medidas de viscosidade feitas tiveram o objetivo de medir o atrito interno do fluido, causado pela atração molécula - partícula. Nota-se nestas amostras que a justificativa seria principalmente o desbalanceamento de cargas das illitas, das cloritas e interestratificados expansíveis, pelo processo de alteração, inclusive surgindo o aparecimento do argilomineral expansivo montmorillonita.

(14) O fato do desbalanceamento de cargas da illita, é mais claro, quando são analisadas as amostras Ara-F5 e Part-B2, que são argilas predominantemente illíticas, porém são argilas que se mostram muito alteradas.

(15) De maneira geral nota-se uma baixa estabilidade da viscosidade em relação ao aumento da quantidade de defloculantes para as amostras de densidades menores.

(16) Há uma baixa correlação entre a mineralogia identificada através da DRX com o comportamento reológico das argilas, sendo que as mais alteradas e as que possuem argilomineral expansivo ou interestratificados, apresentam piores comportamentos reológicos.

(17) Os métodos de moagem utilizados foram relativamente satisfatórios, em termos de controle granulométrico, sendo que o método de moagem a úmido, que teria maior dificuldade, apresentou uma distribuição granulométrica muito semelhante entre as diversas amostras. Isto, pode ser verificado através das análises de distribuição granulométrica, que constam no Apêndice D.

(18) As informações obtidas nos ensaios deste trabalho tem aplicações imediatas para avaliação e controle do uso de argilas para a preparação de massa úmida, assim como, para o entendimento do comportamento reológico dos argilominerais presentes nestas argilas.

(19) Para estudos futuros seria muito importante o entendimento da influência do tamanho das partículas, assim como, de diferentes defloculantes, no comportamento reológico, com o objetivo de obter brctinas com maiores teores de sólidos. Também seria importante investigar a influência da matéria orgânica que está presente em alguns estratos.

9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Placas cerâmicas para revestimentos:** especificação e métodos de ensaios: 13818. Rio de Janeiro, 1997. 78p.

ASSOCIAZIONE ITALIANA MACCHINISTRUTTORI
 CRAMCA - ACMAC. La macinazione a secco. Confronto fra i diversi processi di macinazione. h: **Preparazione materie prime e formatura di piastrelle ceramiche.** Modena, Italia: SALA, 1988. 7

AMBÓS, U. et al. **Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos.** Castellón, MPVA; ACEC, 1994.

AMBÓS, U.; SÁNCHEZ J **Manual para el control de calidad de las materias primas arcillosas.** Castellón, TC-ACE 1998.

AMBÓS, U. et al. **Estructuras cristalinas de los silicatos y óxidos de las materias primas cerámicas.** Castellón, Instituto de Tecnología Cerámica – Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas, 1994.

ASSOCIAÇÃO DO FABRICANTE DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS PARA O BRASIL. **CAMIS DE CERÂMICAS PARA Revestimentos Cerâmicos do Brasil.** São Paulo: ANACR. 2007. Disponível em: < <http://anfacer.org.br> > Acesso em: 10 de mar. 2007.

ASSOCIAÇÃO PALESTINENSE DAS CERÂMICAS PARA O BRASIL. **Estadísticas.** Campinas: DH STD 2007. Disponível em: < <http://aspacercomb.com.br> > Acesso em: 10 mar. 2007

BARBA, A.; FEIJÓ, J.; SÁNCHEZ, J. F.; SÁNCHEZ, J. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas.** 2.ed. Castelló, España: Instituto de Tecnología Cerámica - ITCAC. Castañeda, 2002.

BREED LABS. **More solutions to sticky problems.** Disponível em: <http://bookfieldengineering.com> > Acesso em: 03 jan. 2006.

CERAMCO BOLOGNA (CERAMCO). **TRATTAMENTO DELLA GRANULAZIONE NELL'INDUSTRIA DELLE PIASTRELLE CERAMICHE.** Bologna, 1993.

CRISTOFORI, S. **Um modelo de classificação geológico-tecnológica das argilas da Formação Corumbataí utilizadas nas indústrias do pólo cerâmico de Santa Gertrudes.** 2003. 187f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Ciências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 2003.

CRISTOFORI, S. et al. Mapeamento e caracterização geológica e tecnológica da Formação Corumbataí com vistas ao seu emprego na indústria de revestimentos cerâmicos. Parte I - Caracterização tecnológica e sua correlação com a geologia. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 1, n.1, p24-31, 2001.

CRISTÓFOLI, SR. et al. Os principais contaminantes minerais das rochas sedimentares da Formação Curitiba e sua influência na matéria-prima cerâmica. **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 8, n.1, p35-41, 2003.

COLOMBO, TA. **Estudo da reologia das argilas da mina Granunssio no município de Santa Gertrudes/SP, visando a formulação de massas cerâmicas para a fabricação de pisos e revestimentos pelo processo via úmida.** 2005. 76f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Ciências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 2005.

DE WILVERA, J. S. **Minerais constituintes das rochas: uma introdução.** Tradução de L. Conde. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1966.

DINGER, DR. **Rheology for ceramists.** Clemson. Dinger Ceramic Consulting Services, 2002.

FABER, G. **Principles and applications of inorganic geochemistry: a comprehensive textbook for geologists and students.** Columbus, Prentice Hall, 1991.

BISHOP, RW. **The chemistry and physics of clays and allied ceramic materials.** 4.ed. London: Benn, 1971.

DE NOLLA, RM. **Clay-water interface and its rheological implications.** Colorado, The Clay Minerals Society Colorado, 1992, CMS Web lectures, 4.

KING, J. **The 22nd edition of the mineral science.** New York, Wiley, 2002.

LADIM, PMB. **O Grupo Passa Dois na Bacia do Rio Corumbataí.** São Paulo: DNPM-DN, 1970. Boletim 252.

MASSO, et al. Mapeamento e caracterização geológica/tecnológica da Formação Corumbataí com vistas ao seu emprego na indústria de revestimentos cerâmicos. Parte I – Geologia e correlação entre as minas e jazidas estudadas. **Cerâmica Industrial.** São Paulo, 5, n6, p25-33, 2000.

MOTA, FM. et al. Características do pó de revestimentos cerâmicos de Santa Etudes –SP, com ênfase na produção de argilas. **Cerâmica Industrial,** São Paulo, 9, n1, p. 7-13, janfev2004.

ASSEI, PALMERI C. Moagem fina a seco e Moagem a úmido e atomização na preparação de massas de base vermelha para monoqueima rápida de pisos ladrados. **Cerâmica Industrial** .São Paulo, 2, n56, p.11-15, 1997.

OPPIN. **An introduction to clay colloid chemistry:** for clay technologists, geologists and soil scientists. **McGraw-Hill** Sons, 1963.

PANOFELI VC. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas.** São Paulo, Fazendo Arte, 2000.

RAMOS, ANTONIO M. L. **Argilominerais das rochas sedimentares da Bacia do Paraná.** Rio de Janeiro, Petrobrás, CNE, DNE, 1975.

RAVAGLI A. et al. **Reologia ceramica applicata.** Bologna, Società Ceramica italiana, Faenza Editrice, 1989.

REB, J. **Principles of ceramic processing**. 2.ed. New York, Wiley, 1995.

ROFFÉ P. **A Basic Introduction to Rheology** 3/16/04. Disponível em:
<http://www.ferncomtm.gov.br> Acesso em: 03 jan.2007.

ROBERTO CD. **Caracterização Geológica das Minas Tute e Granusso (Região de Rio Claro SP) e Arredores Visando o Estudo de Argilas para a Produção de Revestimentos Cerâmicos Via Úmida**. 2005. 84f. Monografia (Trabalho de Formatura do Curso de Geologia) USP, Rio Claro, 2005.

SANTOS, PS. **Tecnologia de Argilas**. São Paulo, Edgard Blücher Ltda ; Editora da Universidade de São Paulo, 1975.

SACMI Prodotti greificati: gres rosso.h: **Dalla tecnologia alle macchine ai forni per la piastrella Sacmi: note tecnologiche sulla fabbricazione delle piastrelle ceramiche**. mola, 1986.

SCARAMM, G. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos**. Tradução e adaptação: Cibila Motte. São Paulo, Arlindo, 2006.

STANDY, R. L. **Enlargement and compaction of particulate solids: literature monographs in chemical and engineering**. Great Britain, London, 1983.

TERRA, W. **Decifrando a Terra**. São Paulo, Oficina de Textos, 2001.

~~TRIS-MBSMM; ZN~~ ~~RDQ; MREBA, R.~~ Caracterizaçã
 mineralógica de rochas sedimentares da Base da Formação Corumbá na Mina
 CruzeiroSP. h: XI –Congresso Brasileiro de Geologia, SBGARacaju, 2006,
Anais do Congresso Brasileiro de Geologia, 2006.

~~TOE, M.~~ **The field description of sedimentary rocks.** ~~Worh Wey&~~
 Sons.1982.

~~VANLACKLH~~ **Propriedades dos materiais cerâmicos.** São Paulo, ~~Egard~~
 Blöbr, 1973.

~~VEDEB.~~ **Origin and mineralogy of clays.** Berlin, Springer, 1995.

~~ZARDQA.~~ **Pesquisa geológica e de matérias-primas cerâmicas do centro
 nordeste do estado de São Paulo e vizinhanças.** 2003.283fTese (Livre-docência
 em Petrologia) - Instituto de Ciências e Ciências Exatas, Universidade Estadual
 Paulista, Rio Claro, 2003.

~~ZARDQA; ROBJ CD; MBS~~ ~~MMT; MASSOMR; BRARDE,~~
 E. Petrografia da Formação Corumbá na Região de Rio Claro –SP. h:
 Congresso Brasileiro de Geologia, 42, 2004, Araújo **Anais do Congresso Brasileiro
 de Geologia.** ~~v~~ p.ersã digital.2004.

~~ZARDQA; MBSMMT; ROBJ~~ ~~CD; PRADQACA; MASSOMR;~~
 MOTA, FM; BRAM, L. Mineralogical and Textural Characteristics of the Raw
 Material Used in Dry Milling in the Ceramic Pole of Santa Gertrudes –Brazil. h: X
 World Congress on Ceramic Tile Quality-Qualicer 2006, Castelló, Espanha, 2006,
 8, 181-184.

APÊNDICE A – Tabelas de defloculação

Sequência	Defloculante (g)	Defloculante (%)	Viscosidade (cP)	Velocidade (RPM)	Torque (%)	Temperatura (°C)	Spindle
Teste 1 : Cruz-B2-D1,65							
1	0,33	0,11	0	0	0	0	
Teste 2 : Cruz-B2-D1,70							
1	0,3	0,10	0	0	0	0	
Teste 3 : Cruz-B2-D1,75							
1	0,41	0,14	0	0	0	0	
Teste 4 : Cruz-B2-D1,85							
1	0,35	0,12	200,66	100	66,9	22,3	LV2
2	0,35	0,23	199,16	100	66,4	22,2	LV2
3	0,31	0,34	214,45	100	71,5	22,2	LV2
4	0,35	0,46	234,85	100	78,3	22,1	LV2
5	0,33	0,57	260,94	100	87	22,2	LV2
Teste 1 : Cruz-B3-D1,65							
1	0,3	0,10	33,29	100	11,1	18,8	LV2
2	0,31	0,20	33,29	100	11,1	19,4	LV2
3	0,3	0,31	33,89	100	11,3	19,6	LV2
4	0,3	0,41	32,99	100	11	19,8	LV2
5	0,29	0,50	35,09	100	11,7	20,1	LV2
Teste 2 : Cruz-B3-D1,70							
1	0,3	0,10	49,19	100	16,4	19,6	LV2
2	0,3	0,20	50,39	100	16,8	19,6	LV2
3	0,32	0,31	52,49	100	17,5	19,8	LV2
4	0,34	0,42	60,29	100	20,1	19,8	LV2
5	0,38	0,55	57,29	100	19,1	20,2	LV2
6	0,35	0,67	60,59	100	20,2	20	LV2
Teste 3 : Cruz-B3-D1,75							
1	0,33	0,11	83,08	100	27,7	20,7	LV2
2	0,36	0,23	88,18	100	29,4	20,7	LV2
3	0,28	0,32	88,78	100	29,6	20,8	LV2
4	0,29	0,42	92,08	100	30,7	20,8	LV2
5	0,32	0,53	99,88	100	33,3	21,2	LV2
6	0,28	0,51	100,18	100	33,4	21,2	LV2
Teste 4 : Cruz-B3-D1,80							
1	0,37	0,12	205,76	100	68,6	20,6	LV2
2	0,31	0,23	203,96	100	68	20,7	LV2
3	0,28	0,32	217,45	100	72,5	20,8	LV2
4	0,36	0,44	250,75	100	83,6	20,6	LV2
5	0,29	0,54	283,74	100	94,6	20,7	LV2
6	0,36	0,66	333,43	60	66,7	20,4	LV2
Teste 1 : Cruz-B4-D1,65							
1	0,35	0,12	49,49	100	16,5	23	LV2
2	0,32	0,23	44,69	100	14,9	22,6	LV2
3	0,37	0,35	45,29	100	15,1	22,5	LV2
4	0,37	0,48	46,49	100	15,5	22,5	LV2
5	0,37	0,60	49,79	100	16,6	22,4	LV2

Sequência	Defloculante (g)	Defloculante (%)	Viscosidade (cP)	Velocidade (RPM)	Torque (%)	Temperatura (°C)	Spindle
Teste 2: Cruz-B4-D1,70							
1	0,28	0,09	78,6	100	26,2	24,6	LV2
2	0,28	0,19	71,4	100	23,8	24,5	LV2
3	0,28	0,28	74,1	100	24,7	24,5	LV2
4	0,26	0,37	75	100	25,1	24,1	LV2
5	0,26	0,45	78,6	100	26,2	24	LV2
6	0,28	0,55	87,9	100	29,3	24,1	LV2
7	0,32	0,66	92,4	100	30,8	24	LV2
Teste 3: Cruz-B4-D1,75							
1	0,28	0,09	144,9	100	48,3	25,4	LV2
2	0,27	0,18	149,4	100	49,8	25,2	LV2
3	0,27	0,27	158,4	100	52,8	25,1	LV2
4	0,27	0,36	172,2	100	57,4	24,9	LV2
5	0,27	0,45	181,5	100	60,5	24,9	LV2
6	0,28	0,55	209,7	100	69,9	24,7	LV2
7	0,29	0,65	251	100	83,7	24,9	LV2
Teste 1 : Cruz-B5-D1,65							
1	0,3	0,10	107,68	100	35,9	23,7	LV2
2	0,3	0,20	63,59	100	21,2	23,3	LV2
3	0,29	0,30	65,99	100	22	23,3	LV2
4	0,31	0,41	68,09	100	22,7	23,3	LV2
5	0,3	0,51	72,88	100	24,3	23,4	LV2
6	0,3	0,61	77,38	100	25,8	23,3	LV2
Teste 2 : Cruz-B5-D1,70							
1	0,3	0,10	197,06	100	65,7	24,6	LV2
2	0,3	0,20	112,78	100	37,6	24,1	LV2
3	0,31	0,31	122,67	100	40,9	24	LV2
4	0,3	0,41	132,87	100	44,3	23,8	LV2
5	0,31	0,52	153,87	100	51,3	23,7	LV2
Teste 3 : Cruz-B5-D1,75							
1	0,3	0,10	725,85	100	60,5	25	LV3
2	0,3	0,20	299,94	100	100	24,4	LV2
3	0,33	0,32	299,34	100	99,8	23,9	LV2
4	0,36	0,44	345,93	60	69,2	23,8	LV2
5	0,32	0,55	451,9	60	90,4	23,7	LV2
6	0,33	0,66	789,83	30	79	23,6	LV2
Teste 1 : Cruz-B6-D1,65							
1	0,34	0,11	227,65	100	75,9	20,3	LV2
2	0,33	0,23	98,68	100	32,9	20,1	LV2
3	0,36	0,35	107,38	100	35,8	20,2	LV2
4	0,33	0,46	106,18	100	35,4	20	LV2
5	0,31	0,56	112,18	100	37,4	20,2	LV2
6	0,35	0,68	116,08	100	38,7	20,2	LV2

Sequência	Defloculante (g)	Defloculante (%)	Viscosidade (cP)	Velocidade (RPM)	Torque (%)	Temperatura (°C)	Spindle
Teste 2 : Cruz-B6-D1,70							
1	0,34	0,11	961,79	30	96,2	20,2	LV2
2	0,34	0,23	239,35	100	79,8	19,9	LV2
3	0,32	0,34	241,45	100	80,5	20	LV2
4	0,35	0,45	243,85	100	81,3	20	LV2
5	0,29	0,55	273,54	100	91,2	20,4	LV2
6	0,27	0,64	286,44	100	95,5	20,5	LV2
Teste 3 : Cruz-B6-D1,60							
1	0,33	0,11	93,28	100	31,1	20,8	LV2
2	0,28	0,20	53,69	100	17,9	20,8	LV2
3	0,28	0,30	54,89	100	18,3	20,9	LV2
4	0,31	0,40	58,49	100	19,5	20,9	LV2
5	0,33	0,51	57,59	100	19,2	21	LV2
6	0,34	0,52	61,79	100	20,6	21	LV2
Teste 1 : Ara-F1-D1,65							
1	0,28	0,09	SM	0	0	0	LV2
2	0,28	0,19	180	100	60	18,5	LV2
3	0,3	0,29	133,2	100	44,4	18	LV2
4	0,29	0,38	138,3	100	46,1	17,8	LV2
5	0,28	0,48	149,4	100	49,8	17,7	LV2
6	0,28	0,57	161,7	100	53,9	18,1	LV2
7	0,31	0,68	182,1	100	60,7	18,2	LV2
Teste 2 : Ara-F1-D1,70							
1	0,31	0,10	SM	0	0	0	LV2
2	0,31	0,21	SM	0	0	0	LV2
3	0,27	0,30	SM	0	0	0	LV2
4	0,21	0,37	837,8	30	83,8	19	LV2
5	0,24	0,45	658,9	30	65,9	19	LV2
6	0,25	0,53	663,9	30	66,4	19,1	LV2
7	0,24	0,61	630,9	30	63,1	19,2	LV2
8	0,28	0,71	788,8	30	78,9	19,3	LV2
9	0,26	0,79	997,8	30	99,8	19,4	LV2
10	0,26	0,88	SM	0	0	0	LV2
Teste 3 : Ara-F1-D1,60							
1	0,3	0,10	SM	0	0	0	LV2
2	0,27	0,19	87,3	100	29,1	23,4	LV2
3	0,29	0,29	81	100	27	23,3	LV2
4	0,26	0,38	78,3	100	26,1	23,3	LV2
5	0,28	0,47	79,2	100	26,4	23,3	LV2
6	0,31	0,57	82,5	100	27,5	22,9	LV2
7	0,3	0,67	88,5	100	29,5	22,9	LV2
8	0,3	0,77	101,7	100	33,9	23	LV2
9	0,29	0,87	114	100	38	23,1	LV2
10	0,32	0,98	165,3	100	55,1	23	LV2

Sequência	Defloculante (g)	Defloculante (%)	Viscosidade (cP)	Velocidade (RPM)	Torque (%)	Temperatura (°C)	Spindle
Teste 1 : Ara-F5-D1,65							
1	0,29	0,10	171,6	100	57,2	24	LV2
2	0,28	0,19	88,8	100	29,6	24	LV2
3	0,28	0,29	90,9	100	30,3	24,1	LV2
4	0,33	0,40	94,8	100	31,6	24,1	LV2
5	0,28	0,49	98,7	100	32,9	24,2	LV2
6	0,28	0,58	103,5	100	34,5	24,1	LV2
7	0,27	0,68	108,9	100	36,3	23,9	LV2
Teste 2 : Ara-F5-D1,70							
1	0,3	0,10	915,8	30	91,6	24	LV2
2	0,3	0,20	208,5	100	69,5	24	LV2
3	0,3	0,30	211,5	100	70,5	24	LV2
4	0,29	0,40	210,6	100	70,2	24,2	LV2
5	0,29	0,50	227,1	100	75,7	24,6	LV2
6	0,28	0,59	235,1	100	78,4	24,5	LV2
7	0,3	0,69	259,1	100	86,4	24,5	LV2
Teste 3 : Ara-F5-D1,75							
1	0,31	0,10	SM	0	0	0	LV2
2	0,35	0,22	835,8	30	83,6	25,9	LV2
3	0,29	0,32	751,8	30	75,2	25,8	LV2
4	0,28	0,41	788,8	30	78,9	25,5	LV2
5	0,35	0,53	930,8	30	93,1	25,5	LV2
6	0,27	0,62	1505	12	60,2	25,4	LV2
Teste 4 : Ara-F5-D1,80							
1	0,45	0,15	SM	SM	SM	SM	LV2
2	0,28	0,25	SM	SM	SM	SM	LV2
3	0,3	0,35	SM	SM	SM	SM	LV2
Teste 1 : Part-B1-D1,65							
1	0,28	0,09	68,09	100	22,7	19,7	LV2
2	0,28	0,19	44,39	100	14,8	19,9	LV2
3	0,3	0,29	44,69	100	14,9	20	LV2
4	0,29	0,38	46,19	100	15,5	20,2	LV2
5	0,28	0,48	45,89	100	15,3	20,4	LV2
6	0,26	0,57	45,89	100	15,3	20,2	LV2
Teste 2 : Part-B1-D1,70							
1	0,27	0,09	203,66	100	67,9	20,1	LV2
2	0,3	0,19	68,39	100	22,8	20,3	LV2
3	0,28	0,28	71,38	100	23,8	20,3	LV2
4	0,28	0,38	71,08	100	23,7	20,4	LV2
5	0,27	0,47	71,98	100	24	20,4	LV2
6	0,28	0,56	73,78	100	24,6	20,6	LV2

Sequência	Defloculante (g)	Defloculante (%)	Viscosidade (cP)	Velocidade (RPM)	Torque (%)	Temperatura (°C)	Spindle
Teste 3 : Part-B1-D1,75							
1	0,27	0,09	SM	0	0	0	LV2
2	0,28	0,18	148,47	100	49,5	21,8	LV2
3	0,36	0,30	131,97	100	44	21,7	LV2
4	0,28	0,40	134,07	100	44,7	22	LV2
5	0,28	0,49	139,17	100	46,4	22,1	LV2
6	0,25	0,58	144,27	100	48,1	22,1	LV2
7	0,27	0,67	143,97	100	48	22,2	LV2
Teste 4 : Part-B1-D1,80							
1	0,27	0,09	SM	0	0	0	LV2
2	0,3	0,19	SM	0	0	0	LV2
3	0,3	0,29	359,42	60	71,9	22,5	LV2
4	0,33	0,40	349,93	60	70	22,7	LV2
5	0,35	0,52	367,42	60	73,5	22,9	LV2
6	0,28	0,61	375,92	60	75,2	22,7	LV2
Teste 1 : Part-B2-D1,65							
1	0,28	0,09	SM	0	0	0	LV2
2	0,26	0,18	118,17	100	39,4	21,8	LV2
3	0,24	0,26	65,69	100	21,9	21,3	LV2
4	0,29	0,36	65,39	100	21,8	21,1	LV2
5	0,28	0,45	63,29	100	21,1	20,9	LV2
6	0,28	0,55	67,19	100	22,4	21,1	LV2
7	0,25	0,63	70,78	100	23,6	20,9	LV2
8	0,3	0,73	72,58	100	24,2	20,9	LV2
9	0,28	0,83	77,38	100	25,8	21,1	LV2
10	0,3	0,93	81,28	100	27,1	21,3	LV2
11	0,32	1,04	89,08	100	29,7	21,4	LV2
Teste 2 : Part-B2-D1,70							
1	0,28	0,09	SM	100	67,9	20,1	LV2
2	0,25	0,18	SM	100	22,8	20,3	LV2
3	0,28	0,27	174,86	100	58,3	21,3	LV2
4	0,29	0,37	129,87	100	43,3	21,2	LV2
5	0,29	0,47	129,27	100	43,1	21	LV2
6	0,25	0,55	131,37	100	43,8	21	LV2
7	0,28	0,65	129,87	100	43,3	21	LV2
8	0,28	0,74	160,77	100	53,6	21,2	LV2
9	0,28	0,83	165,86	100	55,3	21,3	LV2
10	0,29	0,93	181,16	100	60,4	21,4	LV2
11	0,33	1,04	224,05	100	74,7	21,6	LV2
Teste 3 : Part-B2-D1,75							
1	0,36	0,12	SM	0	0	0	LV2
2	0,29	0,22	SM	0	0	0	LV2
3	0,24	0,30	SM	0	0	0	LV2
4	0,26	0,39	990,79	30	99,1	22,2	LV2
5	0,28	0,48	416,41	60	83,3	22,1	LV2
6	0,32	0,59	371,92	60	74,4	22,2	LV2
7	0,31	0,69	374,92	60	75	22	LV2
8	0,28	0,79	421,91	60	84,4	22,3	LV2
9	0,32	0,89	485,9	60	97,2	22,5	LV2

Sequência	Defloculante (g)	Defloculante (%)	Viscosidade (cP)	Velocidade (RPM)	Torque (%)	Temperatura (°C)	Spindle
Teste 4 : Part-B2-D1,80							
1	0,39	0,13	SM	SM	SM	SM	LV2
2	0,31	0,24	SM	SM	SM	SM	LV2
3	0,15	0,29	SM	SM	SM	SM	LV2
4	0,34	0,40	SM	SM	SM	SM	LV2
5	0,33	0,51	SM	SM	SM	SM	LV2
6	0,33	0,62	SM	SM	SM	SM	LV2
7	0,33	0,73	SM	SM	SM	SM	LV2
8	0,36	0,85	SM	SM	SM	SM	LV2

**APÊNDICE B – Curvas Reológicas
(Curvas de Fluxo e Curvas de Viscosidade)**

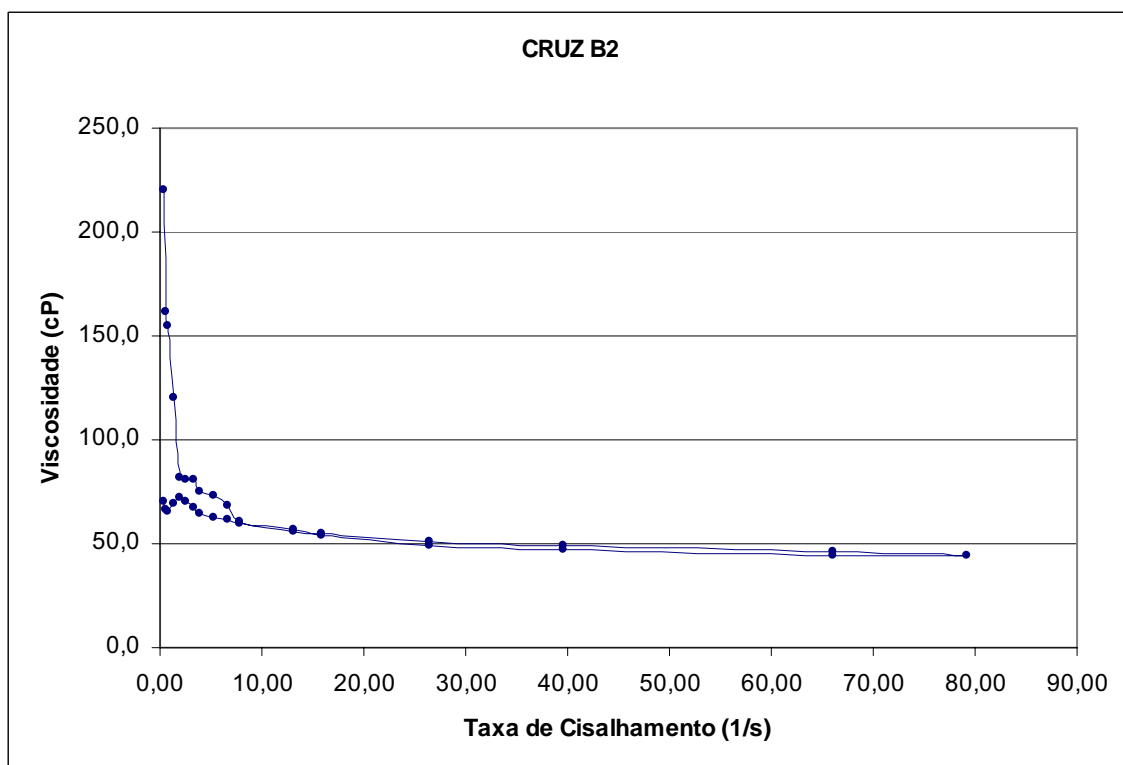
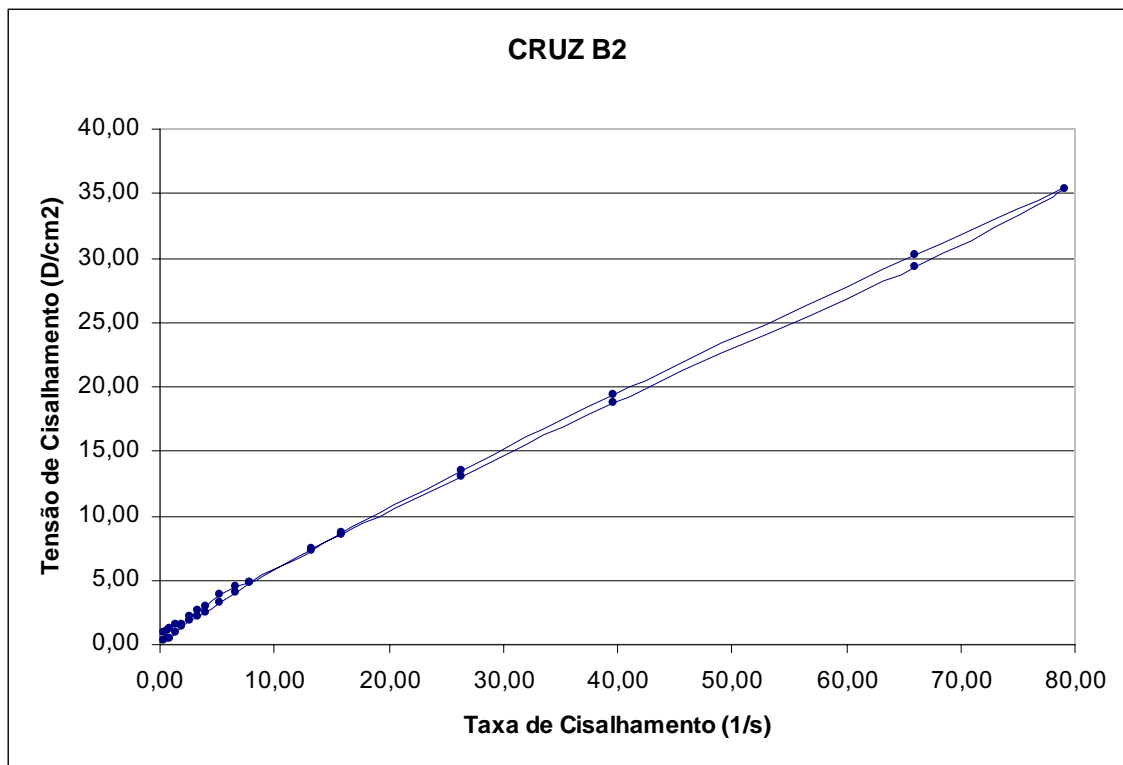


Tabela CRUZ B2 - Ensaio Reológico

Equipamento: Viscosímetro Rotacional - Marca: Brookfield

Modelo: LV - Spindle: SC4-18

Viscosidade (cP)	Velocidade (RPM)	% Torque	Tensão de Cisalhamento (D/cm ²)	Taxa de Cisalhamento (s ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (s)
70,0	0,30	0,70	0,28	0,40	23,0	01:32,7
66,0	0,50	1,10	0,44	0,66	23,1	00:12,9
65,0	0,60	1,30	0,51	0,79	23,1	00:12,2
69,0	1,00	2,30	0,91	1,32	23,1	00:12,4
72,0	1,50	3,60	1,43	1,98	23,1	00:12,4
70,5	2,00	4,70	1,86	2,64	23,1	00:12,4
67,2	2,50	5,60	2,22	3,30	23,1	00:11,4
64,0	3,00	6,40	2,53	3,96	23,1	00:11,9
62,2	4,00	8,30	3,29	5,28	23,1	00:12,2
61,8	5,00	10,30	4,08	6,60	23,1	00:12,5
60,0	6,00	12,00	4,75	7,92	23,1	00:12,7
56,4	10,00	18,80	7,44	13,20	23,2	00:12,7
54,7	12,00	21,90	8,67	15,84	23,1	00:12,3
51,3	20,00	34,20	13,54	26,40	23,1	00:12,1
48,8	30,00	48,80	19,32	39,60	23,1	00:12,4
45,7	50,00	76,20	30,17	66,00	23,1	00:12,2
44,5	60,00	89,10	35,28	79,20	23,1	00:12,7
44,5	50,00	74,10	29,34	66,00	23,1	00:16,4
47,2	30,00	47,20	18,69	39,60	23,1	00:13,8
49,0	20,00	32,70	12,95	26,40	23,1	00:12,9
54,0	12,00	21,60	8,55	15,84	23,1	00:12,2
55,8	10,00	18,60	7,36	13,20	23,1	00:12,2
60,5	6,00	12,10	4,79	7,92	23,1	00:12,4
68,4	5,00	11,40	4,51	6,60	23,1	00:12,2
72,7	4,00	9,70	3,84	5,28	23,1	00:12,4
75,0	3,00	7,50	2,97	3,96	23,1	00:12,2
80,4	2,50	6,70	2,65	3,30	23,1	00:12,5
81,0	2,00	5,40	2,14	2,64	23,1	00:11,9
82,0	1,50	4,10	1,62	1,98	23,2	00:12,7
120,0	1,00	4,00	1,58	1,32	23,2	00:12,2
155,0	0,60	3,10	1,23	0,79	23,2	00:12,5
162,0	0,50	2,70	1,07	0,66	23,1	00:12,4
220,0	0,30	2,20	0,87	0,40	23,2	00:11,9

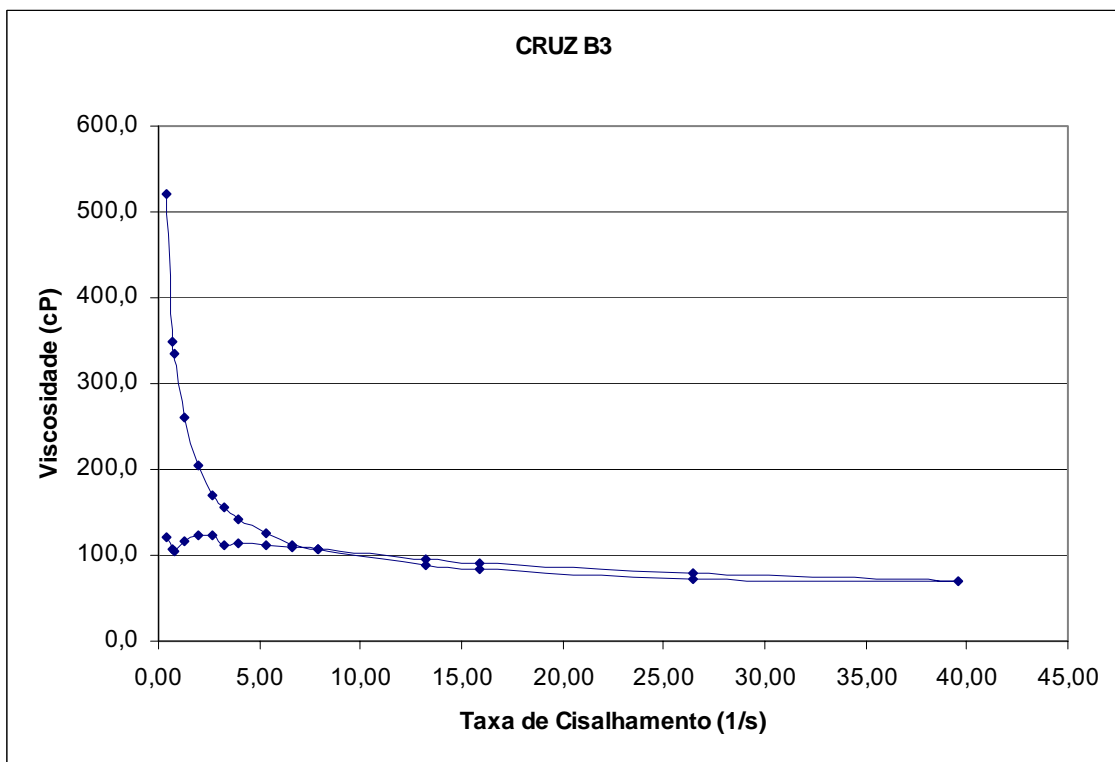
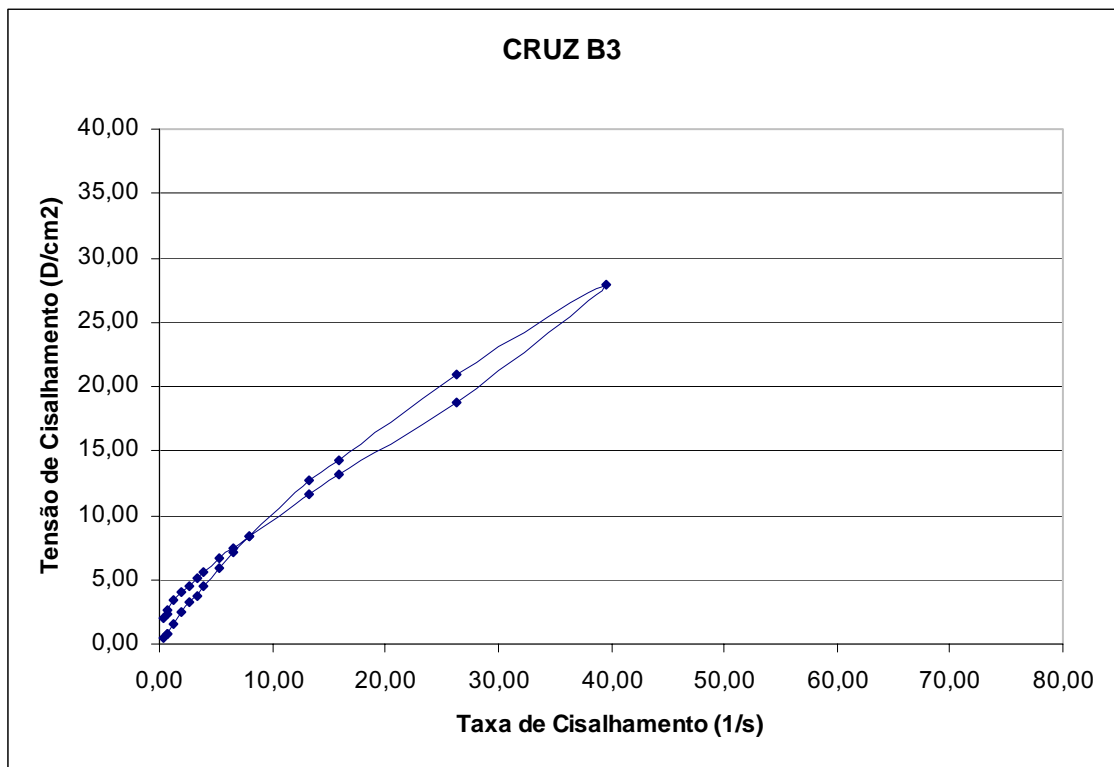


Tabela CRUZ B3 - Ensaio Reológico

Equipamento: Viscosímetro Rotacional - Marca: Brookfield

Modelo: LV - Spindle: SC4-18

Viscosidade (cP)	Velocidade (RPM)	% Torque	Tensão de Cisalhamento (D/cm ²)	Taxa de Cisalhamento (s ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (s)
120,0	0,30	1,20	0,48	0,40	23,2	00:42,0
108,0	0,50	1,80	0,71	0,66	23,2	00:12,4
105,0	0,60	2,10	0,83	0,79	23,2	00:13,0
117,0	1,00	3,90	1,54	1,32	23,2	00:11,9
124,0	1,50	6,20	2,45	1,98	23,2	00:12,2
123,0	2,00	8,20	3,25	2,64	23,2	00:12,4
111,6	2,50	9,30	3,68	3,30	23,2	00:13,0
115,0	3,00	11,50	4,55	3,96	23,2	00:11,9
111,0	4,00	14,80	5,86	5,28	23,2	00:13,0
109,2	5,00	18,20	7,21	6,60	23,2	00:12,9
106,0	6,00	21,20	8,39	7,92	23,2	00:11,9
96,0	10,00	32,00	12,67	13,20	23,2	00:12,5
90,2	12,00	36,10	14,29	15,84	23,2	00:12,7
79,2	20,00	52,80	20,90	26,40	23,2	00:12,2
70,4	30,00	70,40	27,87	39,60	23,3	00:12,4
71,2	20,00	47,50	18,81	26,40	23,3	00:13,7
83,0	12,00	33,20	13,14	15,84	23,3	00:11,9
87,9	10,00	29,30	11,60	13,20	23,3	00:13,2
106,5	6,00	21,30	8,43	7,92	23,3	00:12,7
112,8	5,00	18,80	7,44	6,60	23,3	00:12,7
126,7	4,00	16,90	6,69	5,28	23,3	00:12,9
142,0	3,00	14,20	5,62	3,96	23,2	00:12,2
154,8	2,50	12,90	5,11	3,30	23,3	00:12,2
169,5	2,00	11,30	4,47	2,64	23,2	00:12,9
204,0	1,50	10,20	4,04	1,98	23,2	00:12,7
260,9	1,00	8,70	3,44	1,32	23,3	00:12,9
334,9	0,60	6,70	2,65	0,79	23,3	00:12,2
347,9	0,50	5,80	2,30	0,66	23,3	00:12,7
519,9	0,30	5,20	2,06	0,40	23,3	00:13,2

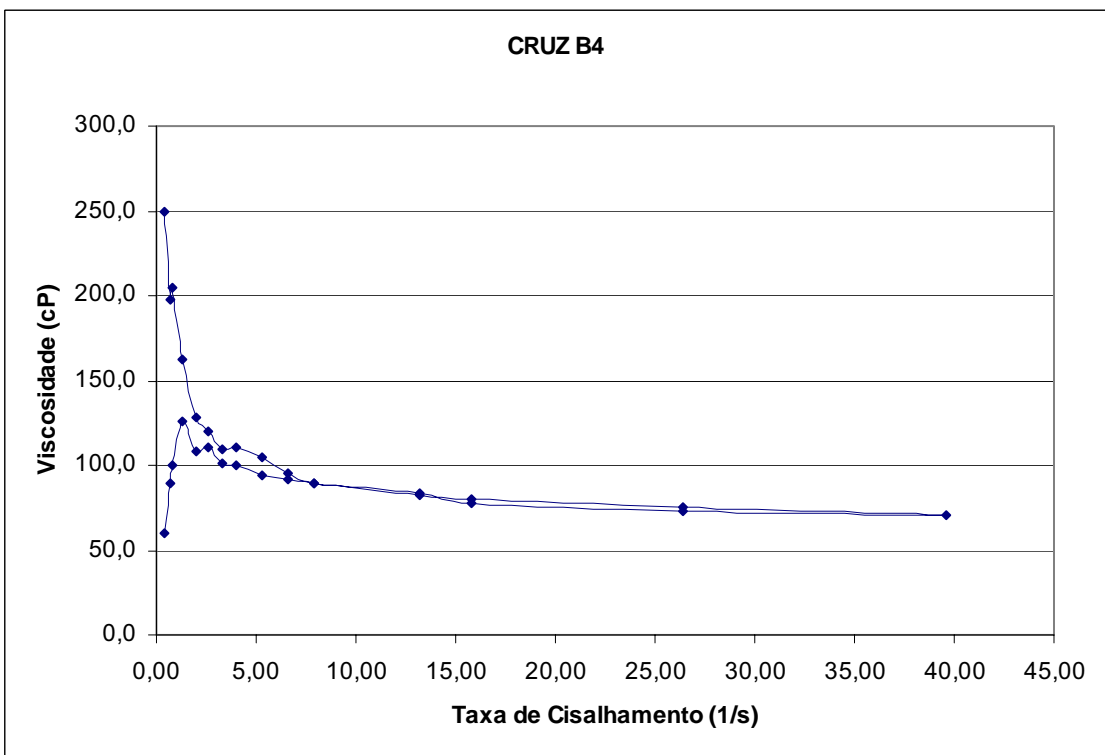
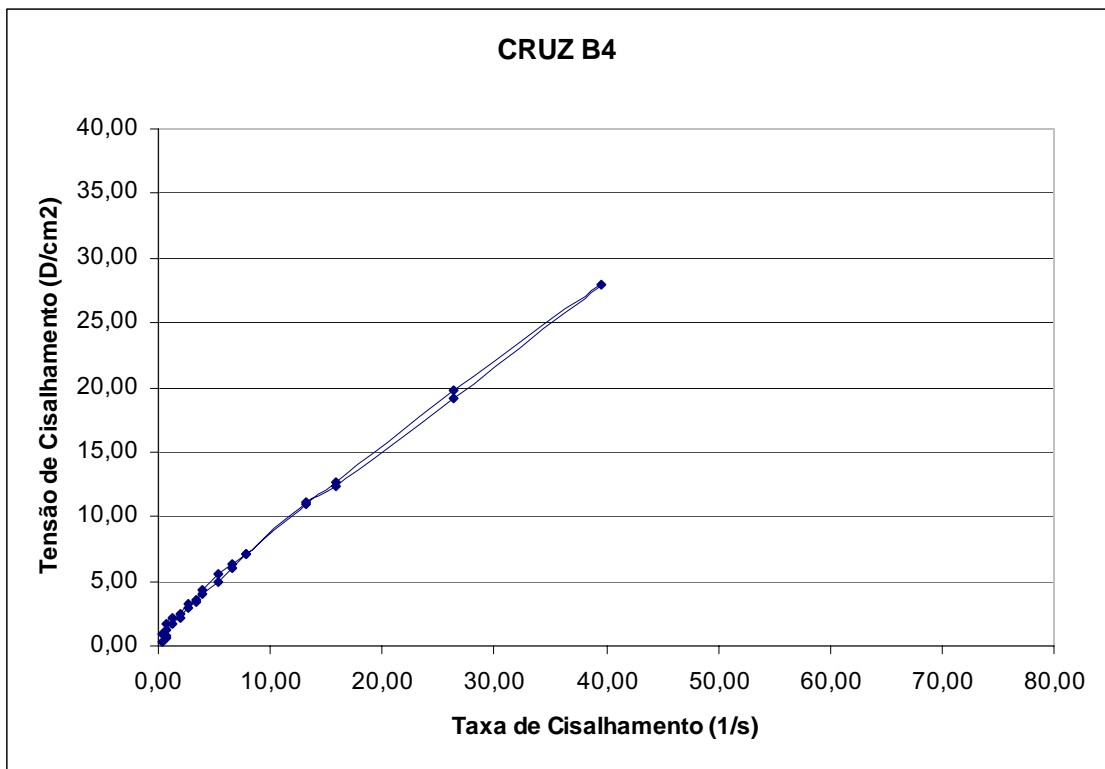


Tabela CRUZ B4 - Ensaio Reológico

Equipamento: Viscosímetro Rotacional - Marca: Brookfield

Modelo: LV - Spindle: SC4-18

Viscosidade (cP)	Velocidade (RPM)	% Torque	Tensão de Cisalhamento (D/cm ²)	Taxa de Cisalhamento (s ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (s)
60,0	0,30	0,60	0,24	0,40	21,2	02:15,1
90,0	0,50	1,50	0,59	0,66	21,2	00:13,2
100,0	0,60	2,00	0,79	0,79	21,2	00:13,2
126,0	1,00	4,20	1,66	1,32	21,2	00:14,2
108,0	1,50	5,40	2,14	1,98	21,2	00:14,7
111,0	2,00	7,40	2,93	2,64	21,2	00:13,2
100,8	2,50	8,40	3,33	3,30	21,2	00:13,0
100,0	3,00	10,00	3,96	3,96	21,2	00:13,4
94,5	4,00	12,60	4,99	5,28	21,2	00:14,5
91,2	5,00	15,20	6,02	6,60	21,2	00:12,2
89,5	6,00	17,90	7,09	7,92	21,2	00:12,9
82,8	10,00	27,60	10,93	13,20	21,2	00:12,4
80,0	12,00	32,00	12,67	15,84	21,2	00:13,4
74,8	20,00	49,90	19,76	26,40	21,2	00:14,5
70,5	30,00	70,50	27,91	39,60	21,2	00:13,7
72,6	20,00	48,40	19,16	26,40	21,2	00:13,2
78,2	12,00	31,30	12,39	15,84	21,2	00:12,7
83,7	10,00	27,90	11,05	13,20	21,2	00:13,0
89,5	6,00	17,90	7,09	7,92	21,2	00:11,9
95,4	5,00	15,90	6,30	6,60	21,2	00:12,4
104,2	4,00	13,90	5,50	5,28	21,2	00:12,9
111,0	3,00	11,10	4,39	3,96	21,2	00:13,2
109,2	2,50	9,10	3,60	3,30	21,2	00:12,4
120,0	2,00	8,00	3,17	2,64	21,2	00:13,7
128,0	1,50	6,40	2,53	1,98	21,2	00:13,5
162,0	1,00	5,40	2,14	1,32	21,2	00:13,4
205,0	0,60	4,10	1,62	0,79	21,2	00:14,5
198,0	0,50	3,30	1,31	0,66	21,2	00:13,9
249,9	0,30	2,50	0,99	0,40	21,2	00:13,2

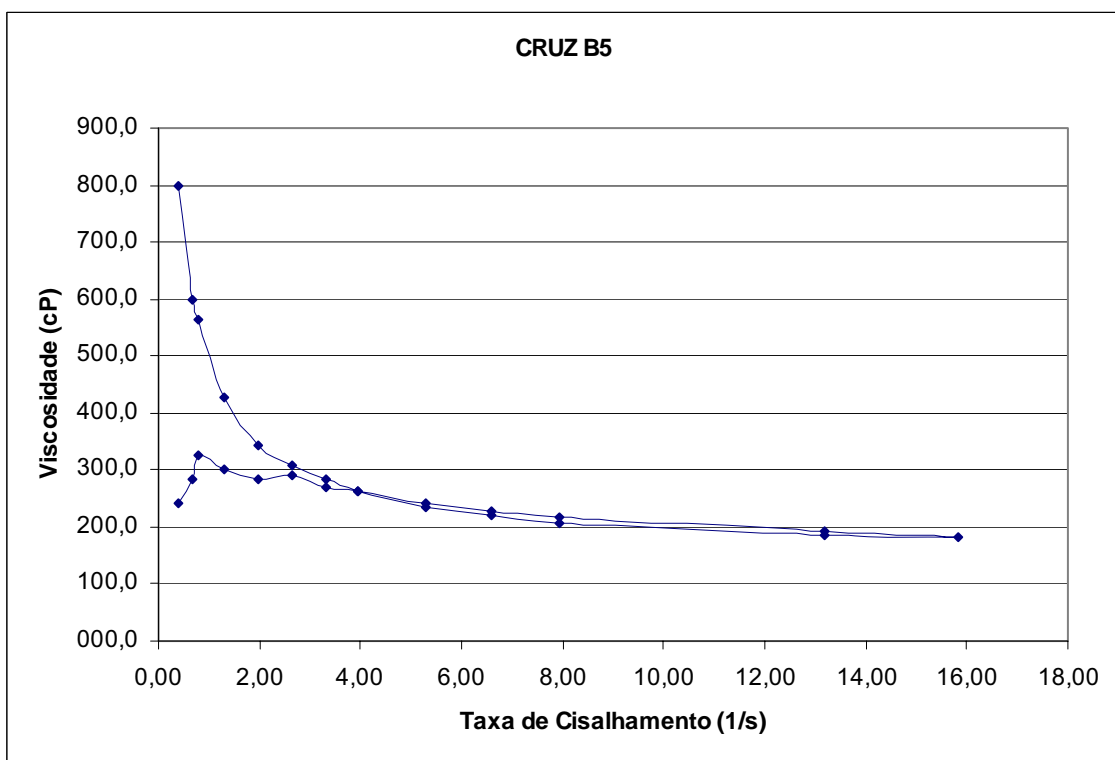
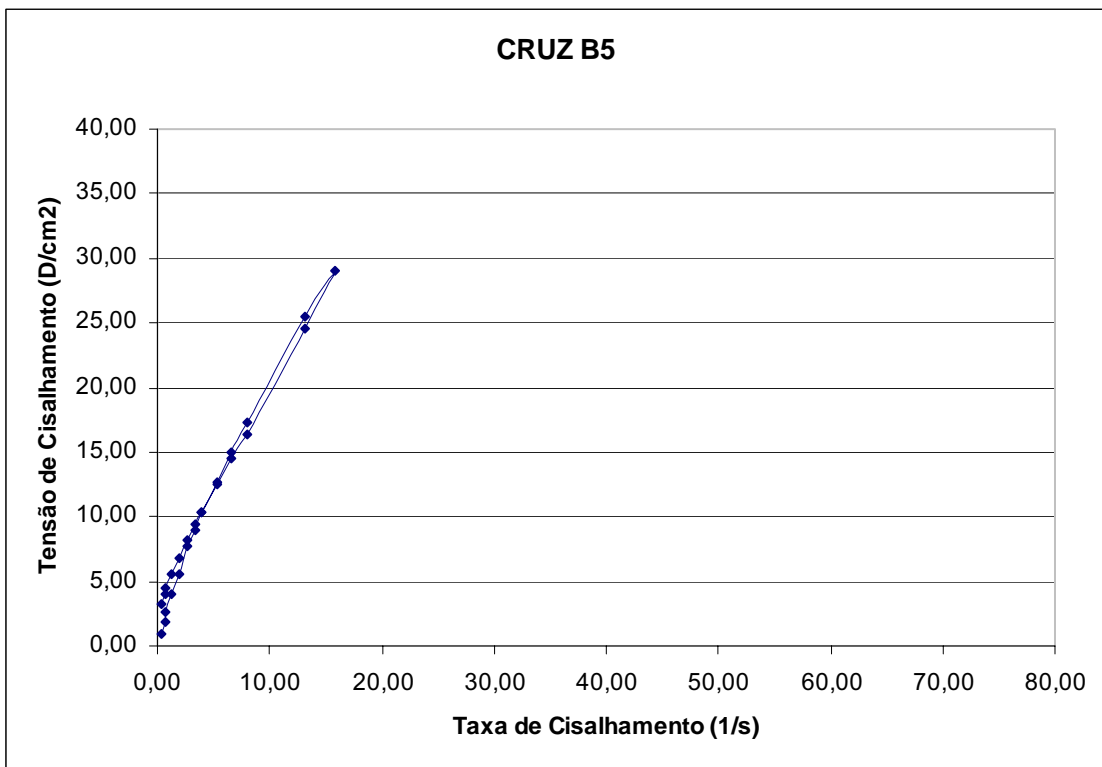


Tabela CRUZ B5 - Ensaio Reológico

Equipamento: Viscosímetro Rotacional - Marca: Brookfield

Modelo: LV - Spindle: SC4-18

Viscosidade (cP)	Velocidade (RPM)	% Torque	Tensão de Cisalhamento (D/cm ²)	Taxa de Cisalhamento (s ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (s)
239,9	0,30	2,40	0,95	0,40	24,2	02:09,5
281,9	0,50	4,70	1,86	0,66	24,2	00:13,5
324,9	0,60	6,50	2,57	0,79	24,3	00:12,7
299,9	1,00	10,00	3,96	1,32	24,3	00:11,7
281,9	1,50	14,10	5,58	1,98	24,3	00:14,5
290,9	2,00	19,40	7,68	2,64	24,3	00:12,2
269,9	2,50	22,50	8,91	3,30	24,3	00:12,2
261,9	3,00	26,20	10,37	3,96	24,3	00:11,7
240,7	4,00	32,10	12,71	5,28	24,3	00:11,4
226,2	5,00	37,70	14,93	6,60	24,3	00:11,4
218,0	6,00	43,60	17,26	7,92	24,3	00:11,7
193,2	10,00	64,40	25,50	13,20	24,3	00:11,7
183,7	12,00	73,50	29,10	15,84	24,3	00:11,7
186,3	10,00	62,10	24,59	13,20	24,4	00:05,4
207,5	6,00	41,50	16,43	7,92	24,3	00:15,7
220,8	5,00	36,80	14,57	6,60	24,4	00:13,2
236,2	4,00	31,50	12,47	5,28	24,3	00:13,4
260,9	3,00	26,10	10,33	3,96	24,3	00:12,7
284,3	2,50	23,70	9,38	3,30	24,3	00:12,7
307,4	2,00	20,50	8,12	2,64	24,4	00:12,2
343,9	1,50	17,20	6,81	1,98	24,3	00:11,4
425,9	1,00	14,20	5,62	1,32	24,3	00:11,9
564,9	0,60	11,30	4,47	0,79	24,3	00:12,0
599,9	0,50	10,00	3,96	0,66	24,3	00:11,7
799,8	0,30	8,00	3,17	0,40	24,3	00:11,4

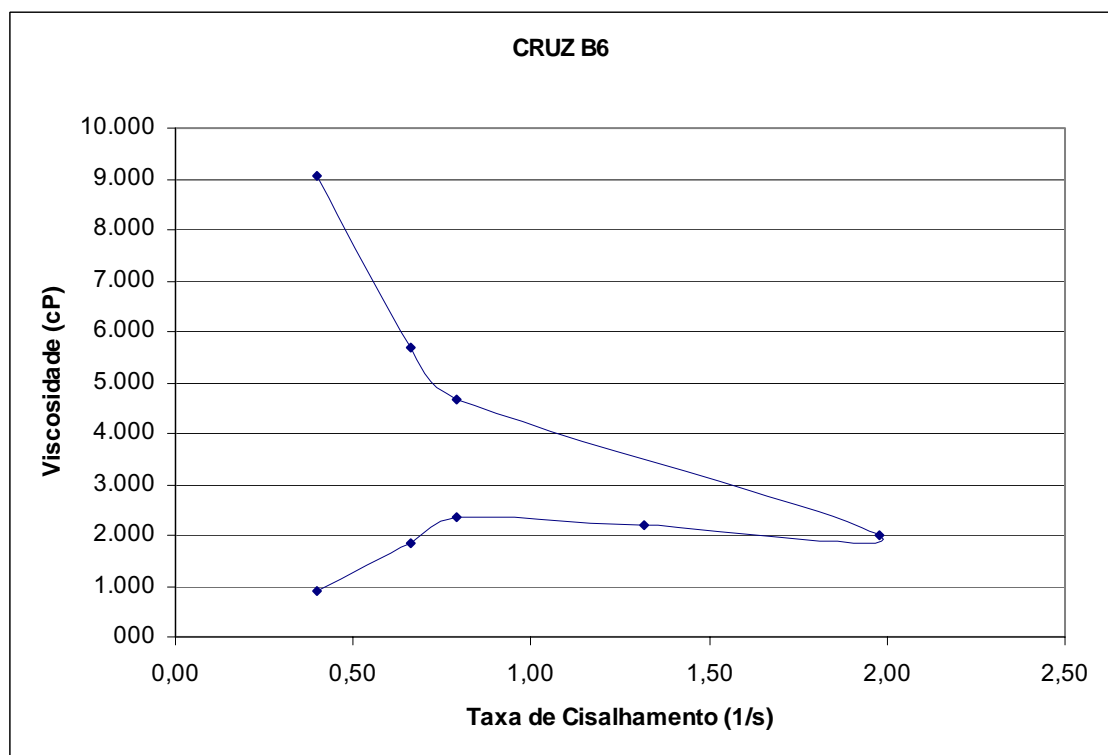
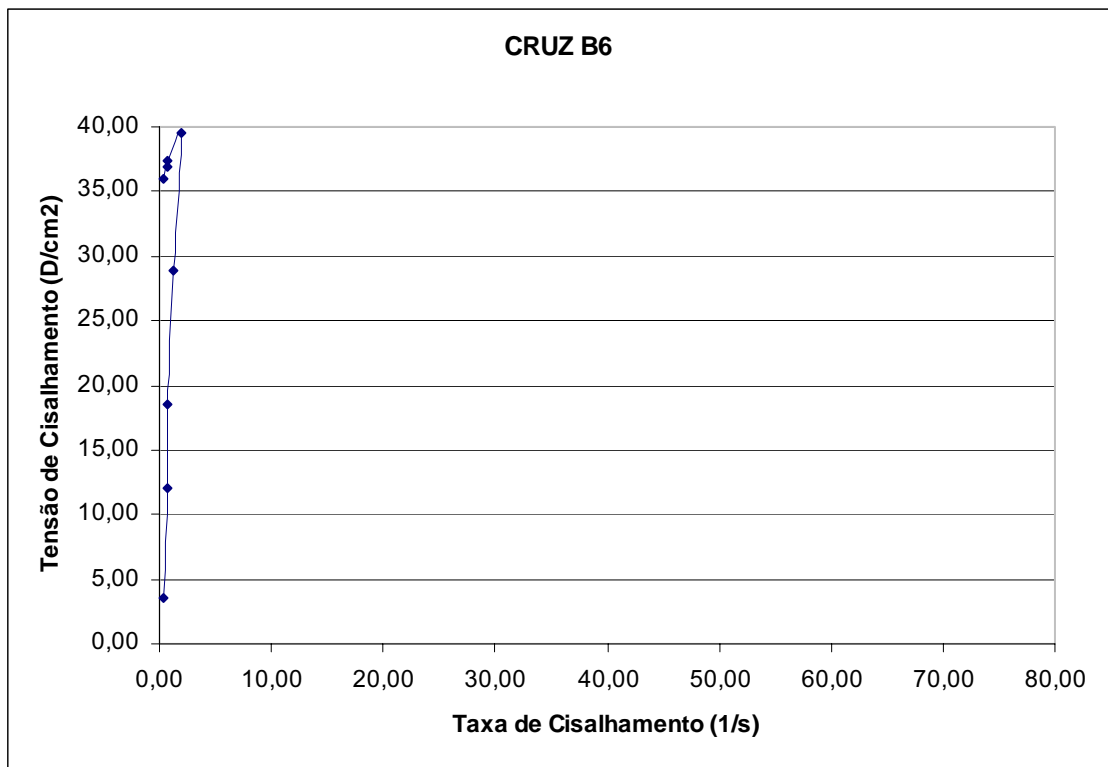


Tabela CRUZ B6 - Ensaio Reológico

Equipamento: Viscosímetro Rotacional - Marca: Brookfield

Modelo: LV - Spindle: SC4-18

Viscosidade (cP)	Velocidade (RPM)	% Torque	Tensão de Cisalhamento (D/cm ²)	Taxa de Cisalhamento (s ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (s)
890	0,30	8,90	3,52	0,40	22,9	01:51,1
1.824	0,50	30,40	12,04	0,66	22,9	00:14,2
2.340	0,60	46,80	18,53	0,79	22,9	00:15,2
2.187	1,00	72,90	28,86	1,32	22,9	00:13,2
1.998	1,50	99,90	39,55	1,98	22,9	00:12,9
4.659	0,60	93,20	36,90	0,79	23,0	00:45,7
5.669	0,50	94,50	37,41	0,66	23,0	00:14,0
9.078	0,30	90,80	35,95	0,40	23,0	00:12,4

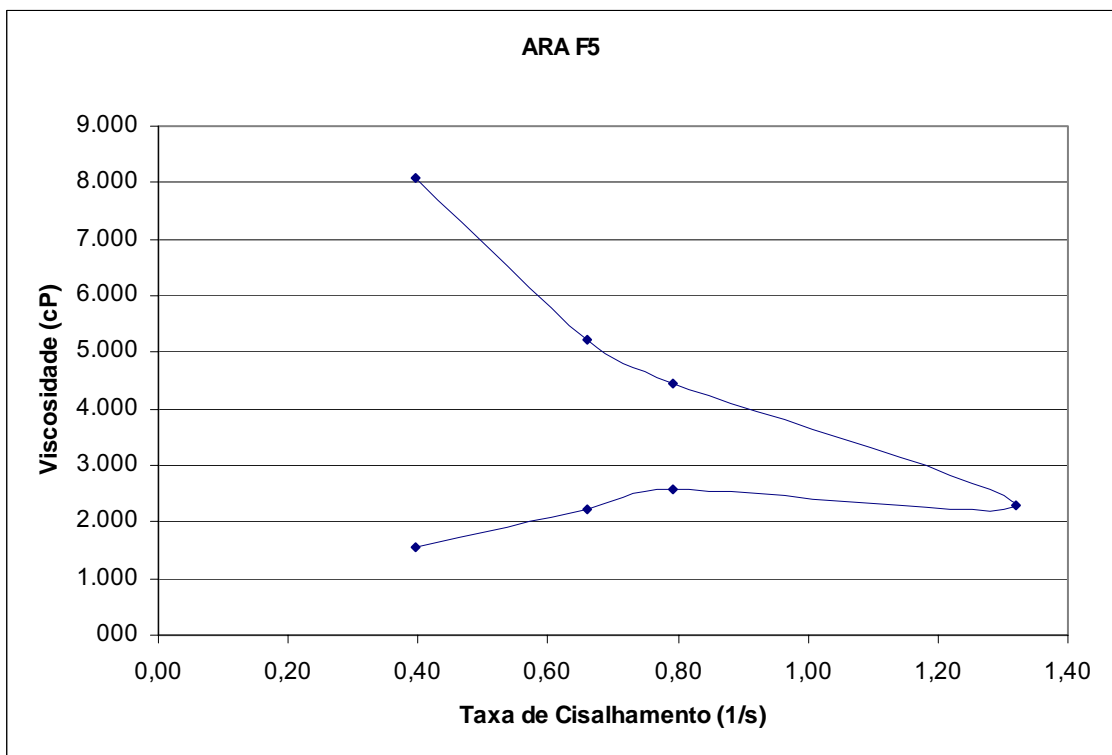
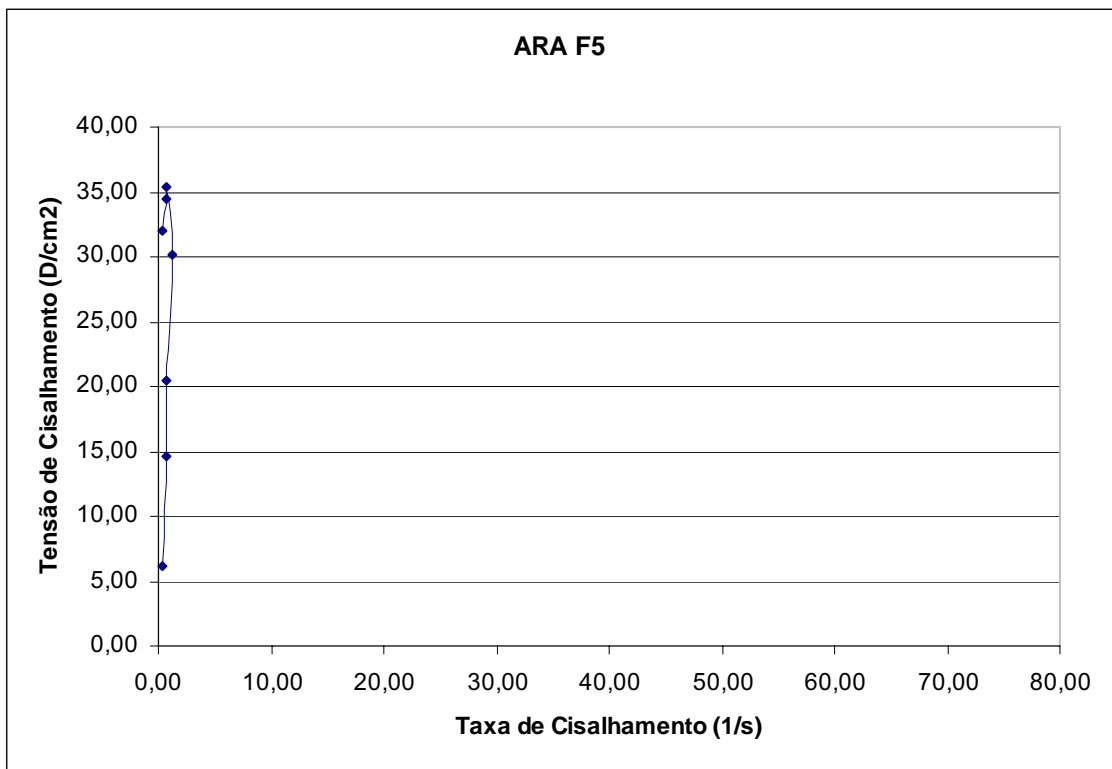


Tabela ARA F5 - Ensaio Reológico

Equipamento: Viscosímetro Rotacional - Marca: Brookfield

Modelo: LV - Spindle: SC4-18

Viscosidade (cP)	Velocidade (RPM)	% Torque	Tensão de Cisalhamento (D/cm ²)	Taxa de Cisalhamento (s ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (s)
1.570	0,30	15,70	6,22	0,40	23,8	01:00,9
2.208	0,50	36,80	14,57	0,66	23,8	00:12,9
2.574	0,60	51,50	20,39	0,79	23,8	00:12,5
2.283	1,00	76,10	30,13	1,32	23,9	00:11,6
4.464	0,60	89,30	35,36	0,79	23,8	00:15,0
5.213	0,50	86,90	34,41	0,66	23,8	00:12,9
8.078	0,30	80,80	31,99	0,40	23,8	00:12,7

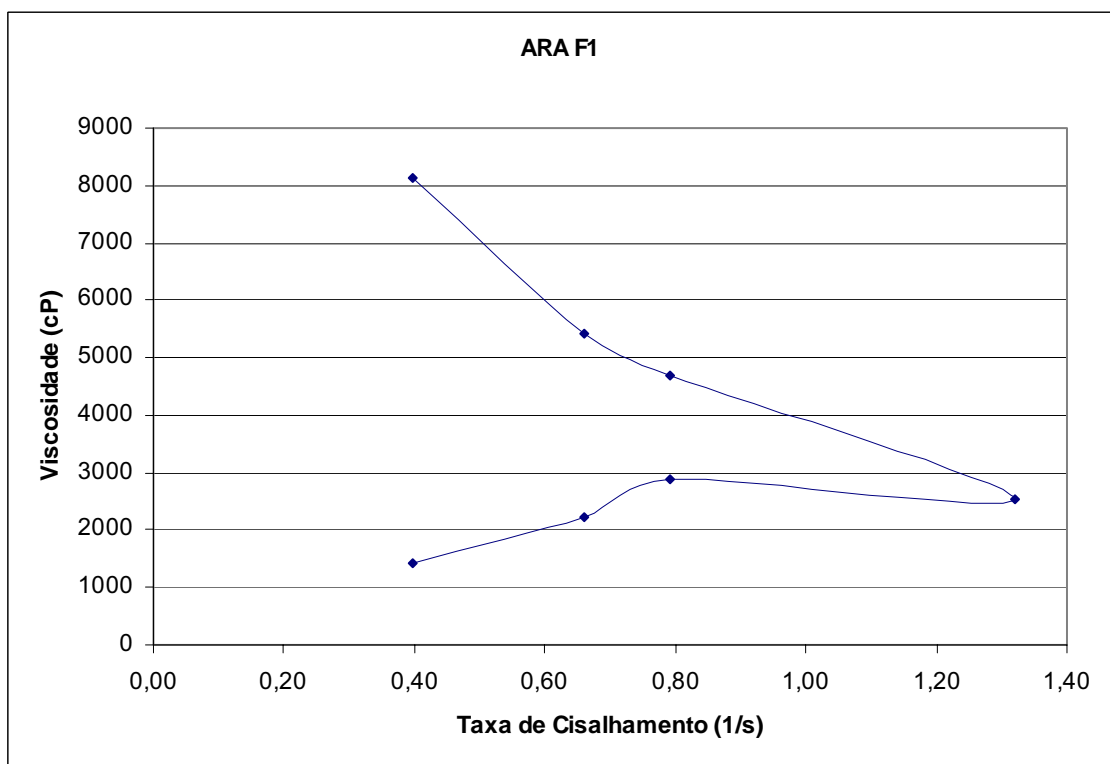
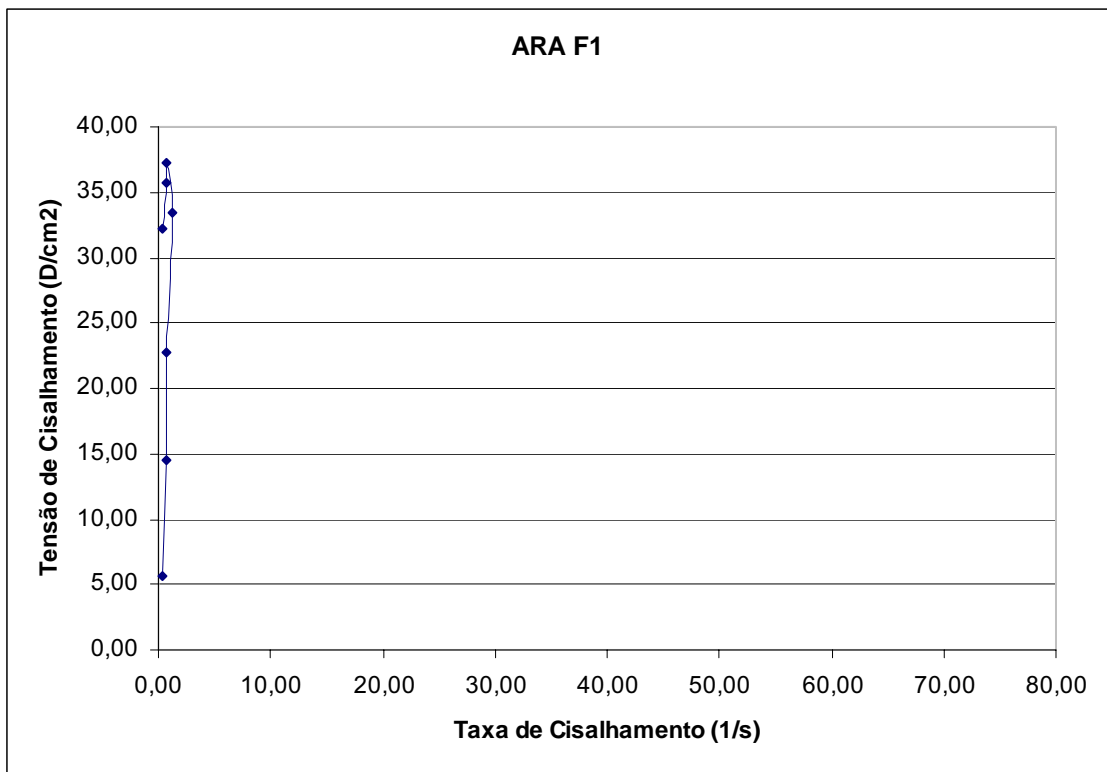


Tabela ARA F1 - Ensaio Reológico

Equipamento: Viscosímetro Rotacional - Marca: Brookfield

Modelo: LV - Spindle: SC4-18

Viscosidade (cP)	Velocidade (RPM)	% Torque	Tensão de Cisalhamento (D/cm ²)	Taxa de Cisalhamento (s ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (s)
1430	0,30	14,30	5,66	0,40	23,9	00:43,5
2208	0,50	36,80	14,57	0,66	23,9	00:12,4
2869	0,60	57,40	22,73	0,79	23,8	00:11,9
2531	1,00	84,40	33,42	1,32	23,9	00:12,4
4694	0,60	93,90	37,18	0,79	23,9	00:43,0
5423	0,50	90,40	35,79	0,66	23,9	00:13,2
8118	0,30	81,20	32,15	0,40	23,9	00:13,7

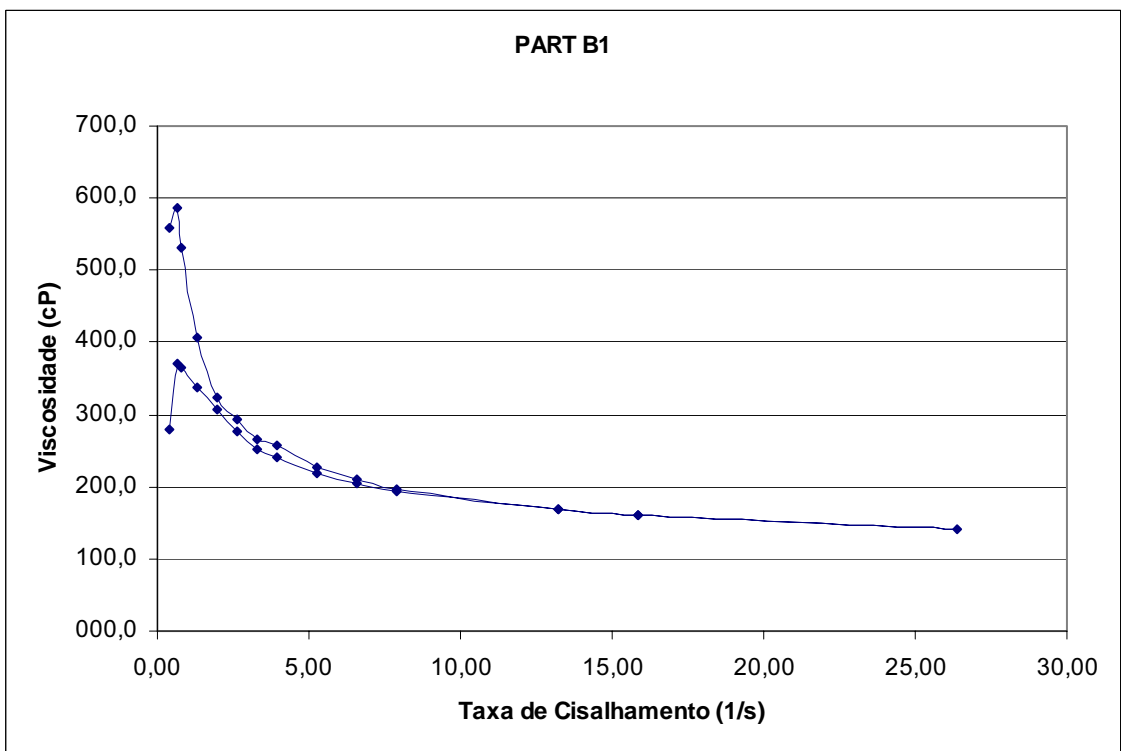
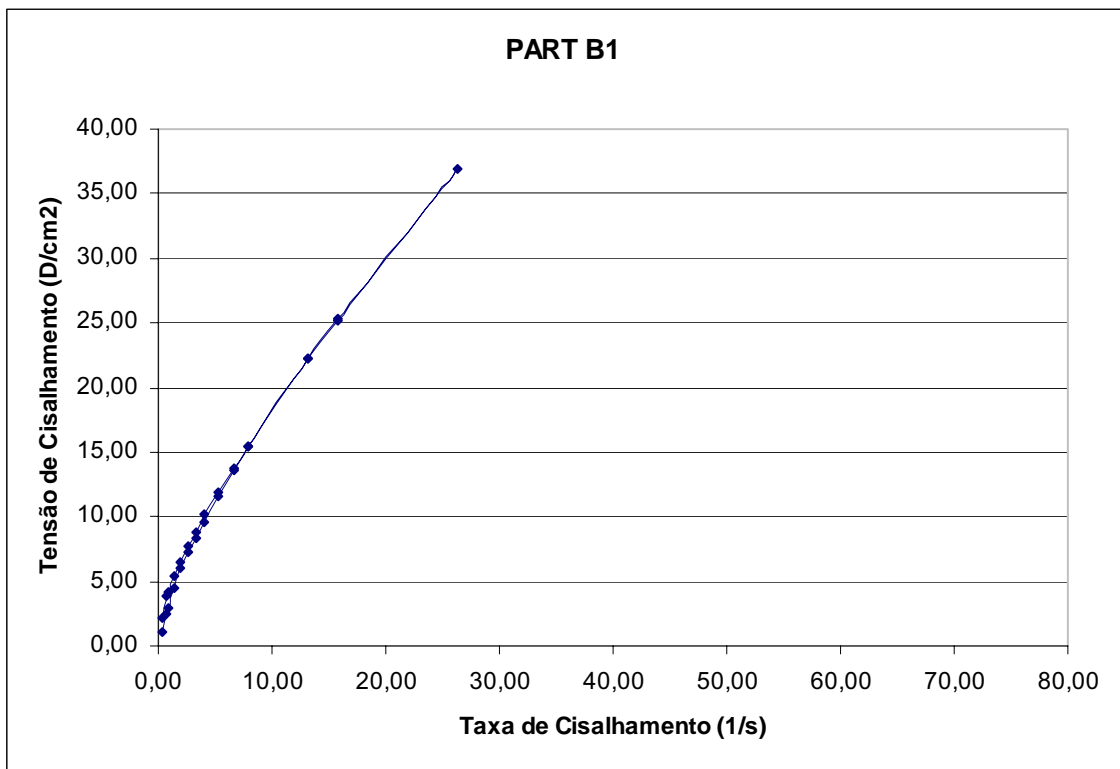


Tabela PART B1 - Ensaio Reológico

Equipamento: Viscosímetro Rotacional - Marca: Brookfield

Modelo: LV - Spindle: SC4-18

Viscosidade (cP)	Velocidade (RPM)	% Torque	Tensão de Cisalhamento (D/cm ²)	Taxa de Cisalhamento (s ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (s)
279,9	0,30	2,80	1,11	0,40	23,6	00:35,4
371,9	0,50	6,20	2,45	0,66	23,7	00:21,9
364,9	0,60	7,30	2,89	0,79	23,7	00:12,5
338,9	1,00	11,30	4,47	1,32	23,7	00:12,2
305,9	1,50	15,30	6,06	1,98	23,8	00:11,5
275,9	2,00	18,40	7,28	2,64	23,9	00:11,7
250,7	2,50	20,90	8,27	3,30	23,9	00:11,4
239,9	3,00	24,00	9,50	3,96	23,9	00:12,4
219,0	4,00	29,20	11,56	5,28	23,9	00:11,7
205,2	5,00	34,20	13,54	6,60	23,9	00:12,2
195,0	6,00	39,00	15,44	7,92	23,9	00:12,2
168,0	10,00	56,00	22,17	13,20	23,9	00:11,4
160,2	12,00	64,10	25,38	15,84	23,9	00:12,0
140,1	20,00	93,40	36,98	26,40	24,0	00:12,7
159,2	12,00	63,70	25,22	15,84	24,0	00:12,2
168,0	10,00	56,00	22,17	13,20	24,0	00:12,4
195,5	6,00	39,10	15,48	7,92	24,0	00:12,4
209,4	5,00	34,90	13,82	6,60	24,0	00:12,7
226,5	4,00	30,20	11,96	5,28	24,1	00:11,9
257,9	3,00	25,80	10,21	3,96	24,1	00:12,7
266,3	2,50	22,20	8,79	3,30	24,0	00:12,7
293,9	2,00	19,60	7,76	2,64	24,0	00:12,2
323,9	1,50	16,20	6,41	1,98	24,0	00:12,9
407,9	1,00	13,60	5,38	1,32	24,1	00:12,2
529,9	0,60	10,60	4,20	0,79	24,1	00:12,5
587,9	0,50	9,80	3,88	0,66	24,1	00:12,4
559,9	0,30	5,60	2,22	0,40	24,1	00:15,0

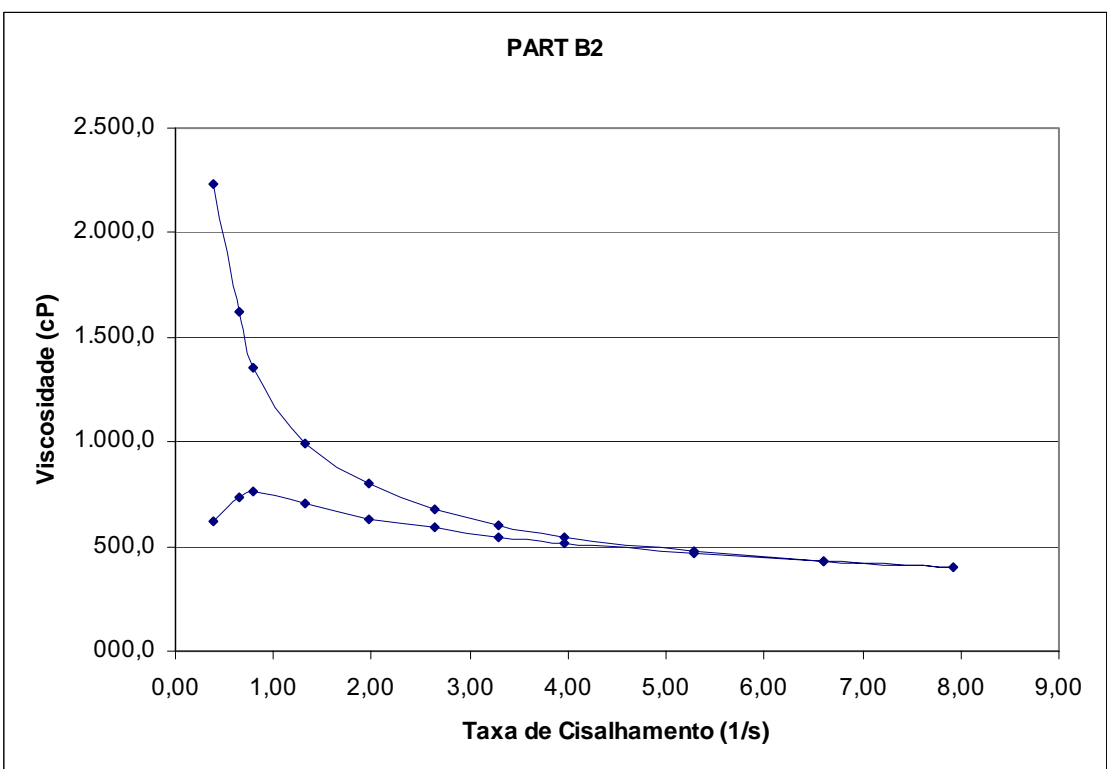
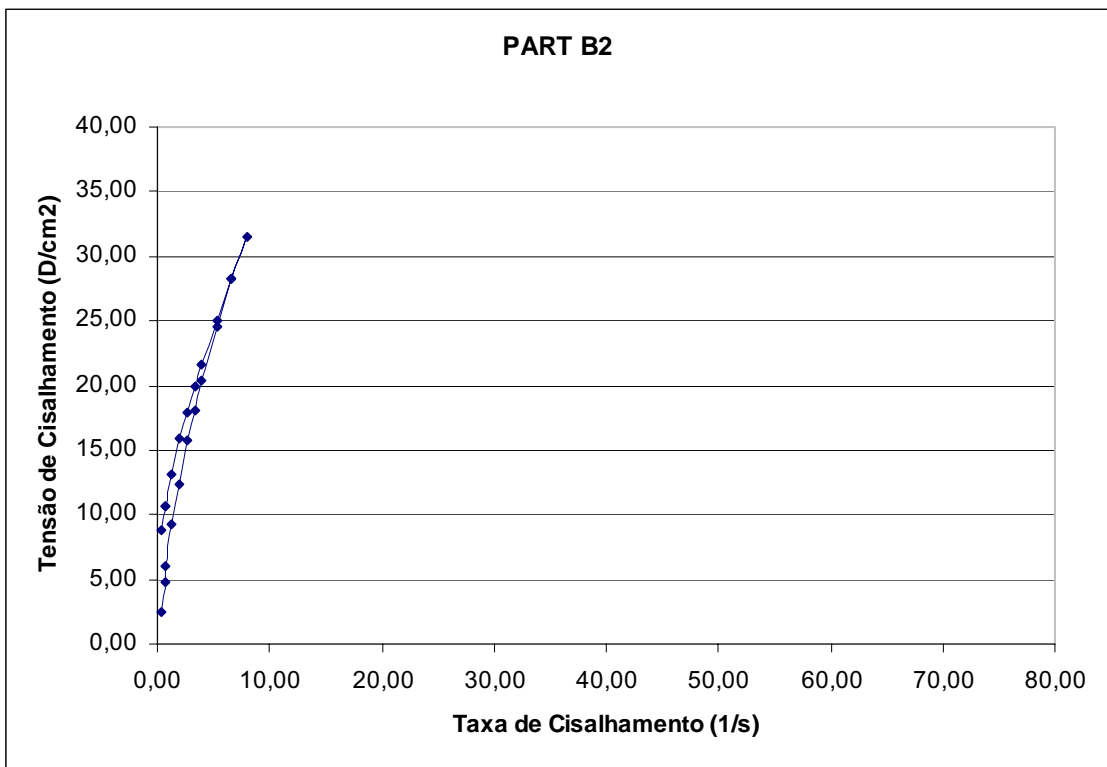


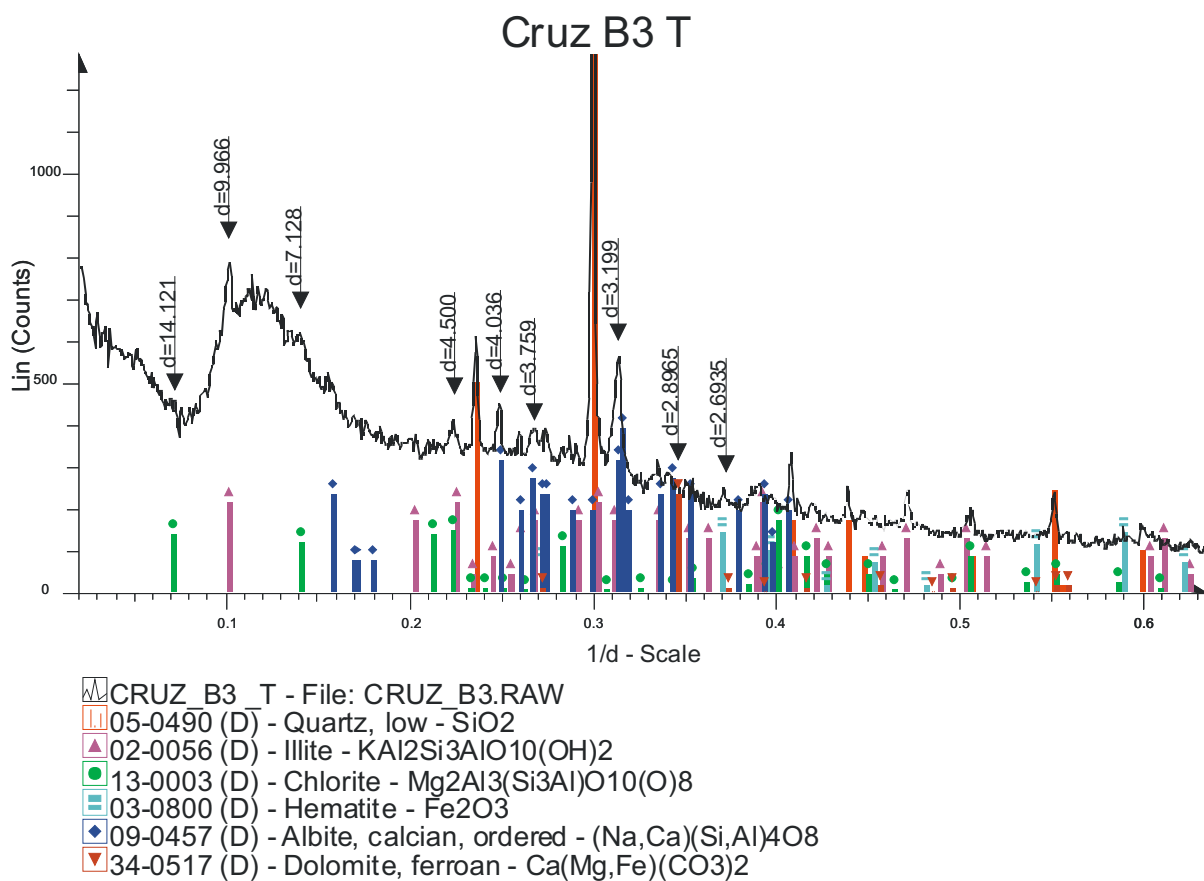
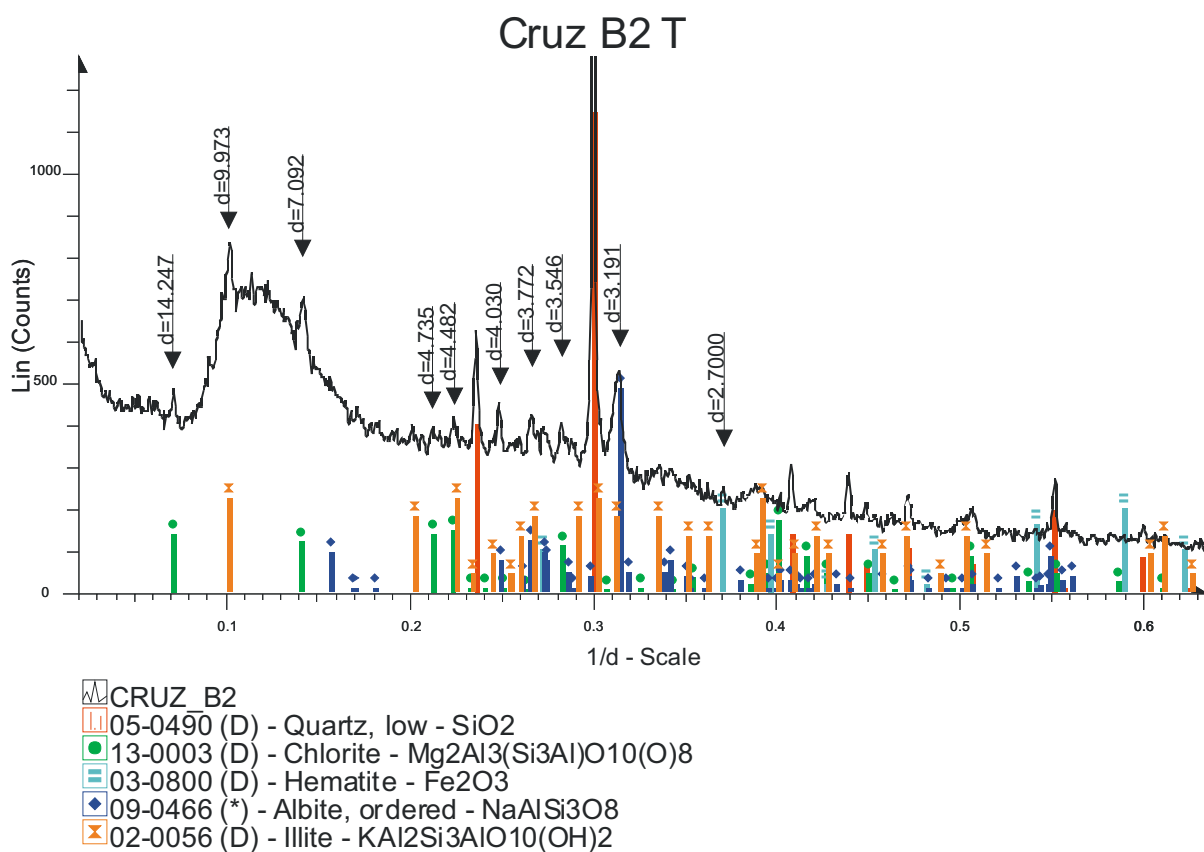
Tabela PART B2 - Ensaio Reológico

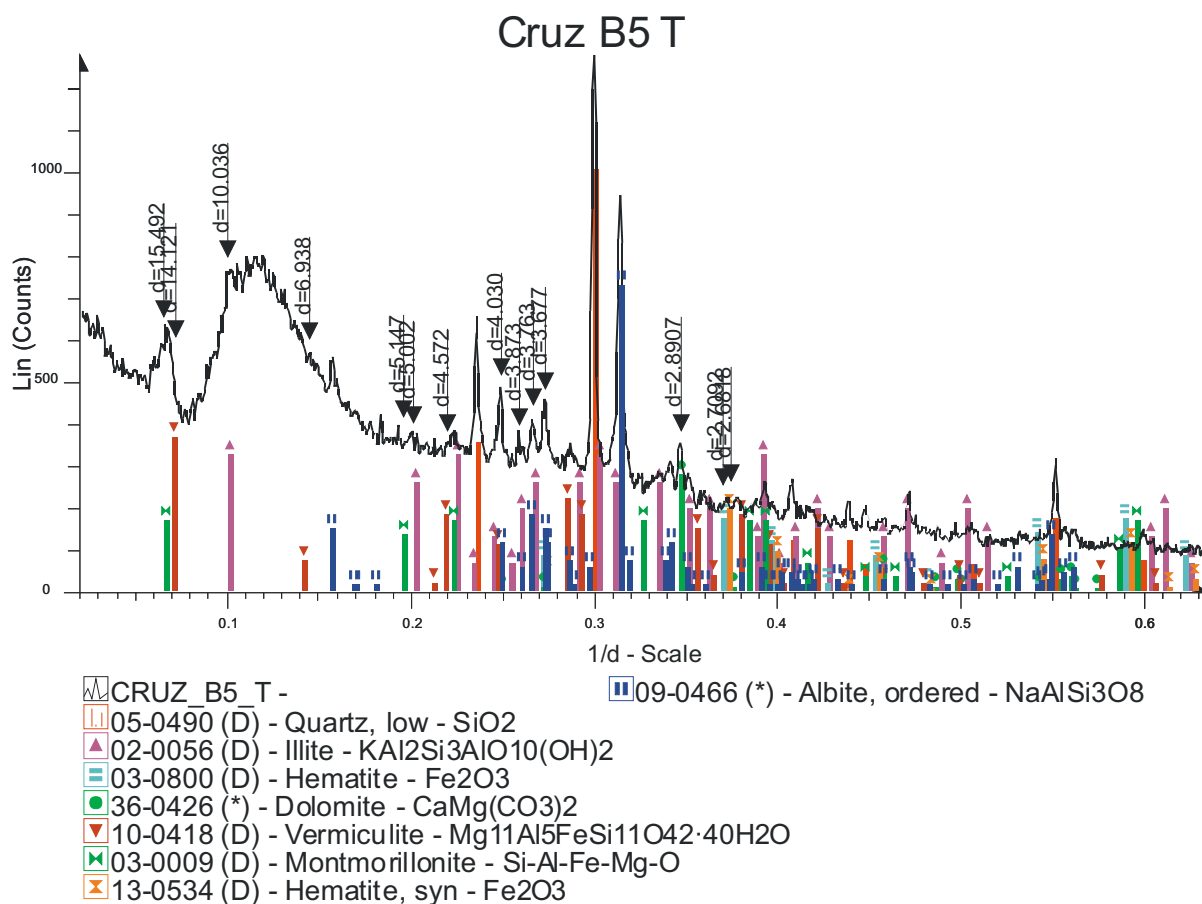
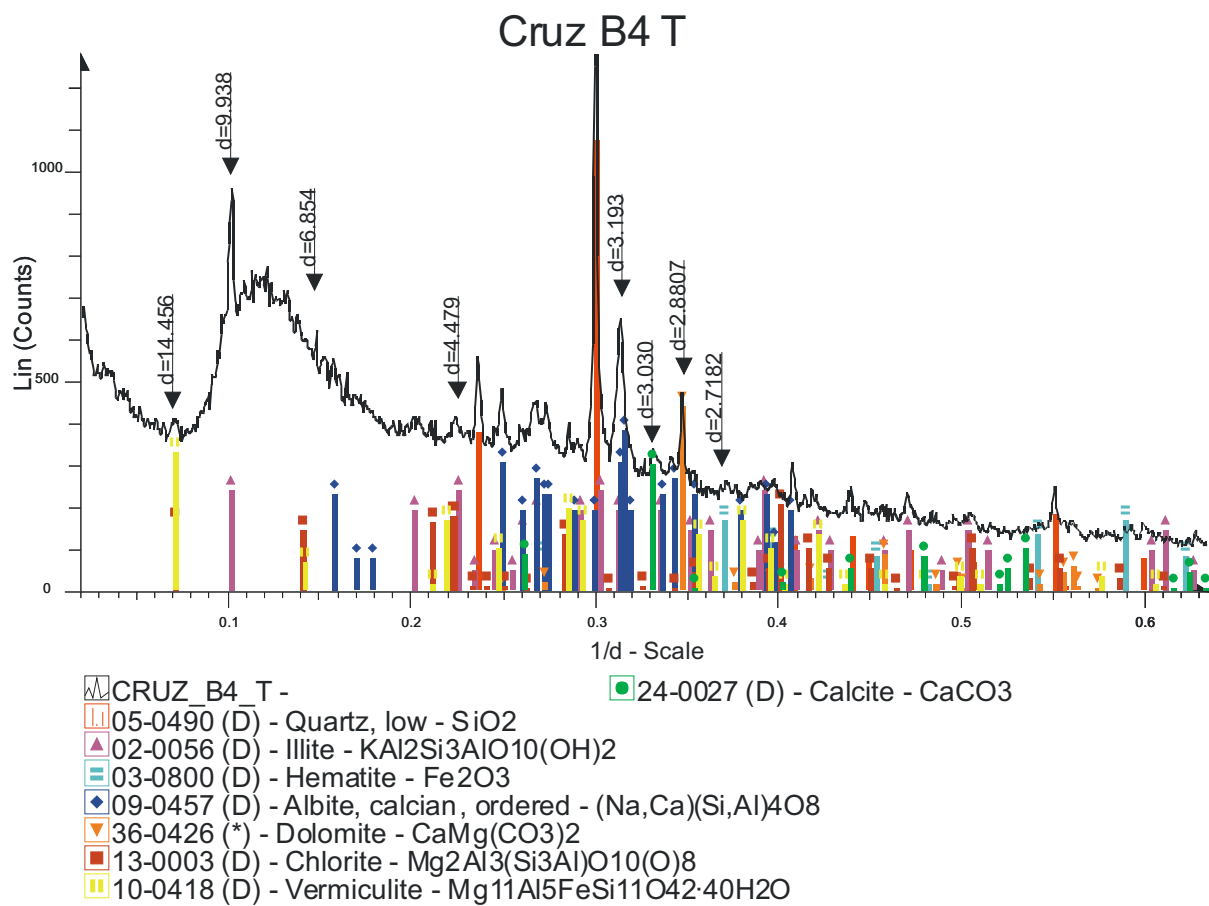
Equipamento: Viscosímetro Rotacional - Marca: Brookfield

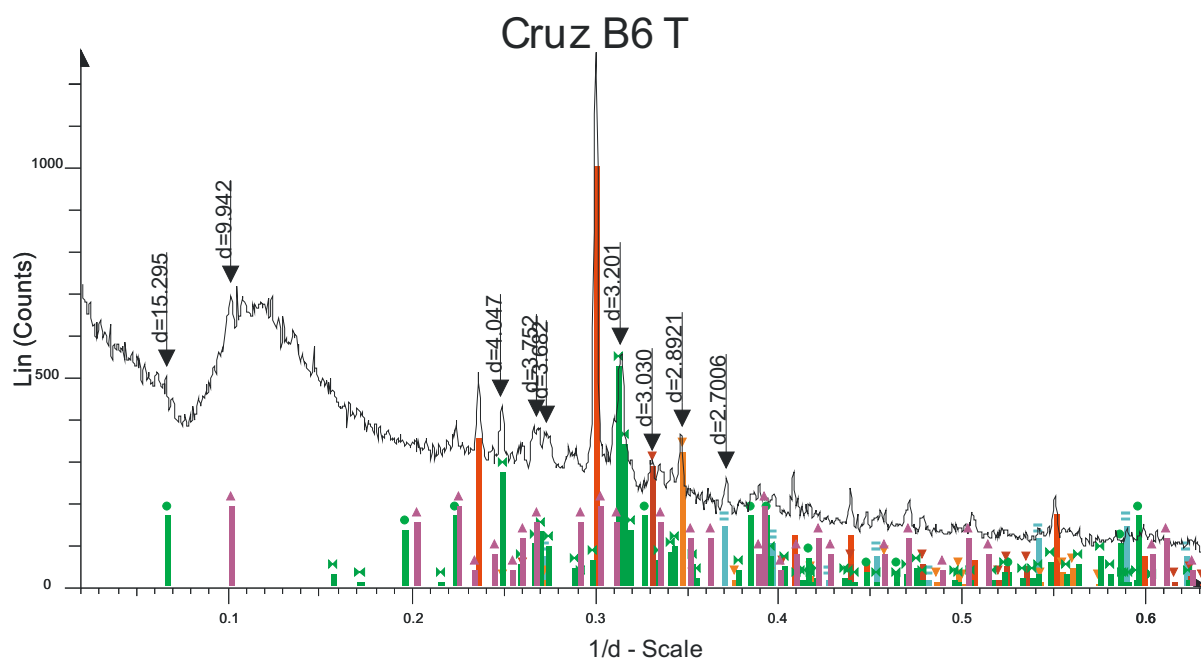
Modelo: LV - Spindle: SC4-18

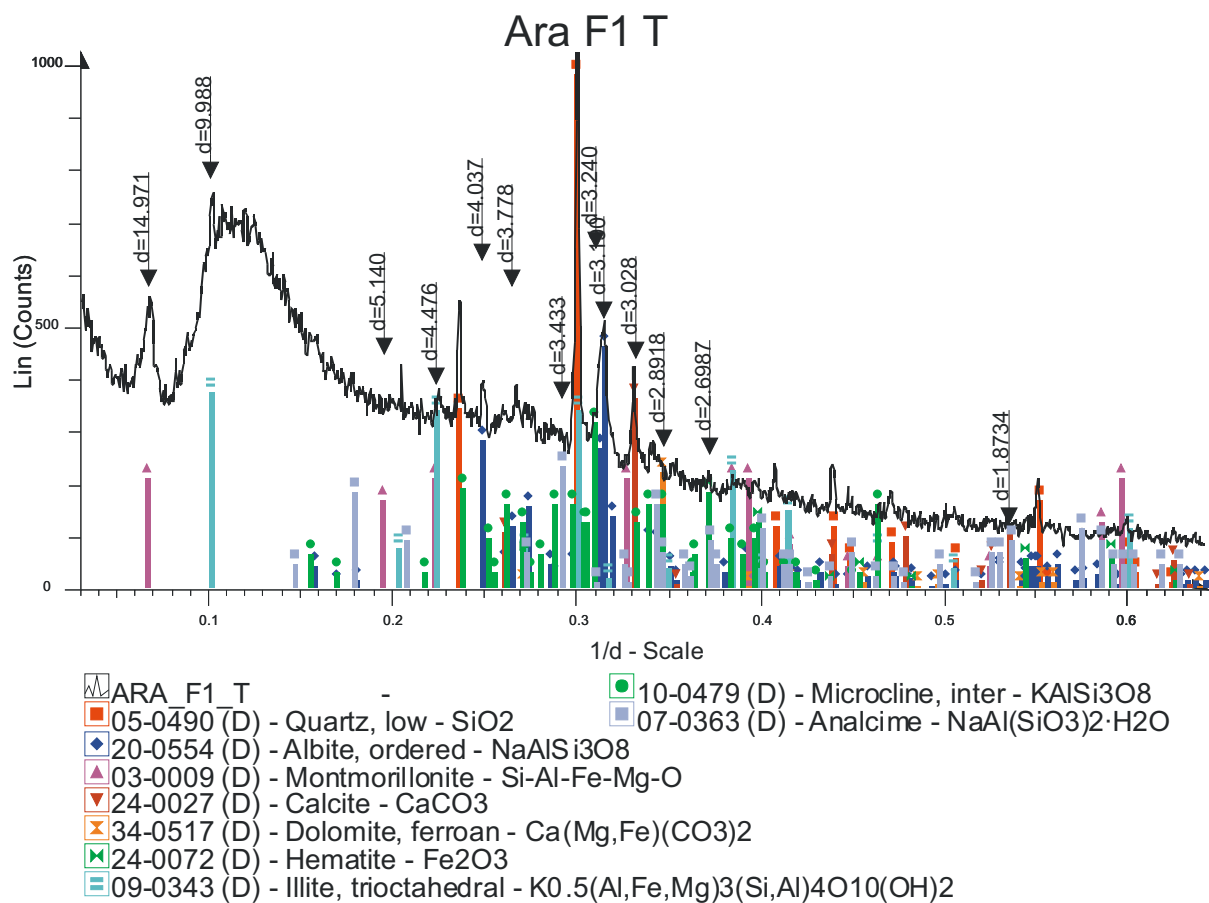
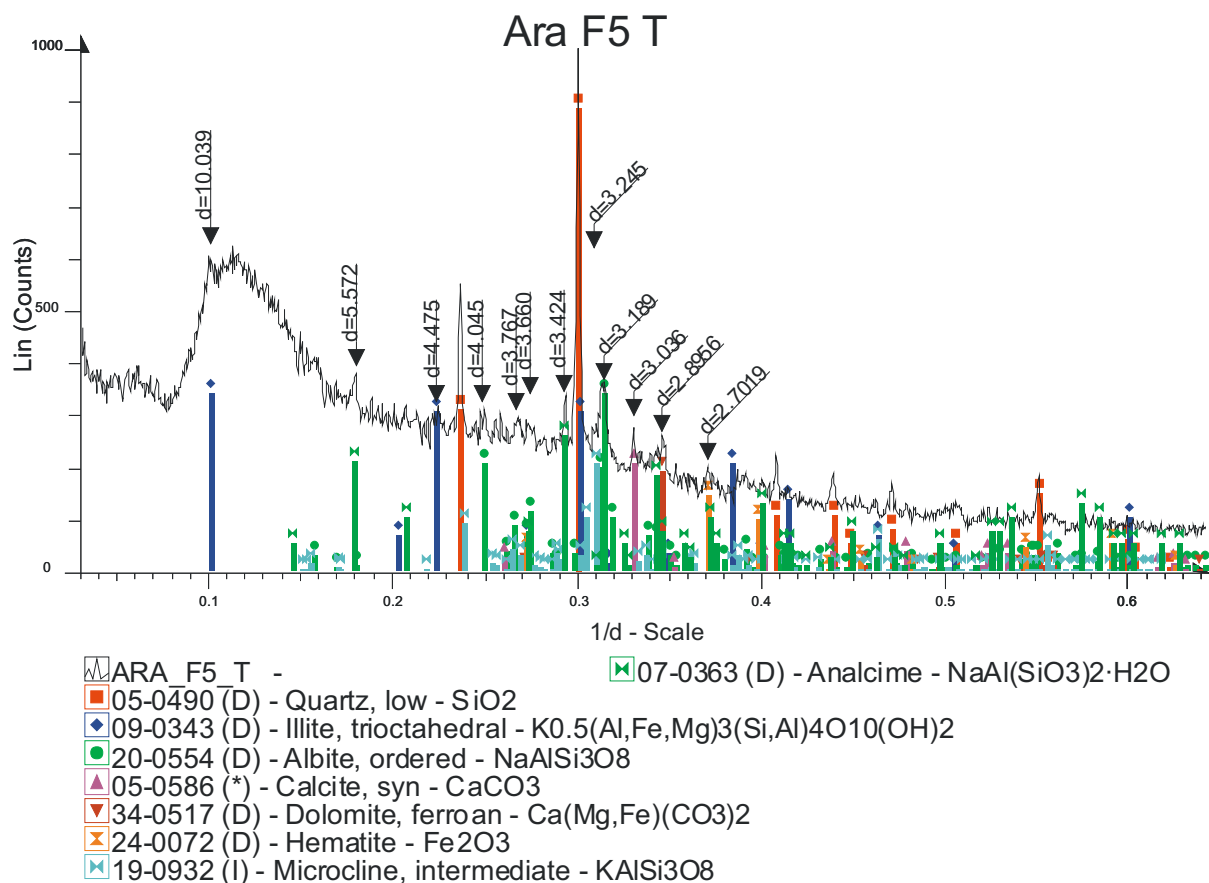
Viscosidade (cP)	Velocidade (RPM)	% Torque	Tensão de Cisalhamento (D/cm ²)	Taxa de Cisalhamento (s ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (s)
619,9	0,30	6,20	2,45	0,40	24,3	00:40,9
731,8	0,50	12,20	4,83	0,66	24,3	00:12,4
764,8	0,60	15,30	6,06	0,79	24,3	00:11,7
704,8	1,00	23,50	9,30	1,32	24,3	00:12,2
625,9	1,50	31,30	12,39	1,98	24,3	00:11,9
595,4	2,00	39,70	15,72	2,64	24,3	00:12,2
548,3	2,50	45,70	18,09	3,30	24,3	00:11,7
515,9	3,00	51,60	20,43	3,96	24,3	00:11,4
464,9	4,00	62,00	24,55	5,28	24,3	00:11,7
427,1	5,00	71,20	28,19	6,60	24,3	00:12,2
397,4	6,00	79,50	31,48	7,92	24,3	00:11,7
428,3	5,00	71,40	28,27	6,60	24,4	00:12,9
474,6	4,00	63,30	25,06	5,28	24,4	00:11,9
544,9	3,00	54,50	21,58	3,96	24,3	00:13,5
602,3	2,50	50,20	19,87	3,30	24,4	00:12,2
680,9	2,00	45,40	17,97	2,64	24,4	00:12,4
805,8	1,50	40,30	15,96	1,98	24,5	00:12,7
992,8	1,00	33,10	13,10	1,32	24,5	00:11,7
1.354,7	0,60	27,10	10,73	0,79	24,5	00:11,7
1.625,7	0,50	27,10	10,73	0,66	24,4	00:12,7
2.229,5	0,30	22,30	8,83	0,40	24,4	00:12,4

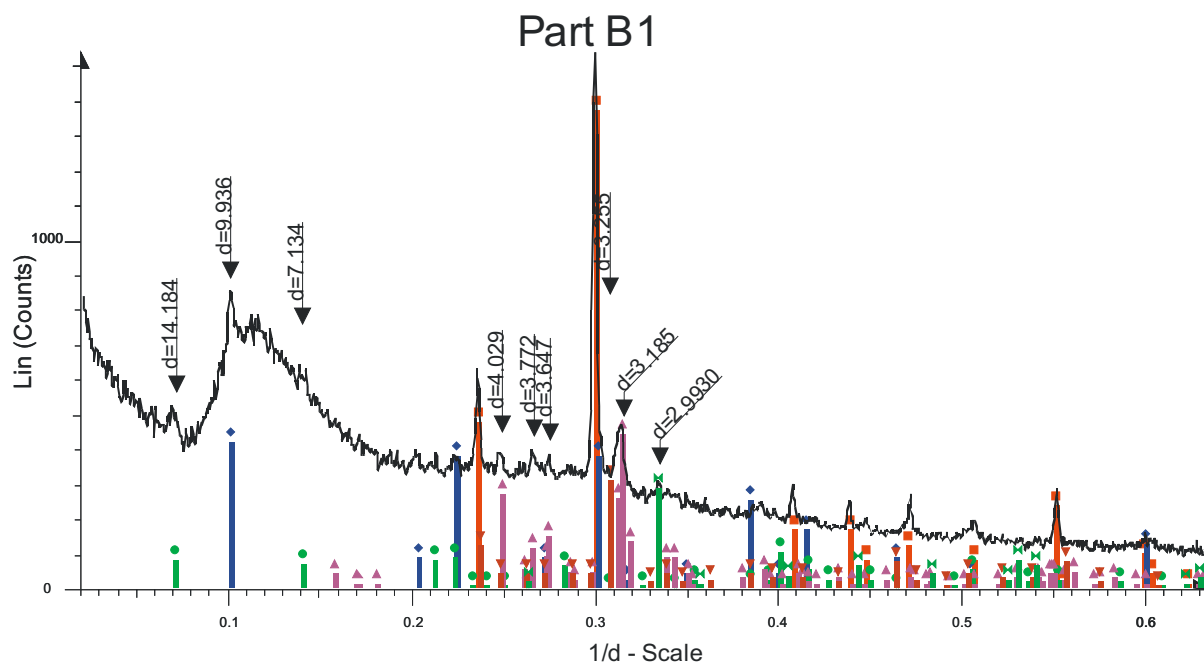
APÊNDICE C – Difratomogramas de Raios X



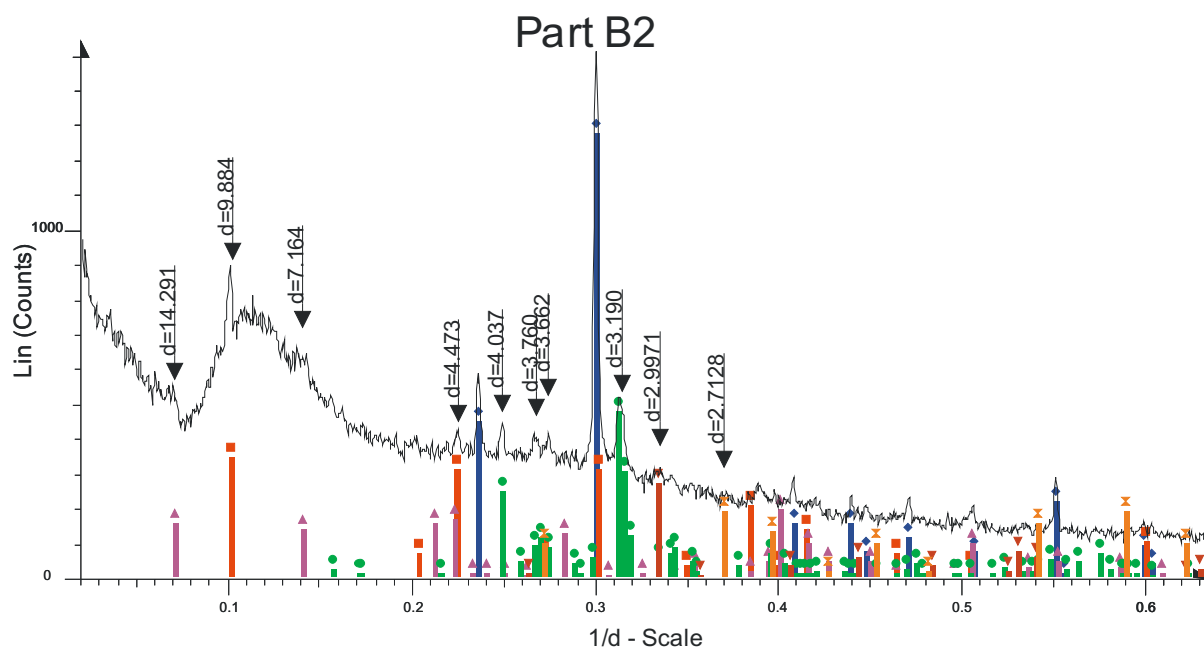






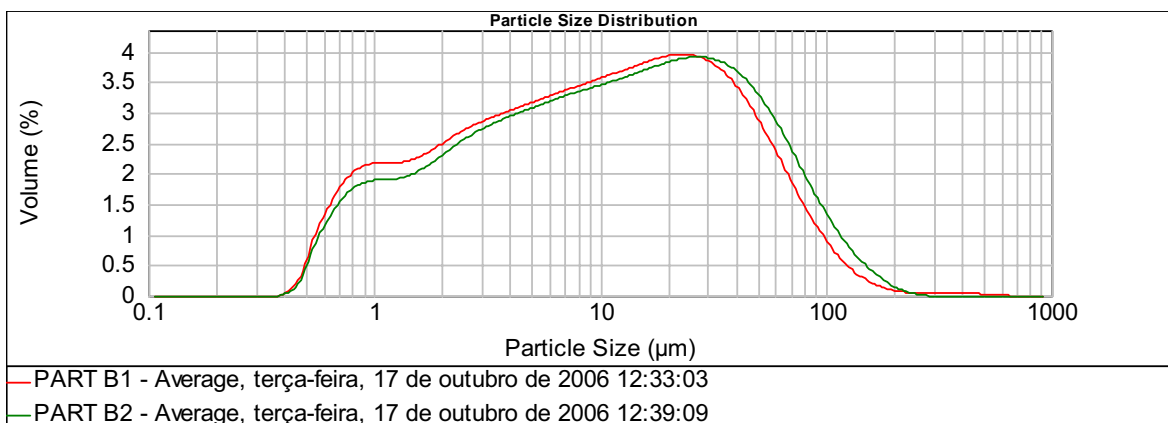
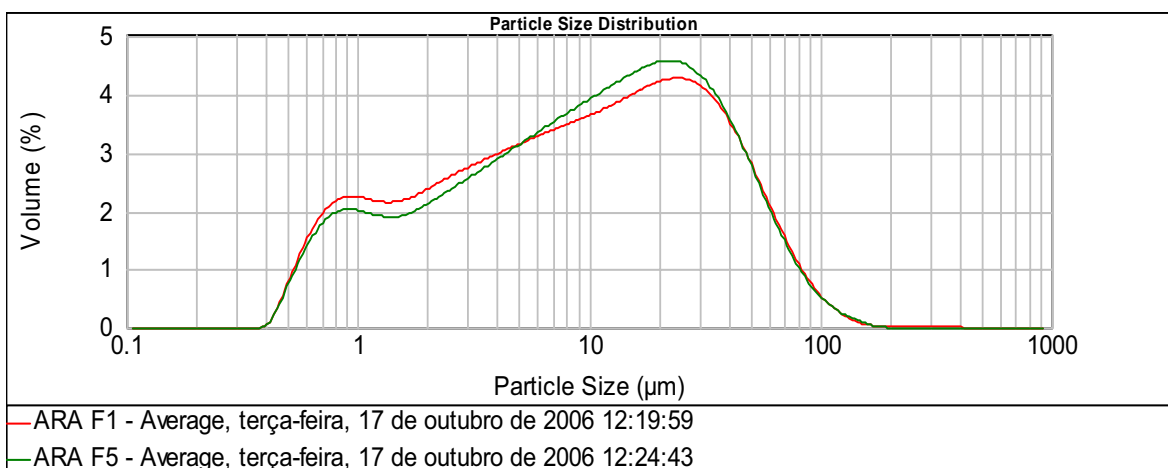
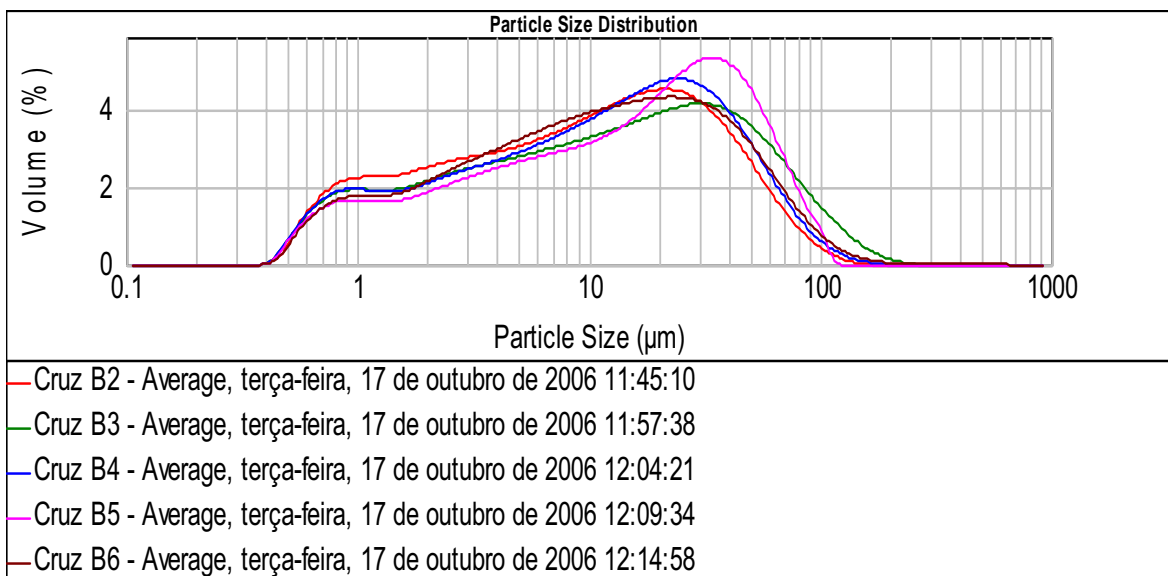


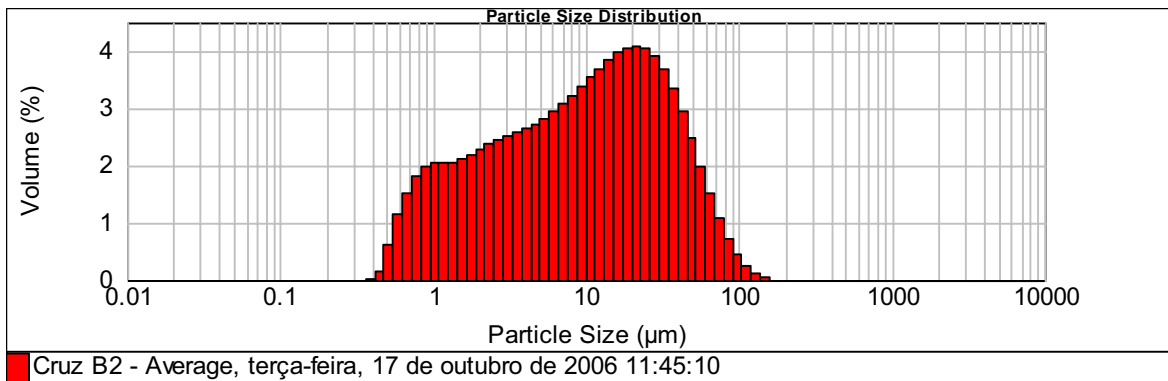
- PART_B1 -
 05-0490 (D) - Quartz, low - SiO₂
 09-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K_{0.5}(Al,Fe,Mg)₃(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂
 13-0003 (D) - Chlorite - Mg₂Al₃(Si₃Al)O₁₀(O)₈
 20-0554 (D) - Albite, ordered - NaAlSi₃O₈
 12-0703 (D) - Microcline - KAlSi₃O₈
 43-0697 (*) - Calcite, magnesian - (Ca,Mg)CO₃



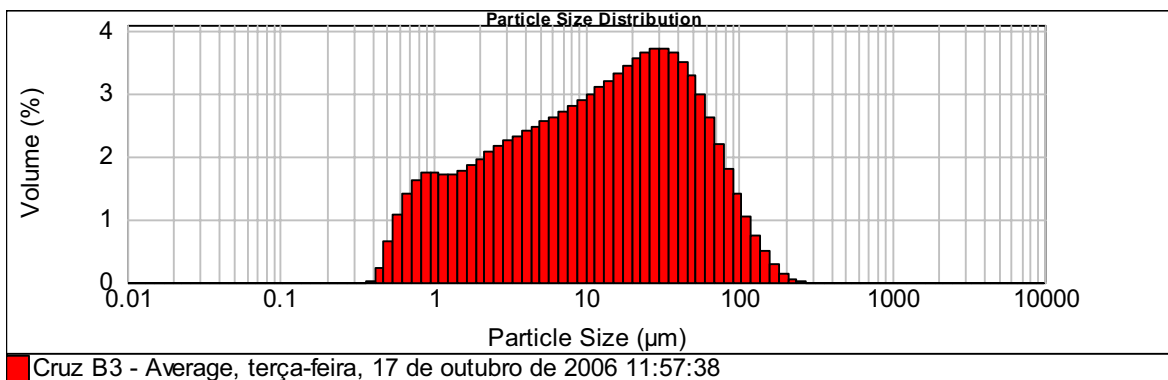
- PART_B2 -
 05-0490 (D) - Quartz, low - SiO₂
 09-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K_{0.5}(Al,Fe,Mg)₃(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂
 13-0003 (D) - Chlorite - Mg₂Al₃(Si₃Al)O₁₀(O)₈
 20-0548 (D) - Albite, calcian, ordered - (Na,Ca)(Si,Al)₄O₈
 43-0697 (*) - Calcite, magnesian - (Ca,Mg)CO₃
 03-0800 (D) - Hematite - Fe₂O₃

APÊNDICE D – Curvas de Distribuição Granulométrica

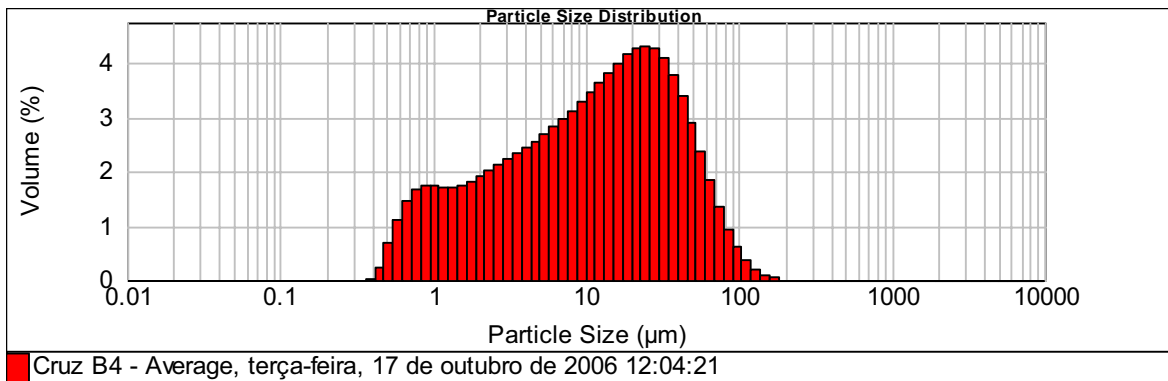




Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %	Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %	Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %
10	2000	0.00	100.00	35	500	0.00	100.00	120	125	0.27	99.90
12	1680	0.00	100.00	40	420	0.00	100.00	140	105	0.60	99.63
14	1410	0.00	100.00	45	354	0.00	100.00	170	88	1.06	99.04
16	1190	0.00	100.00	50	297	0.00	100.00	200	74	1.55	97.97
18	1000	0.00	100.00	60	250	0.00	100.00	230	63	2.37	96.42
20	841	0.00	100.00	70	210	0.00	100.00	270	53	3.40	94.06
25	707	0.00	100.00	80	177	0.01	100.00	325	44	3.90	90.66
30	595	0.00	100.00	100	149	0.09	99.99	400	37		86.76
35	500	0.00	100.00	120	125		99.90				



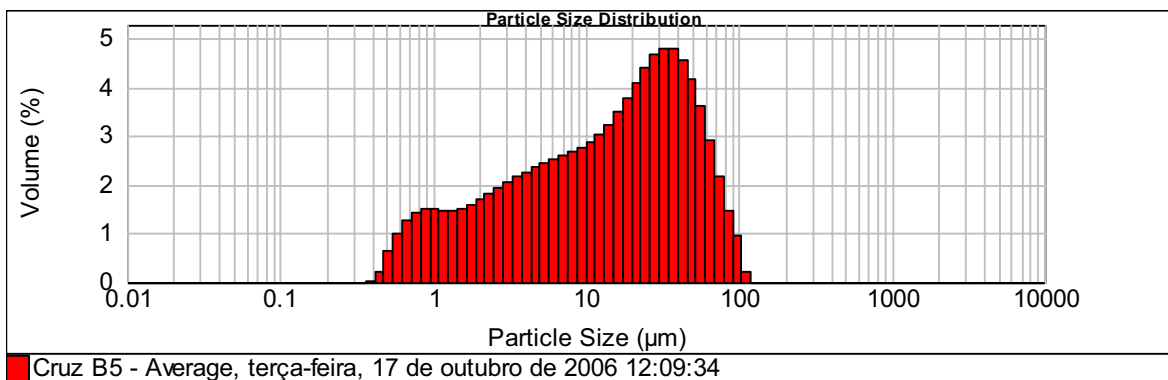
Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %	Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %	Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %
10	2000	0.00	100.00	35	500	0.00	100.00	120	125	1.27	98.49
12	1680	0.00	100.00	40	420	0.00	100.00	140	105	1.87	97.22
14	1410	0.00	100.00	45	354	0.00	100.00	170	88	2.46	95.35
16	1190	0.00	100.00	50	297	0.00	100.00	200	74	2.86	92.89
18	1000	0.00	100.00	60	250	0.06	100.00	230	63	3.65	90.03
20	841	0.00	100.00	70	210	0.20	99.94	270	53	4.47	86.38
25	707	0.00	100.00	80	177	0.44	99.75	325	44	4.50	81.91
30	595	0.00	100.00	100	149	0.81	99.31	400	37		77.41
35	500	0.00	100.00	120	125		98.49				



Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %
10	2000	0.00	100.00
12	1680	0.00	100.00
14	1410	0.00	100.00
16	1190	0.00	100.00
18	1000	0.00	100.00
20	841	0.00	100.00
25	707	0.00	100.00
30	595	0.00	100.00
35	500	0.00	100.00

Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %
35	500	0.00	100.00
40	420	0.00	100.00
45	354	0.00	100.00
50	297	0.00	100.00
60	250	0.00	100.00
70	210	0.00	100.00
80	177	0.07	100.00
100	149	0.20	99.93
120	125		99.72

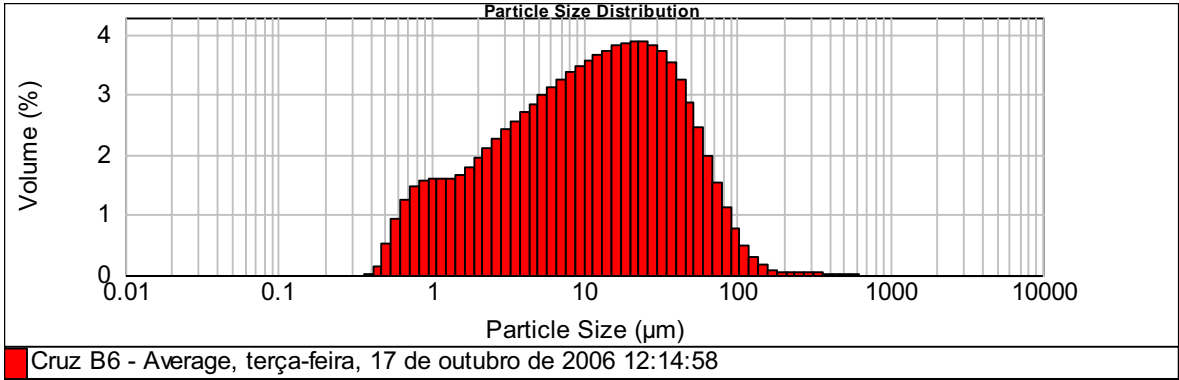
Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %
120	125	0.43	99.72
140	105	0.83	99.29
170	88	1.38	98.46
200	74	1.92	97.09
230	63	2.86	95.16
270	53	3.99	92.31
325	44	4.47	88.31
400	37		83.84



Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %
10	2000	0.00	100.00
12	1680	0.00	100.00
14	1410	0.00	100.00
16	1190	0.00	100.00
18	1000	0.00	100.00
20	841	0.00	100.00
25	707	0.00	100.00
30	595	0.00	100.00
35	500	0.00	100.00

Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %
35	500	0.00	100.00
40	420	0.00	100.00
45	354	0.00	100.00
50	297	0.00	100.00
60	250	0.00	100.00
70	210	0.00	100.00
80	177	0.00	100.00
100	149	0.00	100.00
120	125	0.00	100.00

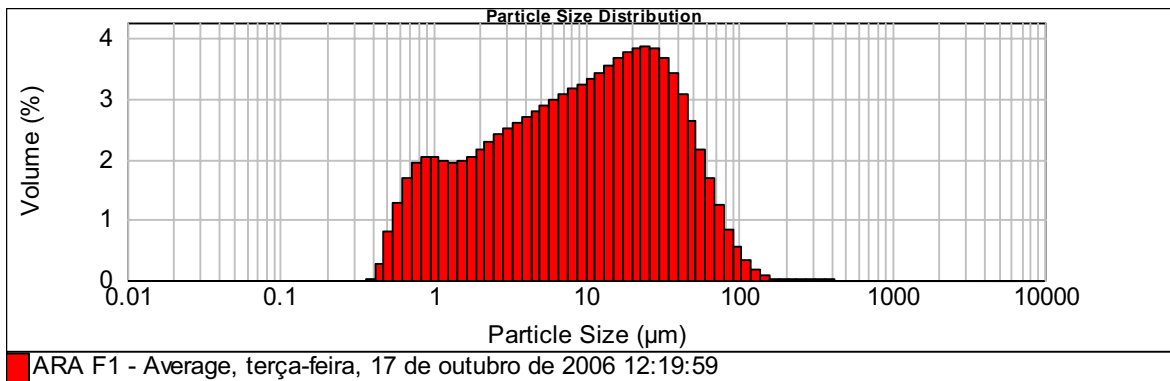
Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %
120	125	0.19	100.00
140	105	1.28	99.81
170	88	2.17	98.53
200	74	3.05	96.35
230	63	4.34	93.31
270	53	5.67	88.97
325	44	5.86	83.30
400	37		77.44



Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %
10	2000	0.00	100.00
12	1680	0.00	100.00
14	1410	0.00	100.00
16	1190	0.00	100.00
18	1000	0.00	100.00
20	841	0.00	100.00
25	707	0.00	100.00
30	595	0.00	100.00
35	500	0.02	99.98

Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %
35	500	0.03	99.98
40	420	0.04	99.96
45	354	0.06	99.92
50	297	0.05	99.86
60	250	0.05	99.82
70	210	0.05	99.77
80	177	0.07	99.70
100	149	0.14	99.56
120	125	0.30	99.26

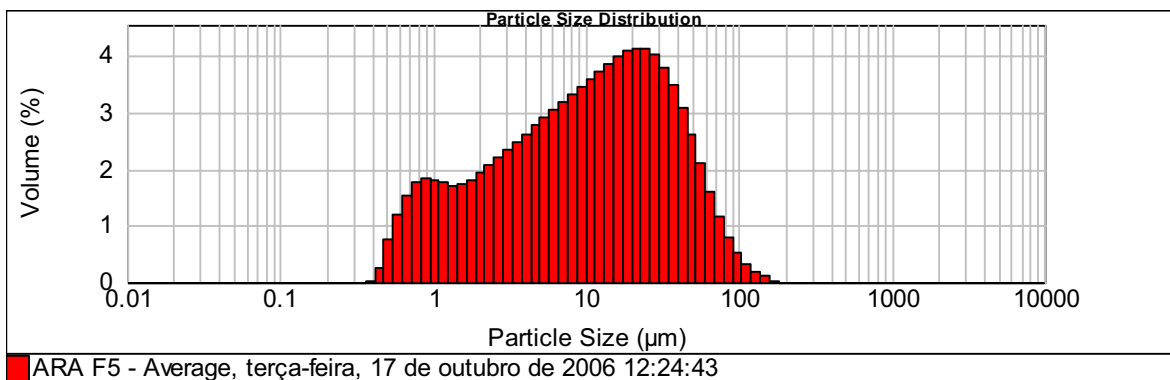
Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %
120	125	0.58	99.26
140	105	1.02	98.68
170	88	1.59	97.66
200	74	2.10	96.06
230	63	2.95	93.97
270	53	3.93	91.01
325	44	4.22	87.08
400	37		82.87



Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %
10	2000	0.00	100.00
12	1680	0.00	100.00
14	1410	0.00	100.00
16	1190	0.00	100.00
18	1000	0.00	100.00
20	841	0.00	100.00
25	707	0.00	100.00
30	595	0.00	100.00
35	500	0.00	100.00

Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %
35	500	0.00	100.00
40	420	0.00	100.00
45	354	0.01	100.00
50	297	0.01	99.98
60	250	0.01	99.97
70	210	0.01	99.96
80	177	0.01	99.95
100	149	0.05	99.90
120	125	0.16	99.74

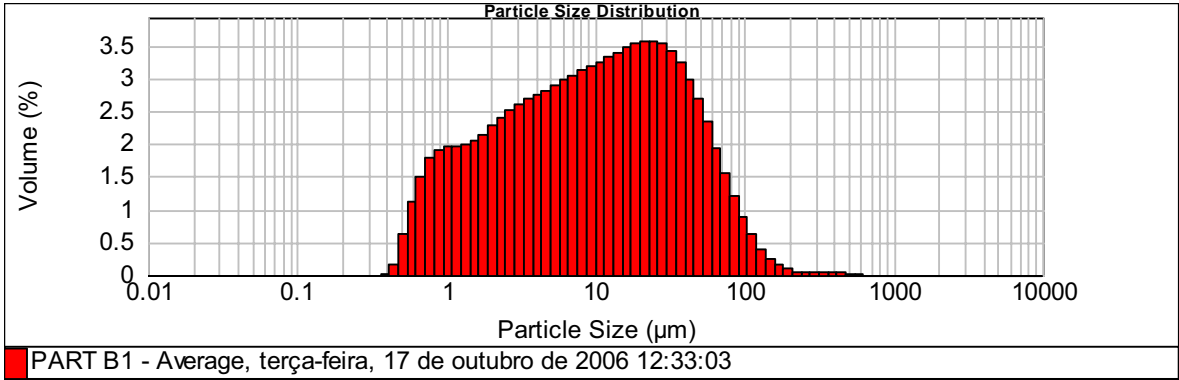
Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %
120	125	0.37	99.74
140	105	0.74	99.37
170	88	1.25	98.62
200	74	1.74	97.38
230	63	2.59	95.64
270	53	3.61	93.05
325	44	4.03	89.43
400	37		85.40



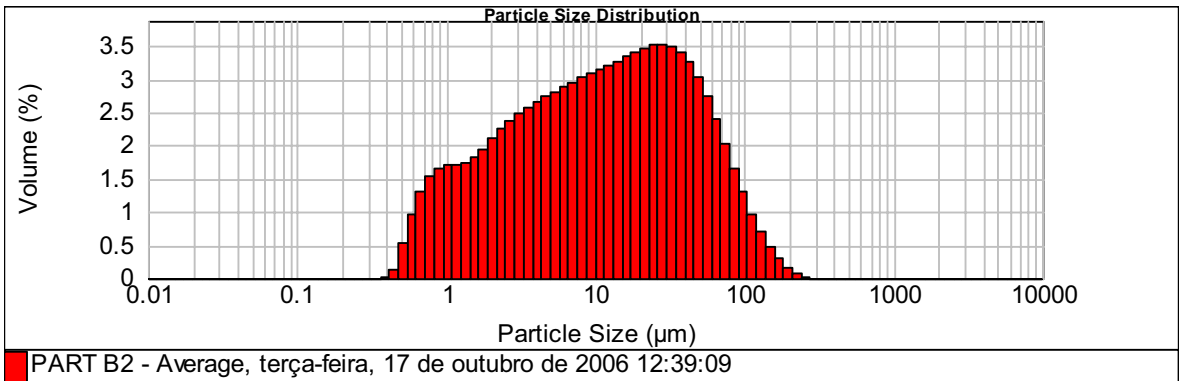
Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %
10	2000	0.00	100.00
12	1680	0.00	100.00
14	1410	0.00	100.00
16	1190	0.00	100.00
18	1000	0.00	100.00
20	841	0.00	100.00
25	707	0.00	100.00
30	595	0.00	100.00
35	500	0.00	100.00

Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %
35	500	0.00	100.00
40	420	0.00	100.00
45	354	0.00	100.00
50	297	0.00	100.00
60	250	0.00	100.00
70	210	0.00	100.00
80	177	0.00	100.00
100	149	0.06	99.94
120	125	0.20	99.74

Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %
120	125	0.38	99.74
140	105	0.70	99.36
170	88	1.17	98.66
200	74	1.66	97.49
230	63	2.51	95.83
270	53	3.59	93.32
325	44	4.09	89.73
400	37		85.64



Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %	Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %	Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %
10	2000	0.00	100.00	35	500	0.04	99.98	120	125	0.73	98.94
12	1680	0.00	100.00	40	420	0.06	99.94	140	105	1.17	98.21
14	1410	0.00	100.00	45	354	0.06	99.88	170	88	1.67	97.04
16	1190	0.00	100.00	50	297	0.06	99.83	200	74	2.08	95.37
18	1000	0.00	100.00	60	250	0.07	99.77	230	63	2.82	93.30
20	841	0.00	100.00	70	210	0.11	99.70	270	53	3.66	90.48
25	707	0.00	100.00	80	177	0.22	99.59	325	44	3.88	86.82
30	595	0.02	100.00	100	149	0.43	99.37	400	37		82.94
35	500		99.98	120	125		98.94				



Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %	Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %	Mesh No	Aperture µm	Volume In %	Vol Below %
10	2000	0.00	100.00	35	500	0.00	100.00	120	125	1.17	98.52
12	1680	0.00	100.00	40	420	0.00	100.00	140	105	1.71	97.35
14	1410	0.00	100.00	45	354	0.00	100.00	170	88	2.26	95.64
16	1190	0.00	100.00	50	297	0.00	100.00	200	74	2.63	93.38
18	1000	0.00	100.00	60	250	0.00	100.00	230	63	3.35	90.75
20	841	0.00	100.00	70	210	0.08	99.92	270	53	4.12	87.40
25	707	0.00	100.00	80	177	0.21	99.71	325	44	4.12	83.28
30	595	0.00	100.00	100	149	0.43	99.28	400	37	4.17	79.12
35	500	0.00	100.00	120	125	0.76	98.52				