

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

VIVIANE FARIA SOARES

**DISPERSÃO E ESTABILIZAÇÃO DE PARTÍCULAS SUBMICROMÉTRICAS DE
ÓXIDO DE ALUMÍNIO EM SISTEMAS LÍQUIDOS DESTINADOS À PRODUÇÃO
DE MATERIAIS REFRAATÓRIOS**

**Belo Horizonte
2009**

VIVIANE FARIA SOARES

**DISPERSÃO E ESTABILIZAÇÃO DE PARTÍCULAS SUBMICROMÉTRICAS DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO
EM SISTEMAS LÍQUIDOS DESTINADOS À PRODUÇÃO DE MATERIAIS REFRAATÓRIOS**

Soares, Viviane Faria,
Dispersão e estabilização de partículas
submicrométricas de óxido de alumínio em sistemas
líquidos destinados à produção de materiais
refratários / Viviane Faria Soares. 2009.

xix, 117 f. : il.

Orientadora: Nelcy Della Santina Mohallem.

Co-orientador: Guilherme Frederico Bernardo Lenz e
Silva

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1.Físico-química - Teses 2.Alumina - Teses
3.Dispersão - Teses 4.Potencial Zeta - Teses I.
Mohallem, Nelcy Della Santina, Orientadora II.
Lenz e Silva, Guilherme Frederico Bernardo, Co-
orientador III. Título.

CDU 043

UFMG/ ICEX DQ 782
D. 456

VIVIANE FARIA SOARES

**DISPERSÃO E ESTABILIZAÇÃO DE PARTÍCULAS SUBMICROMÉTRICAS DE
ÓXIDO DE ALUMÍNIO EM SISTEMAS LÍQUIDOS DESTINADOS À PRODUÇÃO
DE MATERIAIS REFRAATÓRIOS**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Química – Físico-Química.

**Belo Horizonte
2009**

*Aos meus pais,
com amor e eterna gratidão.*

AGRADECIMENTOS

- À minha orientadora Profa. Dra. Nelcy D. S. Mohallem, pela orientação e ensinamentos durante todo o período de realização do trabalho. Obrigada pela confiança, incentivo, por ter me proporcionado a oportunidade de participar do projeto, e pelas inúmeras vezes, desde a época da graduação, em que tem me incentivado e ajudado a crescer como profissional.
- Ao meu co-orientador Dr. Guilherme F. B. Lenz e Silva, pela dedicação ao trabalho, pela orientação e pelos ensinamentos. Obrigada por me receber tão bem durante o meu período no centro de pesquisas da Magnesita Refratários, pelo incentivo quanto à minha vida profissional, pela presença constante e auxílio nos momentos difíceis nos caminhos da pesquisa. Toda a minha admiração pelo seu profissionalismo e dinâmica de trabalho.
- Aos funcionários da Magnesita Refratários / SA pelo companheirismo, gentileza e amizade. Obrigada pela disponibilidade em ajudar em todos os momentos em que necessitei. Foi um enorme prazer a convivência com todos vocês!
- À Lea pelas horas dedicadas à microscopia das minhas amostras. Obrigada pela boa vontade e incentivo.
- Ao pessoal do Laboratório de Materiais (Departamento de Química/UFMG) e da Nanum pela simpatia, disponibilidade em ajudar e pelas análises realizadas.
- Ao professor Dr. Paulo Roberto Brandão, do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG, pela cordialidade e pelos esclarecimentos quanto às medidas de potencial zeta e tamanho de partícula.
- À professora do Departamento de Química da UFMG Dra. Maria Terezinha Sansiviero, pelo carinho! Obrigada pelo incentivo, amizade e consideração.
- Um abraço especial ao professor Dr. Sérgio Cabral, do Departamento de Engenharia Química da UFMG, que me trouxe, ainda na graduação, para o estudo dos refratários.
- Aos amigos do Departamento de Química da UFMG, pessoas tão especiais com quem eu tive a felicidade de conviver durante esse período. Um abraço especial a Fabi, Karynne, Izabela, turma da quântica, Vivi Abreu, Shirley, Diego, Marcelo, Juliana... Obrigada pelo incentivo e amizade!
- Às doutorandas da Química, Hosane e Cíntia, pela simpatia e esclarecimentos quanto às medidas de potencial zeta.
- Ao Jessé, pelas muitas dúvidas esclarecidas.
- À toda minha família e amigos pelo apoio.

- Aos meus pais, por serem tão especiais, pelo apoio incondicional e pelo carinho! Vocês são um presente de Deus!
- Às minhas adoradas irmãs, pelo apoio, carinho e convivência.
- À prima Letícia pela força e amizade.
- Abraço mais que especial às grandes amigas pelo apoio, força e companheirismo: Débora, Larissa, Vânia, Aline, Cristiane, Luciara, Fabiane.
- Ao CNPq e Capes pelo apoio financeiro.
- À FINEP - Projeto de subvenção econômica à inovação 1791/07.

RESUMO

O óxido de alumínio é um material vastamente utilizado na indústria, especialmente na indústria cerâmica, devido às suas propriedades mecânicas, térmicas e refratárias. Para a utilização desse material em escala submicrométrica, torna-se necessário dispersar as partículas, que apresentam grande tendência à aglomeração. O estado de dispersão dessas partículas está diretamente relacionado ao potencial eletrostático de superfície, à presença de surfactantes e à concentração iônica do meio. O objetivo desse estudo foi a avaliação e otimização dessas variáveis, de forma a obter suspensões de alumina estáveis. Para isso, foram determinados o potencial zeta, a viscosidade das suspensões, o grau de sedimentação e o tamanho de aglomerados / agregados, para suspensões de quatro diferentes aluminas. Através de um planejamento experimental fracionário foi possível determinar a influência das variáveis no estado da dispersão das partículas. Dentre as aluminas estudadas, a CT3000-SG apresentou o maior grau de dispersão e estabilidade. O sistema ótimo mais viável economicamente corresponde à adição de 0,2% p/p (base seca) de ácido cítrico para suspensões com baixa carga de sólidos e 0,2% p/p de polimetacrilato de amônio para suspensões com elevada carga de sólidos, em pH em torno de 9.

ABSTRACT

Aluminum oxide is a material widely used in industry, especially in ceramics, due to its mechanical, thermal and refractory properties. For using this material in submicrometric size range it becomes necessary to disperse the particles which present great tendency to agglomerate. The state of dispersion of the particles is directly related to the electrostatic surface potential, the presence of surfactants and the ionic concentration of the medium. The aim of this work was the evaluation and optimization of these variables, in order to obtain stable suspensions. The zeta potential, the viscosity of the suspensions, the sedimentation degree and the agglomerate / aggregate sizes have been determined for four different commercial aluminas. Through a fractional factorial plan it was possible to determine the influence of the variables on the state of dispersion of the particles. Among the studied aluminas, CT3000-SG/Almatis presented the higher degree of dispersion and stability. The optimum system which was economically feasible corresponds to addition of 0,2% wt (dry basis) of citric acid for suspensions with low solids charge and 0,2% wt of ammonium polymethacrylate for suspensions with high solids charge, in pH around 9.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Classificação das Suspensões Quanto ao Tamanho de Partícula [45].	3
FIGURA 2: Mecanismos de Dispersão Eletrostática, Estérica e Electroestérica [41].	4
FIGURA 3: Reação entre a Superfície de um Óxido Metálico e Moléculas de H ₂ O [44].	5
FIGURA 4: Dupla Camada Elétrica a Partir de Uma Superfície Carregada [39].	5
FIGURA 5: Interação entre Duas Superfícies Planas Carregadas [39].	9
FIGURA 6: Interação Entre Duas Superfícies Esféricas Carregadas – Aproximação de Derjaguin [39].	10
FIGURA 7: Variação do Potencial ao Longo da Dupla Camada Elétrica [39].	11
FIGURA 8: Forças que Atuam em um Elemento de Fluido Próximo a uma Superfície Carregada [39].	13
FIGURA 9: Efeito de Relaxação em uma Partícula Carregada em Movimento [43].	15
FIGURA 10: Efeito da Adsorção Não Específica de Íons na Mobilidade Eletroforética em Função do pH, para Diferentes Concentrações de Íons [41].	16
FIGURA 11: Efeito da Adsorção Específica de Íons na Mobilidade Eletroforética em Função do pH [41].	16
FIGURA 12: Energia Potencial de Interação em Função da Separação das Partículas [39].	17
FIGURA 13: Exemplo da Ação de Moléculas de Surfactantes [39].	18
FIGURA 14: Possíveis Conformações da Cadeia de Surfactante na Superfície e o Impacto no Tamanho Efetivo da Partícula [29].	19
FIGURA 15: Interação entre a Luz Incidente e as Partículas Suspensas no Meio [47].	21
FIGURA 16: Classificação dos Fluidos Quanto ao Comportamento Reológico [50].	23
FIGURA 17: Possíveis Estados das Partículas dos Pós Cerâmicos [31].	24
FIGURA 18: Imagens de Produtos Refratários e Aplicação em Processos Siderúrgicos [55,56].	25
FIGURA 19: Principais Sistemas Óxidos / Carbetos / Boretos Utilizados como Materiais Refratários [9].	25
FIGURA 20: Seqüências de Transição de Fase da Alumina [60].	30
FIGURA 21: Fluxograma da Rota Experimental Adotada.	36

FIGURA 22: Fluxograma do Preparo das Suspensões (Misturador Ultrassônico – 750W Potência Máxima).	38
FIGURA 23: Zonas Formadas no Teste de Sedimentação [36].	39
FIGURA 24: Sedimentação em Suspensões (a) Dispersas e (b) Floculadas [36,39].	39
FIGURA 25: Fluxograma da Rota Experimental Adotada.	41
FIGURA 26: Espectros de Infravermelho – Aluminas CT3000-SG, CL370-C e SM300.....	43
FIGURA 27: Difractogramas de Raios X das Aluminas CL370-C, CT3000-SG, SM300 e MH.	43
FIGURA 28: Distribuição de Volume em Função do Tamanho de Partícula Discreta e Acumulada – (a) Alumina CT-3000 SG, (b) Alumina CL370-C e (c) Alumina SM300. ...	44
FIGURA 29: Distribuição de Tamanho de Partícula em Diferentes Intervalos de Agitação para a Amplitude 25%, Sem Dispersante: Aluminas (a) CT3000-SG, (b) CL370-C, (c) SM300 e (d) MH.....	45
FIGURA 30: Distribuição de Tamanho de Partícula em Diferentes Amplitudes de Agitação, em Intervalo Fixo de 60s, Sem Dispersante: Aluminas (a) CT3000-SG, (b) CL370-C, (c) SM300 e (d) MH.....	46
FIGURA 31: Isoterma de Adsorção de Nitrogênio - Alumina CT3000-SG.....	48
FIGURA 32: Ajuste do Modelo BET – Alumina CT3000-SG.....	48
FIGURA 33: Isoterma de Adsorção de Nitrogênio - Alumina CL370-C.....	49
FIGURA 34: Ajuste do Modelo BET – Alumina CL370-C.	49
FIGURA 35: Isoterma de Adsorção de Nitrogênio - Alumina SM300 Como Recebida.	49
FIGURA 36: Ajuste do Modelo BET - Alumina SM300 Como Recebida.....	50
FIGURA 37: Isoterma de Adsorção de Nitrogênio - Alumina SM300 Processada em Moinho de Bolas.....	50
FIGURA 38: Ajuste do Modelo BET - Alumina SM300 Processada em Moinho de Bolas. ...	51
FIGURA 39: Alumina SM300 (a) Antes e (b) Após o Processamento (Mesma Massa).....	51
FIGURA 40: Isoterma de Adsorção de Nitrogênio - Alumina MH.	52
FIGURA 41: Ajuste do Modelo BET - Alumina MH.....	52
FIGURA 42: Imagens de Elétrons Secundários Obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura - Alumina CT3000-SG (Centro de Microscopia - UFMG).	53

FIGURA 43: Imagens de Elétrons Secundários Obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura - Alumina CL370-C (Centro de Microscopia - UFMG).....	54
FIGURA 44: Imagens de Elétrons Secundários Obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura: (a) Alumina SM300 Não Processada e (b) Alumina SM300 Processada [(Δ) Centro de Microscopia – UFMG – (O) CPqD/Magnesita Refratários SA].....	55
FIGURA 45: Imagens de Elétrons Secundários Obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura – Alumina MH [Δ Centro de Microscopia – UFMG; O CPqD/Magnesita Refratários AS].....	56
FIGURA 46: Potencial Zeta x pH – Aluminas CL370-C, CT3000-SG, SM300 e MH.....	58
FIGURA 47: Potencial Zeta X pH - Alumina CT3000-SG com Diferentes Quantidades de Dispersante. (a) Citrato de Potássio (b) Ácido Cítrico (c) Melpers (d) Poliacrilato de Sódio (e) Polimetacrilato de Amônio (f) Castment FS-60.	59
FIGURA 48: Potencial Zeta X pH - Alumina CL370-C com Diferentes Quantidades de Dispersante. (a) Citrato de Potássio (b) Ácido Cítrico (c) Melpers (d) Poliacrilato de Sódio (e) Polimetacrilato de Amônio (f) Castment FS-60.	60
FIGURA 49: Potencial Zeta X pH - Alumina MH com Diferentes Quantidades de Dispersante. (a) Citrato de Potássio (b) Ácido Cítrico (c) Melpers (d) Poliacrilato de Sódio (e) Polimetacrilato de Amônio (f) Castment FS-60.....	61
FIGURA 50: Potencial Zeta X pH - Alumina SM300 com Diferentes Quantidades de Dispersante. (a) Citrato de Potássio (b) Ácido Cítrico (c) Melpers (d) Poliacrilato de Sódio (e) Polimetacrilato de Amônio (f) Castment FS-60.	62
FIGURA 51: Variação do Ponto Isoelétrico da Alumina CL370-C com a Adição de Dispersantes.....	64
FIGURA 52: Variação do Ponto Isoelétrico da Alumina CT3000-SG com a Adição de Dispersantes.....	64
FIGURA 53: Variação do Ponto Isoelétrico da Alumina SM300 com a Adição de Dispersantes.....	64
FIGURA 54: Variação do Ponto Isoelétrico da Alumina MH com a Adição de Dispersantes.....	65
FIGURA 55: Potencial Zeta x pH – Aluminas (a) CL370-C, (b) CT3000-SG, (c) SM300 e (d) MH, em Diferentes Concentrações de Cloreto de Potássio (KCl).....	66
FIGURA 56: Potencial Zeta em Função da Quantidade de Dispersante, pH 7 – Alumina MH.	67

FIGURA 57: Viscosidade x pH – Suspensões de Alumina (a) CL370-C, (b) CT3000-SG e (c) SM300, 20% p/p de Sólidos.	68
FIGURA 58: Viscosidade x pH – Alumina CL370-C, 20%p/p Sólidos: (a) 0,3%, (b) 0,5% e (c) 0,7% de Poliacrilato de Sódio (% p/p – Base Seca).	69
FIGURA 59: Viscosidade x pH – Alumina CT3000-SG, 20%p/p Sólidos: (a) 0,3%, (b) 0,5% e (c) 0,7% de Poliacrilato de Sódio (% p/p - Base Seca).	70
FIGURA 60: Viscosidade x pH – Alumina SM300, 20%p/p sólidos: (a) 0,3%, (b) 0,5% e (c) 0,7% de Poliacrilato de Sódio (% p/p - Base Seca).	71
FIGURA 61: Viscosidade em Função da Quantidade de Dispersante (a) Alumina CL370-C, (b) Alumina CT3000-SG e (c) Alumina SM300.	72
FIGURA 62: Viscosidade em Função da Carga de Sólidos para as Aluminas Estudadas, pH 9,0.	73
FIGURA 63: Viscosidade em Função da Carga de Sólidos – Alumina CT3000-SG Com e Sem Dispersante.	74
FIGURA 64: Fotografias das Suspensões de Alumina CT3000-SG com 75% p/p de Sólidos e 0,2% Citrato de Potássio (p/p – Base Seca): (a) pH 5 e (b) pH 9.	74
FIGURA 65: Tamanho Médio x pH: (a) Alumina CL370-C, (b) Alumina CT3000-SG, (c) Alumina SM300 e (d) Alumina MH.	75
FIGURA 66: Volume da Suspensão x pH – Alumina CT-3000 SG, 20% p/p de Sólidos.	77
FIGURA 67: Teste de Sedimentação para Alumina CT-3000 SG (20%p/p de Sólidos) – Poliacrilato de Sódio.	78
FIGURA 68: Teste de Sedimentação para Alumina CT-3000 SG (20%p/p de Sólidos) – Polimetacrilato de Amônio.	78
FIGURA 69: Fotografia das Dispersões das Aluminas Com 20% em Peso de Sólidos em pH 9,0: (a) CT3000-SG, (b) SM300 e (c) CL370-C.	79
FIGURA 70: Suspensões de Alumina CL370-C com 20% em Peso de Sólidos em pH 9,0: (a) Sem Dispersante e (b) 0,2% Ácido Cítrico (% p/p – Base Seca).	79
FIGURA 71: Suspensões da Alumina CT3000-SG com 20% em Peso de Sólidos em pH 9,0: (a) Sem Dispersante, (b) 0,3% Castament FS-60, (c) 0,2% Citrato de Potássio, (d) 0,2% Melpers e (e) 0,2% Ácido Cítrico (% p/p – Base Seca).	80
FIGURA 72: Suspensões da Alumina SM300 com 20% em Peso de Sólidos em pH 9,0: (a) Sem Dispersante, (b) 0,2% Melpers e (c) 0,2% Ácido Cítrico (% p/p – Base Seca).	80

FIGURA 73: Difrátogramas de Raios X das Amostras Calcinadas em Diferentes Condições.	82
FIGURA 74: Imagens de Elétrons Secundários por Microscopia Eletrônica de Varredura – Hidróxido de Alumínio (CPqD-Magnesita Refratários SA).	83
FIGURA 75: Imagens de Elétrons Secundários por Microscopia Eletrônica de Varredura – Amostra Calcinada a 1050 °C / 1h (a) Sem Utilização de Agentes Mineralizantes, (b) 0,1% AlF_3 e (c) Com Injeção de Vapor D'água Durante a Queima (CPqD-Magnesita Refratários SA).	84
FIGURA 76: Imagens de Elétrons Secundários por Microscopia Eletrônica de Varredura – Amostra Calcinada a 1150 °C / 1h, (a) Sem Utilização de Agentes Mineralizantes, (b) 0,1% p/p AlF_3 e (c) Com Injeção de Vapor D'água Durante a Queima (CPqD-Magnesita Refratários SA).	85
FIGURA 77: Imagens de Elétrons Secundários por Microscopia Eletrônica de Varredura – Amostra Calcinada a 1200 °C, Sem Utilização de Agentes Mineralizantes: (a) Patamar de 2h e (b) Sem Patamar (CPqD-Magnesita Refratários SA).	86
FIGURA 78: Imagens de Elétrons Secundários por Microscopia Eletrônica de Varredura – Amostra Calcinada a 1200 °C / 1h, (a) 0,1% AlF_3 e (b) Injeção de Vapor D'água Durante a Queima (CPqD-Magnesita Refratários SA).	87
FIGURA 79: Gráfico de Pareto para os Efeitos de Cada Variável na Viscosidade.	88
FIGURA 80: Gráfico de Pareto para os Efeitos de Cada Variável na Redução da Viscosidade em Relação à Polpa sem Tratamento.	89
FIGURA 81: Gráfico de Pareto para os Efeitos de Cada Variável no Potencial Zeta.	91
FIGURA 82: Gráfico de Pareto para os Efeitos de Cada Variável no Tamanho de Partícula.	92
FIGURA 83: Zonas Formadas Durante o Teste de Sedimentação para os Ensaios do Experimento Planejado.	93
FIGURA 84: Teste de Sedimentação para os Ensaios de Dispersão em Resina.	95
FIGURA 85: Fotografias (a) Resina 8E0002R e Suspensões da Alumina CT3000, 20% p/p de Sólidos (b) Sem Dipersante, (c) 0,3% Melpers e (d) 0,3% Castament FS-60 (% p/p – Base Seca).	95
FIGURA 86: Custo de Matéria-Prima por kg de Dispersão (Suspensões 50% p/p).	96

FIGURA 87: Custo em Função do Tipo de Dispersante em Suspensões com Diferentes Cargas de Sólidos: Aluminas (a) CT3000-SG, (b) CL370-C, (c) SM300 e (d) MH.....	97
FIGURA 88: Classificação IUPAC para Isotermas de Adsorção [83].	111

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Valores Calculados do Parâmetro κ para Diferentes Condições de Eletrólito [40].	7
TABELA 2: Classificações dos Materiais Refratários [9].	27
TABELA 3: Características das Diferentes Fases da Alumina [62].	30
TABELA 4: Exemplos de Surfactantes para Dispersão de Alumina.	32
TABELA 5: Materiais e Equipamentos Utilizados no Estudo.	35
TABELA 6: Condições Adotadas nas Etapas de Queima Realizadas.	40
TABELA 7: Níveis dos Fatores do Experimento Fatorial Fracionário.	41
TABELA 8: Planejamento Fatorial Fracionário $2^{(5-2)}$	41
TABELA 9: Análise Química das Aluminas CT 3000-SG, CL 370-C, SM300 e MH.	42
TABELA 10: Testes de Caracterização das Aluminas CT 3000-SG, CL 370-C, SM300 e MH.	42
TABELA 11: Tamanho de Partícula para os Materiais de Acordo com as Diferentes Técnicas.	57
TABELA 12: Ponto Isoelétrico (ou região englobando o mesmo) determinado a partir de potencial zeta, viscosidade e tamanho de aglomerado em função do pH, para as aluminas estudadas.	76
TABELA 13: Resultados de Tamanho de Partícula e Difração de Raios X para as Amostras Calcinadas em Diferentes Condições.	81
TABELA 14: Resultados de Viscosidade para Cada Ensaio do Experimento Planejado.	88
TABELA 15: Tabela ANOVA para a Variável Viscosidade.	89
TABELA 16: Tabela ANOVA para a Variável Redução da Viscosidade em Relação à Polpa sem Tratamento.	90
TABELA 17: Resultados de Potencial Zeta para cada Ensaio do Experimento Planejado. ...	90
TABELA 18: Tabela ANOVA para a Variável Potencial Zeta.	91
TABELA 19: Resultados de Tamanho de Partícula para cada Ensaio do Experimento Planejado.	91
TABELA 20: Tabela ANOVA para a Variável Tamanho de Partícula.	92
TABELA 21: Resultados de Sedimentação para cada Experimento.	93
TABELA 22: Ensaio de Dispersão para a Alumina CT3000-SG em Resina Fenólica.	94
TABELA 23: Preço de Mercado dos Materiais Estudados.	96

LISTA DE SÍMBOLOS

- F_{viscosa} – Força viscosa que age sobre uma partícula em movimento no fluido
- $F_{\text{gravitacional}}$ – Força gravitacional que age em uma partícula suspensa em um fluido
- a – Raio da partícula
- v – Velocidade da partícula
- η – Viscosidade (mPa.s)
- ρ – Massa específica (g/cm³)
- g – Aceleração da gravidade (m/s²)
- $E(\vec{r})$ – Campo elétrico (T)
- $\psi(\vec{r})$ – Potencial elétrico (mV)
- Z_i – Valência do íon
- q – Carga do próton (C)
- $\rho(\vec{r})$ – Densidade local de carga
- ϵ_0 – Permissividade elétrica do vácuo
- D – Constante dielétrica do meio
- $C_i(x)$ – Concentração de determinado íon em um ponto x a partir da superfície
- $C_i(S)$ – Concentração no seio da solução
- k – Constante de Boltzmann
- T – Temperatura (K)
- κ – Parâmetro de Debye (nm⁻¹)
- Γ – $Zq\psi(x)/kT$
- ψ_0 – Potencial eletrostático na superfície da partícula
- r – Distância entre um ponto qualquer na dupla camada e o centro da partícula
- ΔP_{osm} – Diferença de pressão osmótica entre o plano central e o seio da solução
- P_s – Pressão que age entre superfícies planas carregadas
- $C_{\text{PC}}^{\text{total}}$ – Concentração total de íons no plano central entre superfícies planas carregadas
- ψ_{PC} – Potencial eletrostático no plano central entre superfícies planas carregadas

- d – Distância entre duas superfícies planas carregadas
- Φ – energia de repulsão entre as superfícies planas carregadas com mesma carga
- Φ_{esferas} – energia de repulsão entre as superfícies esféricas carregadas com mesma carga
- H – Distância entre duas superfícies esféricas
- δ – Distância da superfície da partícula ao plano de Stern
- ψ_{δ} – Potencial eletrostático no plano de Stern
- Q – Carga da partícula
- V_z – velocidade do fluido paralelo à superfície
- A_s – Área de um elemento de fluido, paralelo à superfície da partícula
- ζ – Potencial zeta
- μ – Eletromobilidade ou mobilidade eletroforética
- α – Produto κa
- U_T – Energia potencial total do sistema composto por duas partículas
- U_A – Energia potencial atrativa de Van der Waals
- U_R – Energia repulsiva total (estérica e eletrostática)
- $U_{\text{máx}}$ – Barreira energética à aglomeração
- A – Constante de Hamaker
- D^{dif} – Coeficiente de difusão das partículas
- R_H – Raio hidrodinâmico das partículas
- $\dot{\gamma}$ – Taxa de cisalhamento
- τ – Tensão de cisalhamento
- π – Número pi (2,1416)

LISTA DE ABREVIATURAS

pH – Potencial de hidrogênio

PZC – Ponto de carga zero

PIE – Ponto isoelétrico

DLVO - DeJarguin, Landau, Verveij, Overbeek

LDV – Laser Doppler Velocimetry

DLS – Dynamic Light Scattering

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO.....	VI
ABSTRACT	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XIV
LISTA DE TABELAS.....	XIV
LISTA DE SÍMBOLOS	XV
LISTA DE ABREVIATURAS	XVII
SUMÁRIO.....	XVIII
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1 QUÍMICA COLOIDAL.....	3
3.1.1 Colóides	3
3.1.2 Carga Superficial	4
3.1.3 Dupla Camada Elétrica.....	5
3.1.4 Teoria de Gouy-Chapman	6
3.1.5 Aproximação de Debye-Hückel	8
3.1.6 Interação entre Duplas-Camadas	8
3.1.7 Aproximação de Derjaguin	10
3.1.8 O Fenômeno Eletrocinético e o Potencial Zeta.....	11
3.1.9 Equação de Hückel	12
3.1.10 Equação de Smoluchowski.....	12
3.1.11 Equação de Henry.....	14
3.1.12 Efeitos de Relaxação e Retardação Eletroforética.....	14
3.1.13 Potencial Zeta e Sistemas Coloidais.....	15
3.1.14 Estabilidade de Colóides Liofóbicos – Teoria DLVO.....	16
3.1.15 Surfactantes	18
3.1.16 Potencial Zeta e a Técnica LDV (Laser Doppler Velocimetry).....	20
3.1.17 Tamanho de Partícula por Espalhamento Dinâmico de Luz.....	20
3.1.18 Reologia	22
3.2 CERÂMICAS	23

3.2.1	<i>Materiais Refratários</i>	24
3.2.2	<i>Concretos Refratários</i>	28
3.2.3	<i>Alumina (Al₂O₃)</i>	29
3.3	NANOMATERIAIS E REFRATÁRIOS	32
3.4	RISCO À SAÚDE E SEGURANÇA RELACIONADOS AO MANUSEIO DE MATERIAIS PARTICULADOS (MICRO, SUBMICRO E NANOPARTÍCULAS)	33
4	METODOLOGIA	35
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	36
4.2	PREPARO DAS SUSPENSÕES	38
4.3	POTENCIAL ZETA E TAMANHO DE ÁGLOMERADO	38
4.4	MEDIDAS DE VISCOSIDADE	38
4.5	TESTES DE SEDIMENTAÇÃO	39
4.6	CALCINAÇÃO DO MATERIAL.....	40
4.7	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	42
5.2	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	57
5.2.1	<i>Medidas de Potencial Zeta</i>	57
5.2.2	<i>Ensaio De Viscosidade</i>	67
5.2.3	<i>Determinação Do Tamanho De Aglomerados</i>	75
5.2.4	<i>Ensaio de Sedimentação</i>	76
5.2.5	<i>Etapas De Queima Do Hidróxido De Alumínio</i>	81
5.2.6	<i>Análise do Planejamento Experimental</i>	87
5.2.7	<i>Dispersão em Resina</i>	93
5.3	VIABILIDADE ECONÔMICA.....	96
6	RESUMO DOS RESULTADOS	98
7	CONCLUSÕES	102
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
	APÊNDICE A	110
	APÊNDICE B	112
	ANEXO A	117

1 INTRODUÇÃO

A produção de materiais cerâmicos é um importante setor da indústria, compreendendo desde produtos de base até produtos de consumo final. Os refratários são tipos especiais de cerâmicos, que ao longo do tempo têm passado por constantes inovações objetivando produtos de melhor qualidade [1-11]. A nanotecnologia apresenta-se como um caminho atrativo para a indústria cerâmica, inclusive de refratários, com o objetivo de melhorar as propriedades dos materiais [5-8, 12-17].

As principais características dos materiais refratários são alta resistência mecânica e ao desgaste em temperaturas elevadas, além de resistência química. Existe uma vasta faixa de materiais com tais características, sendo os refratários divididos em diversas classes, cada uma com potencial aplicação em processos específicos [1-4, 9]. A utilização de nanomateriais na estrutura desses produtos pode representar um grande avanço tecnológico, já que melhorias nas propriedades de resistência desses materiais podem ser obtidas com a introdução de nanopartículas em sua estrutura [5-8, 12]. Torna-se necessário, pois, o estudo de formas de inserção desses nanomateriais na estrutura das cerâmicas, além de estudos sobre riscos relativos à manipulação de nanomateriais e fatores econômicos envolvidos.

A alumina é uma cerâmica com excelentes propriedades mecânicas e refratárias. Esse óxido existe em diferentes fases, sendo a mais estável em alta temperatura a α -alumina, que pode ser obtida com tratamento térmico a temperaturas elevadas (acima de 1200°C). Nanopartículas de alumina têm sido frequentemente sintetizadas, e, com o advento da nanotecnologia na indústria cerâmica, têm recebido atenção especial [17-38].

As partículas nanométricas e submicrométricas têm grande tendência à aglomeração, logo sua utilização nos processos industriais de produção passa pela necessidade de obtenção de uma dispersão estável dessas partículas, de forma a garantir que essas não estejam em um estado agregado [39-44].

2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é a obtenção de uma dispersão estável de partículas submicrométricas de óxido de alumínio em meio aquoso e polimérico visando à utilização em composições refratárias.

Durante as etapas do trabalho pretende-se:

- Caracterizar os materiais precursores das suspensões quanto às características morfológicas, estruturais e químicas;
- Preparar suspensões estáveis dos materiais estudados;
- Estudar a variação do potencial de superfície do material em função do pH, tipo de dispersante e quantidade de dispersante;
- Estudar o comportamento reológico das suspensões dos materiais em função do pH, da quantidade e tipo de dispersante e da carga de sólidos;
- Estudar a variação do tamanho de partícula em função dos parâmetros de dispersão;
- Avaliar o comportamento de diferentes dispersões quanto ao grau de sedimentação;
- Estudar rotas alternativas para as suspensões com baixa dispersabilidade.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Química coloidal

3.1.1 Colóides

O termo colóide deriva da palavra grega “kolla” e foi primeiramente utilizado em 1860 para polímeros gelatinosos, identificados durante um experimento sobre difusão e osmose [39]. Um sistema de partículas submicroscópicas de uma fase dispersas em outra é chamado solução coloidal ou dispersão. As propriedades das soluções coloidais estão diretamente relacionadas com a elevada área superficial da fase dispersa bem como com a natureza química da superfície dessa fase [39-44]. A dispersão de materiais nanoparticulados representa um desafio a princípio por se tratar de materiais altamente reativos, que se aglomeram com facilidade. A **FIGURA 1** apresenta a classificação das suspensões quanto ao tamanho de partícula.

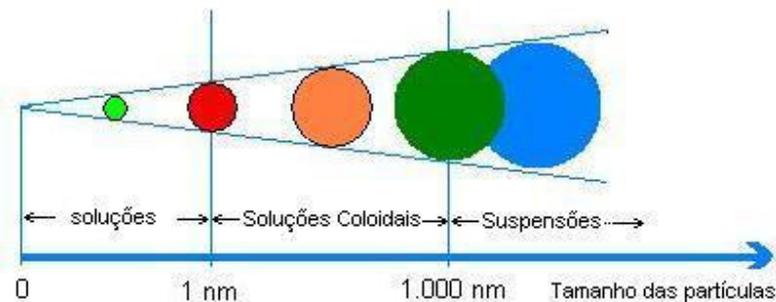


FIGURA 1: Classificação das Suspensões Quanto ao Tamanho de Partícula [45].

Em um sistema com partículas sólidas suspensas em meio líquido, as forças que atuam são: força gravitacional, que tende a decantar as partículas; força viscosa, que representa a resistência ao movimento das mesmas, e energia entre as partículas e moléculas que causa o movimento Browniano (movimento aleatório das partículas) [39].

Para conseguir dispersar partículas sólidas em meio líquido, todas as forças que levam à separação das fases sólida e líquida devem ser vencidas. Para efeito de análise, considerando-se apenas as forças gravitacionais e viscosas, pode-se calcular a velocidade limite do movimento de uma partícula em meio líquido, que é dada quando se igualam ambas as forças. As forças são determinadas por:

$$F_{\text{viscosa}} = 6 \pi a v \eta \quad (1)$$

$$F_{\text{gravitacional}} = 4 \pi a^3 g (\rho_{\text{partícula}} - \rho_{\text{água}}) / 3 \quad (2)$$

onde a é o raio da partícula, v a velocidade da partícula, η a viscosidade do fluido e ρ o peso específico. Considerando partículas submicrométricas, a velocidade limite observada é muito pequena, o que significa que o movimento das partículas não sofre grande influência dessas duas forças [39].

Já as forças de Van Der Waals atuam favorecendo a aglomeração das partículas, que se colidem devido ao movimento browniano, o que leva à decantação e separação do meio líquido. Logo, a dispersão é efetiva se essa força é contrabalanceada por uma força de mesma intensidade e sentido contrário, ou seja, a força dispersiva, impedindo assim que ocorra formação de aglomerados [39-44].

Existem três maneiras de se dispersar partículas nanométricas e submicrométricas suspensas em um meio líquido (**FIGURA 2**): dispersão eletrostática, estérica e eletroestérica [18, 39-44]. Esses mecanismos serão discutidos durante o texto.

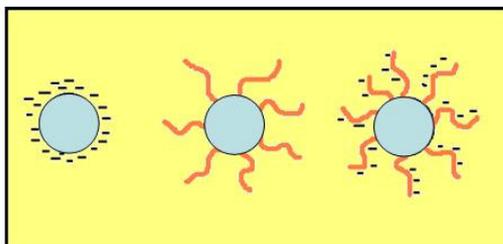


FIGURA 2: Mecanismos de Dispersão Eletrostática, Estérica e Eletroestérica [41].

Para estabelecer os melhores procedimentos na dispersão de materiais, visando obter dispersões estáveis é necessário um profundo conhecimento da química coloidal. Esse campo envolve estudos de potencial de superfície e reologia.

3.1.2 Carga Superficial

Uma partícula sólida imersa em meio líquido pode desenvolver cargas superficiais por diversos meios. Uma das formas é a adsorção preferencial de um íon a partir da solução em uma superfície inicialmente sem carga. Outra possibilidade é a dissociação de um grupo da superfície sólida levando ao desenvolvimento de cargas superficiais [34-39]. Além desses mecanismos, pode também ocorrer reação entre a superfície e o meio líquido levando à mudança na composição da superfície [41, 42].

A **FIGURA 3** apresenta a variação da carga superficial de um óxido metálico em diferentes regiões de pH, devido à reação com os íons do meio aquoso. O pH_{pzc} corresponde ao ponto de carga zero, valor de pH no qual a superfície encontra-se neutra.

Os íons presentes na solução podem ser divididos em duas categorias: determinadores de potencial e indiferentes. Os primeiros adsorvem especificamente na superfície do material sendo capazes de influenciar no potencial de superfície [40].

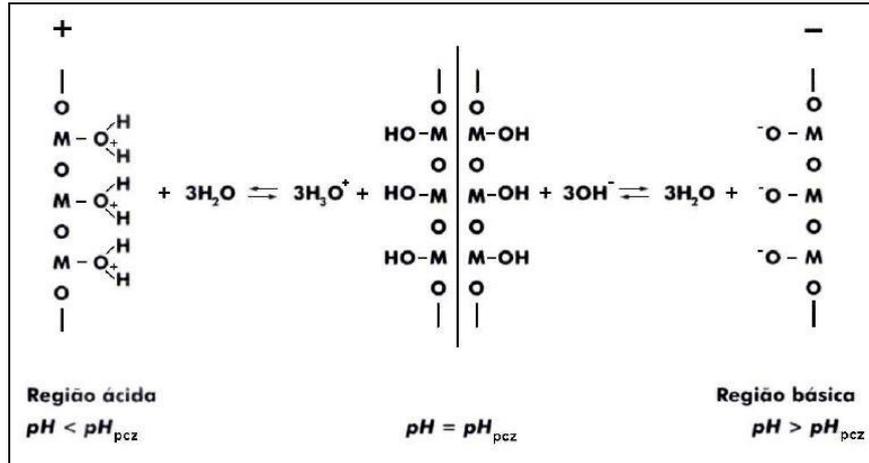


FIGURA 3: Reação entre a Superfície de um Óxido Metálico e Moléculas de H₂O [44].

3.1.3 Dupla Camada Elétrica

No caso de uma partícula sólida carregada suspensa em meio líquido, ocorre atração de íons de carga oposta (contra-íons) presentes na solução pela superfície da partícula e repulsão de íons de mesma carga (co-íons). Forma-se uma camada com alta concentração de íons determinadores de potencial adsorvidos, chamada camada de Stern. Não é observada, entretanto, somente a presença de contra-íons próximos à superfície, pois a alta concentração destes atrai os co-íons e, além disso, os próprios contra-íons se repelem entre si. O resultado é a formação de uma camada difusa a partir da superfície da partícula. Essa camada difusa juntamente com a superfície carregada e a camada de Stern formam a dupla camada elétrica [41].

A **FIGURA 4** apresenta o esquema mostrando a divisão da dupla camada elétrica entre camada de Stern e camada difusa.

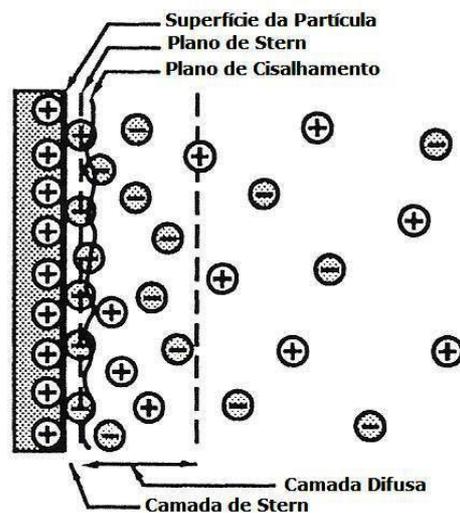


FIGURA 4: Dupla Camada Elétrica a Partir de Uma Superfície Carregada [39].

O potencial no plano de Stern é definido por ψ_δ , sendo δ a distância da camada de Stern à superfície carregada. O plano de cisalhamento, paralelo ao plano de Stern, separa a parte da dupla camada adsorvida e a parte difusa. Esse plano delimita os íons que se movem juntamente com a superfície e sua localização está intimamente ligada às características do meio [40].

Apesar da carga total da solução ser nula, existe um gradiente de potencial da superfície em relação ao seio da solução devido à alta densidade de cargas nessa região. Este gradiente de potencial a partir da superfície foi obtido por Gouy e Chapman, para uma superfície uniformemente carregada [39-41].

3.1.4 Teoria de Gouy-Chapman

Para compreender os fenômenos que ocorrem na superfície de uma partícula carregada em meio líquido pode-se recorrer às relações da eletrostática. O campo elétrico ($E(\vec{r})$) é a força que atua em uma unidade de carga, e o potencial elétrico ($\psi(\vec{r})$) é a energia potencial eletrostática por unidade de carga. Logo, a energia potencial eletrostática é dada por $Z_i q \psi(\vec{r})$, onde Z_i é a valência do íon e q a carga do próton. A relação entre campo elétrico e densidade local de carga, $\rho(\vec{r})$, é dada por [39, 40]:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}) = \frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_0 D} \quad (3)$$

Onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e D a constante dielétrica do meio. Assim, como a força atuando em uma unidade de carga deve ser igual à variação com a distância da energia potencial eletrostática por unidade de carga, tem-se:

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\nabla\psi(\vec{r}) \quad (4)$$

A partir de ambas as equações tem-se para uma superfície plana carregada:

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0 D} \quad (5)$$

Nessa relação o potencial e a densidade de carga são funções apenas de x já que nesse caso é considerada uma superfície plana. A distribuição de Boltzmann é usada para obter a concentração de qualquer íon próximo à superfície carregada imersa em um eletrólito [39,40]:

$$C_i(x) = C_i(S) \exp\left[-\frac{Z_i q \psi(x)}{kT}\right] \quad (6)$$

Sendo $C_i(x)$ a concentração de determinado íon em um ponto x a partir da superfície, $C_i(S)$ a concentração no seio da solução, k a constante de Boltzmann e T a temperatura. Como a

densidade local de carga também pode ser escrita por $\rho(x) = \sum_i Z_i q C_i(x)$, substituindo em (5) obtém-se a *Equação de Poisson-Boltzmann*, considerando que os potenciais ao longo de cada plano que passa por x são uniformes [39, 40]:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{q}{\varepsilon_0 D} \sum_i Z_i C_i(S) \exp\left[-\frac{Z_i q \psi(x)}{kT}\right] \quad (7)$$

Considerando um eletrólito simétrico $Z_+:Z_-$, e definindo $\Gamma = Zq\psi(x)/kT$ [39, 40, 42]:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{2Z^2 q^2 C(S)}{\varepsilon_0 D kT} \sinh(\Gamma) \quad (8)$$

Nesse ponto recorre-se a um novo parâmetro, κ , definido como parâmetro de Debye ou comprimento de Debye, e dado por:

$$\kappa^2 = \left(\frac{q^2 \sum_i C_i(S) Z_i^2}{\varepsilon_0 D kT} \right) \quad (9)$$

Fazendo-se uma mudança de variáveis, $X = \kappa x$:

$$\frac{d^2\Gamma}{dX^2} = \sinh\Gamma \quad (10)$$

Integrando a equação acima e sendo Γ_0 o potencial na superfície do plano, obtém-se:

$$\Gamma = 2 \ln \left[\frac{1 + \gamma \exp(-X)}{1 - \gamma \exp(-X)} \right] \quad (11)$$

onde $\gamma = \left[\frac{\exp(\Gamma_0/2) - 1}{\exp(\Gamma_0/2) + 1} \right]$. O resultado acima é a distribuição de potencial a partir da

superfície carregada [39, 40, 42]. O parâmetro κ depende das condições do meio, e pode ser facilmente calculado pela equação (9). A **TABELA 1** apresenta valores calculados desse parâmetro para diferentes eletrólitos em diferentes concentrações.

TABELA 1: Valores Calculados do Parâmetro κ para Diferentes Condições de Eletrólito [40].

Molaridade / mol/L	Eletrólito Simétrico			Eletrólito Assimétrico		
	$Z_+:Z_-$	κ / m^{-1}	κ^{-1} / m	$Z_+:Z_-$	κ / m^{-1}	κ^{-1} / m
0,001	1:1	$1,04 \times 10^8$	$9,61 \times 10^{-9}$	1:2, 2:1	$1,80 \times 10^8$	$5,56 \times 10^{-9}$
	2:2	$2,08 \times 10^8$	$4,81 \times 10^{-9}$	3:1, 1:3	$2,54 \times 10^8$	$3,93 \times 10^{-9}$
	3:3	$3,12 \times 10^8$	$3,20 \times 10^{-9}$	2:3, 3:2	$4,02 \times 10^8$	$2,49 \times 10^{-9}$
0,01	1:1	$3,29 \times 10^8$	$3,04 \times 10^{-9}$	1:2, 2:1	$5,68 \times 10^8$	$1,76 \times 10^{-9}$
	2:2	$6,58 \times 10^8$	$1,52 \times 10^{-9}$	1:3, 3:1	$8,04 \times 10^8$	$1,24 \times 10^{-9}$
	3:3	$9,87 \times 10^8$	$1,01 \times 10^{-9}$	2:3, 3:2	$1,27 \times 10^9$	$7,87 \times 10^{-10}$
0,1	1:1	$1,04 \times 10^9$	$9,61 \times 10^{-10}$	1:2, 2:1	$1,80 \times 10^9$	$5,56 \times 10^{-10}$
	2:2	$2,08 \times 10^9$	$4,81 \times 10^{-10}$	3:1, 1:3	$2,54 \times 10^9$	$3,93 \times 10^{-10}$
	3:3	$3,12 \times 10^9$	$3,20 \times 10^{-10}$	2:3, 3:2	$4,02 \times 10^9$	$2,49 \times 10^{-10}$

3.1.5 Aproximação de Debye-Hückel

Debye e Hückel resolveram a equação de Poisson-Boltzman para casos limites, de baixos valores de potencial ($\Gamma_0 \ll 1$, que para eletrólitos 1:1 corresponde a $\Psi_0 < 25$ mV). Com essa aproximação, o perfil do potencial eletrostático pode ser descrito por:

$$\psi(x) \cong \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (12)$$

Nesse caso $\psi \rightarrow \psi_0$ quando $x \rightarrow 0$ e $\psi \rightarrow 0$ quando $x \rightarrow \infty$ [39, 40, 43].

O significado físico do parâmetro de Debye-Hückel fica então evidenciado: como o expoente κx é adimensional, κ^{-1} tem unidade de comprimento e é constantemente chamado de ‘espessura’ da dupla camada [40].

Na verdade esse parâmetro dá uma indicação da extensão da dupla camada. Corresponde de fato à distância a partir da superfície onde o potencial caiu para 1/e do seu valor original [39].

As distâncias dentro da dupla camada são sempre avaliadas em relação ao comprimento de Debye-Hückel, já que a variável passa a ser κx , ou mais precisamente x/κ^{-1} [40].

Para o caso de superfícies esféricas, como partículas coloidais, a aproximação de Debye-Hückel é muito útil na resolução da equação de Poisson-Boltzman. Resolvendo para simetria esférica, o perfil do potencial eletrostático é dado por:

$$\psi = \psi_0 (a/r) \exp[-\kappa(r-a)] \quad (13)$$

a é o raio da partícula esférica e r a distância entre um ponto qualquer na dupla camada e o centro da partícula. Nesse caso $\psi \rightarrow \psi_0$ quando $r \rightarrow a$ e $\psi \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow \infty$.

3.1.6 Interação entre Duplas-Camadas

Quando duas superfícies carregadas são colocadas próximas uma à outra, o comportamento difere da situação em que apenas uma é considerada. Agora, as duplas-camadas das superfícies vão interagir assim que houver sobreposição das mesmas, levando à alteração em relação ao equilíbrio das densidades de íons ao redor de cada superfície, o que causa o aumento da energia e força repulsiva entre elas. Essas forças são responsáveis pela estabilização das soluções coloidais, evitando a coagulação devido às forças de Van der Waals, que são atrativas [39, 40]. A **FIGURA 5** apresenta esquematicamente a representação da interação entre duas duplas camadas planas.

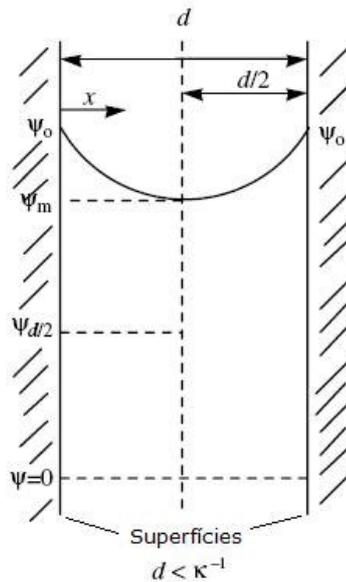


FIGURA 5: Interação entre Duas Superfícies Planas Carregadas [39].

No plano que passa exatamente pelo centro da distância entre ambas as superfícies o campo elétrico é igual à zero, já que $d\psi(x)/dx = 0$. Isso significa que mesmo tendo uma quantidade líquida de carga nesse plano, nenhuma força age sobre essa carga. A partir da distribuição de Boltzmann, a concentração de íons nesse plano é maior que no seio da solução já que o potencial no mesmo é diferente de zero. Com isso, a pressão osmótica nesse ponto também é maior que no seio da solução, o que leva a uma força de separação das superfícies [39, 42].

A diferença de pressão osmótica entre o plano central e o seio da solução (ΔP_{osm}) é igual à pressão que age entre as superfícies (P_s), e é dada por:

$$\Delta P_{osm} = P_s = kT[C_{PC}^{total} - 2C(S)] \quad (14)$$

Onde C_{PC}^{total} é a concentração total de íons no plano central, que pode ser determinada pela distribuição de Boltzmann, sendo, entretanto necessário determinar o potencial eletrostático nesse plano, ψ_{PC} . Para isso pode ser usada a aproximação de Debye-Hückel para o decaimento do potencial a partir da superfície, $\psi(x) \cong \psi_0 \exp(-\kappa x)$, e o princípio da superposição, em que o potencial total em determinado ponto próximo a várias cargas pode ser tomado como a soma do potencial individual. Assim:

$$\psi_{PC} \approx 2\psi_{d/2} \approx 2\psi_0 \exp(-\kappa d/2) \quad (15)$$

O tratamento matemático dos dados acima, usando a distribuição de Boltzmann e o comprimento de Debye κ , leva à expressão para a pressão entre as superfícies, no caso de baixos potenciais (já que foi usada a aproximação de Debye-Hückel):

$$P_s \approx 2\varepsilon_0 D\kappa^2 \psi_0^2 \exp(-\kappa d) \quad (16)$$

A pressão entre as superfícies decresce exponencialmente e a magnitude depende do potencial de superfície. A integração da pressão leva à energia de repulsão entre as superfícies, Φ [39, 40, 42]:

$$\Phi = -\int_0^{\infty} P_s \, d \, d \quad (17)$$

$$\Phi \approx 2\varepsilon_0 D\kappa \psi_0^2 \exp(-\kappa d) \quad (18)$$

Esse resultado restringe-se a superfícies planas de baixos valores de potencial. Para o caso de prático de partículas esféricas, aplica-se o método de Derjaguin.

3.1.7 Aproximação de Derjaguin

A interação entre partículas esféricas pode ser obtida a partir do resultado para superfícies planas, para os casos em que o raio da esfera, a , é muito maior que o comprimento de Debye da solução, ou seja, $\kappa a \gg 1$ [39].

A superfície das esferas pode ser dividida em partes infinitesimais de geometria aproximadamente plana em relação à altura (anéis), e o desenvolvimento para cada um dos anéis formados pode ser feito da mesma forma que para superfícies planas. Os resultados podem ser então integrados levando à interação entre partículas esféricas. Esse método é chamado aproximação de Derjaguin [40].

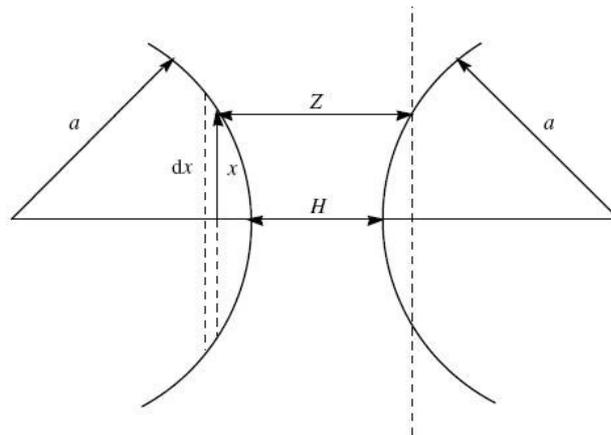


FIGURA 6: Interação Entre Duas Superfícies Esféricas Carregadas – Aproximação de Derjaguin [39].

A **FIGURA 6** apresenta esquematicamente o tratamento aplicado a duas esferas. Como resultado, a energia de interação entre as esferas é dada por:

$$\Phi_{\text{esferas}} \approx 2\pi a \varepsilon_0 D \psi_0^2 \exp(-\kappa H) \quad (19)$$

Assim como para superfícies planas, a interação decresce exponencialmente e depende do potencial de superfície e do comprimento de Debye [39].

3.1.8 O Fenômeno Eletrocinético e o Potencial Zeta

A magnitude do potencial eletrostático ψ_0 na superfície de colóides é um fator determinante da estabilidade de suspensões coloidais. Na prática a determinação dessa quantidade não é feita de forma exata, mas estimada por diversas técnicas, usando principalmente medidas baseadas nos fenômenos eletrocinéticos [39]. Um dos fenômenos mais importantes é a eletroforese, que se refere ao movimento de uma partícula carregada em relação a um líquido estacionário sob a atuação de um campo elétrico [40]. A quantidade determinável é a eletromobilidade da partícula (μ), definida como a velocidade da partícula dividida pelo campo elétrico aplicado. A partir dos valores de eletromobilidade pode-se estimar o potencial eletrostático da superfície carregada. Na verdade o que é determinado é o potencial eletrostático no plano de cisalhamento, já que foi envolvido um método cinético, como mostrado na **FIGURA 7**. Esse potencial é chamado Potencial Zeta, e seu valor não é medido diretamente, mas calculado, como mostrado nas próximas seções [39, 40, 43].

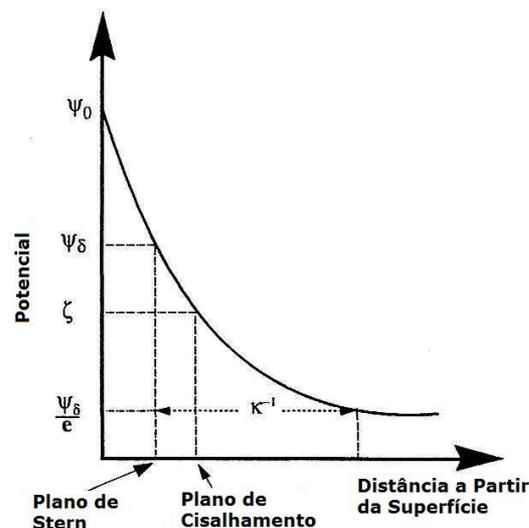


FIGURA 7: Variação do Potencial ao Longo da Dupla Camada Elétrica [39].

Alguns modelos foram obtidos para a determinação do potencial zeta a partir da mobilidade eletroforética. Cada modelo se aplica a um sistema específico já que considerações foram feitas no desenvolvimento matemático com base nas características físicas desses sistemas. O modelo de Hückel se aplica a sistemas cuja relação $\kappa a < 0,1$ e o modelo de Smoluchowski a sistemas cuja relação $\kappa a > 100$, sendo a o raio da partícula e κ o comprimento de Debye. Henry obteve uma relação geral que cobre todos os valores de κa [40, 43].

3.1.9 Equação de Hückel

Partindo da equação de Poisson-Boltzmann para geometria esférica e utilizando a aproximação de Debye-Hückel, tem-se o perfil do potencial eletrostático como mostrado na equação 13. Como a carga total na dupla camada elétrica ao redor da partícula deve ser igual em magnitude e oposta em sinal à carga da partícula (Q), tem-se:

$$Q = -\int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) dr \quad (20)$$

A densidade de carga a uma distância r do centro da partícula, $\rho(r)$, é obtida pela equação de Poisson-Boltzmann e pela aproximação de Hückel. Usando a equação 13 como ponto de partida e a relação acima, obtém-se:

$$Q = 4\pi\epsilon_0 D a \psi_0 (1 + \kappa a) \quad (21)$$

Rearranjando:

$$\psi_0 = \frac{Q}{4\pi D \epsilon_0 a} - \frac{Q}{4\pi D \epsilon_0 (a + \kappa^{-1})} \quad (22)$$

Uma partícula carregada ao mover-se com velocidade constante em um meio sob um campo elétrico aplicado, está sofrendo a atuação de duas forças: a força eletrostática que provoca o seu deslocamento e a força viscosa, oposta ao movimento da partícula, sendo ambas iguais em magnitude. A força viscosa é dada pela lei de Stokes (equação 1). Usando a definição de eletromobilidade:

$$\psi_0 = \frac{3\mu\eta}{2\epsilon_0 D(1 + \kappa a)} \quad (23)$$

Para valores de $\kappa a \ll 1$ ($<0,1$), a equação acima pode ser reescrita fornecendo a seguinte relação do potencial zeta com a eletromobilidade, denominada Equação de Hückel [39, 40]:

$$\psi_0 = \frac{3\mu\eta}{2\epsilon_0 D} = \zeta \quad (24)$$

3.1.10 Equação de Smoluchowski

O modelo de Smoluchowski foi desenvolvido para os casos em que o raio da partícula é muito maior que o comprimento de Debye da solução do eletrólito ($\kappa a \gg 1$, i.e. >100) [39]. Nesse caso, a superfície da partícula pode ser tomada como plana em relação à espessura da dupla camada. Além disso, assume-se que o fluido escoar paralelamente em relação à superfície, sendo que a velocidade aumenta nos planos mais afastados. Considera-se também que o movimento não altera a distribuição de íons na dupla camada [39].

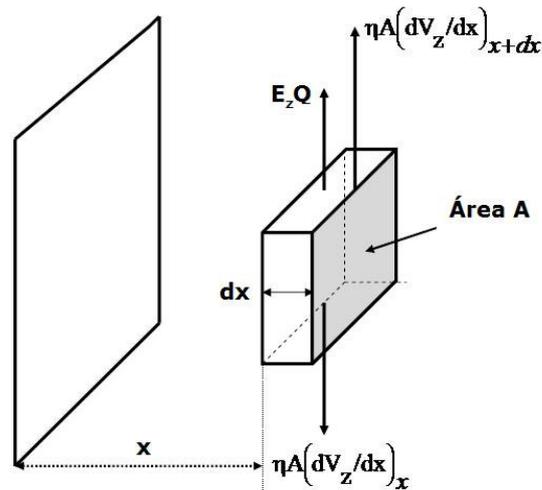


FIGURA 8: Forças que Atuam em um Elemento de Fluido Próximo a uma Superfície Carregada [39].

Um elemento de fluido próximo à superfície sofre a ação da força eletrostática da superfície carregada devido aos íons nele presentes e ainda sofre forças viscosas devido ao gradiente de velocidade na direção perpendicular à superfície. (**FIGURA 8**)

Como esse elemento encontra-se em equilíbrio mecânico, essas forças estão balanceadas:

$$E_z \rho_x A_s dx = \eta A_s \left(\frac{dV_z}{dx} \right)_x - \eta A_s \left(\frac{dV_z}{dx} \right)_{x+dx} \quad (25)$$

V_z é a velocidade do fluido paralela à superfície, η a viscosidade do fluido, A_s a área do elemento de fluido considerado, E_z o campo elétrico aplicado e ρ_x a densidade de carga em relação ao eixo x [39].

Usando a equação de Poisson-Boltzmann unidimensional relaciona-se ρ_x ao potencial eletrostático. Para a integração da equação usa-se a condição de contorno: $d\psi/dx=0$ quando $dV_z/dx=0$. Os limites de integração para a velocidade do fluido são portanto V_z quando $\psi=0$, e zero quando $\psi=\zeta$. Obtém-se:

$$E_z \varepsilon_0 D \zeta = -\eta V_z \quad (26)$$

Assumindo que o fluido seja newtoniano (**seção 3.1.18**), relacionando à velocidade do fluido à velocidade da partícula ($V_{particula}=-V_z$) e usando a definição de eletromobidade (μ), obtém-se a equação de Smoluchowski para o cálculo do potencial zeta [39, 40]:

$$\zeta = \frac{\mu \eta}{\varepsilon_0 D} \quad (27)$$

3.1.11 Equação de Henry

Muitos sistemas não se encaixam nas condições requeridas para aplicação das equações de Hückel e Smoluchowski. Um modelo geral foi obtido pelo cientista D. C. Henry, para partículas não condutoras [40, 43]:

$$\zeta = \frac{3\mu\eta}{2\varepsilon_0 D} \frac{1}{f(\kappa a)} \quad (28)$$

Para valores limites em que $\kappa a \rightarrow 0$, a equação de Henry se reduz à equação de Hückel e nesse caso $f(\kappa a)$ é igual a 1. No limite quando $\kappa a \rightarrow \infty$, a equação de Henry se reduz à equação de Smoluchowski e $f(\kappa a)$ é igual a 1,5 [40, 43].

A equação de Henry baseia-se em algumas considerações: a aproximação de Debye-Hückel é utilizada, a atmosfera iônica não é afetada pelo campo externo e a viscosidade e a permissividade elétrica do fluido são consideradas constantes ao longo da dupla camada [43].

A função $f(\kappa a)$ apresenta duas expressões como mostrado abaixo, considerando $\kappa a = \alpha$ [40]:

$$\text{Para } \alpha < 1 \rightarrow f(\alpha) = \left(1 + \frac{1}{16}\alpha^2 - \frac{5}{48}\alpha^3 - \frac{1}{96}\alpha^4 - \frac{1}{96}\alpha^5 - \left[\frac{1}{8}\alpha^4 - \frac{1}{96}\alpha^6 \right] \exp(\alpha) \int_{\infty}^{\alpha} \frac{e^{-t}}{t} dt \right) \quad (29)$$

$$\text{Para } \alpha > 1 \rightarrow f(\alpha) = \left(\frac{3}{2} - \frac{9}{2}\alpha^{-1} + \frac{75}{2}\alpha^{-2} - 330\alpha^{-3} \right) \quad (30)$$

3.1.12 Efeitos de Relaxação e Retardação Eletroforética

Quando uma partícula carregada imersa em eletrólito se move sob a aplicação de um campo elétrico, a dupla-camada elétrica difusa ao seu redor não é simétrica (**FIGURA 9**), e isso causa uma redução na velocidade da partícula se comparado com uma partícula imaginária carregada, mas sem dupla camada. Essa redução na velocidade é causada pelo campo do dipolo elétrico que age em oposição ao campo aplicado (efeito de relaxação) e pelo aumento das forças viscosas devido ao movimento de íons na dupla-camada que arrastam líquido com eles (efeito de retardação eletroforética) [43].

O efeito de relaxação é desprezível para valores baixos de potencial zeta, independente do valor de κa , e para os limites de baixos e altos valores de κa , independente do valor do potencial zeta [40].

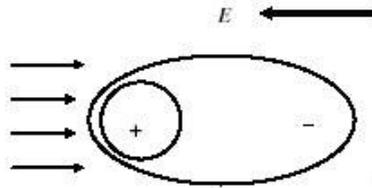


FIGURA 9: Efeito de Relaxação em uma Partícula Carregada em Movimento [43].

Voltamos novamente à análise da aplicabilidade das equações para cálculo do potencial zeta: para sistemas muito complexos, com valores de potencial muito elevados, com valores de κa intermediários e com diversos eletrólitos de diferentes valências, o cálculo do potencial zeta torna-se bastante difícil, sendo obtido apenas um valor aproximado. Logo, mesmo existindo um modelo para obtenção dos valores de potencial zeta, um tratamento qualitativo usando os dados de mobilidade eletroforética torna-se mais interessante [40].

3.1.13 Potencial Zeta e Sistemas Coloidais

O potencial zeta é uma grandeza muito importante no estudo da estabilidade de suspensões coloidais, principalmente no que diz respeito ao mecanismo eletrostático de estabilização. Sua magnitude é bastante sensível às variações no meio, e serve como poderosa ferramenta para definição das melhores condições de trabalho. Seu valor está intimamente relacionado ao pH, sendo normalmente positivo em regiões ácidas, e negativo em regiões básicas. O valor de pH para o qual o potencial zeta é nulo é denominado ponto isoelétrico (PIE), e a região em torno desse valor corresponde à região de menor estabilidade das suspensões do ponto de vista eletrostático [41].

Os íons do meio podem adsorver especificamente ou não na superfície das partículas. Na adsorção específica, a espécie (previamente solvatada) reage com sítios específicos do adsorvente; esta interação é bastante energética, resulta na imobilização do adsorvato e pode chegar a uma saturação. Na adsorção não específica, a espécie solvatada é atraída para a interface geralmente apenas por interação eletrostática; não há ligação com sítios específicos e o adsorvato tem ampla mobilidade, por meio de um equilíbrio dinâmico. A adição ao meio de íons que não adsorvem especificamente na superfície das partículas tem o efeito de diminuir em magnitude o valor de mobilidade eletroforética (logo, potencial zeta), sem contudo mudar o ponto isoelétrico do sistema, como mostrado na **FIGURA 10**. Isso ocorre porque o aumento da força iônica leva à redução do comprimento de Debye, ou seja, uma diminuição do comprimento da camada difusa. O ponto isoelétrico não é alterado pois, como a adsorção não é específica, a quantidade de íons H^+ ou OH^- necessárias para ‘neutralizar’ a carga superficial não varia [41].

No caso da adição de íons que adsorvem especificamente, a magnitude da mobilidade eletroforética (logo, do potencial zeta) não é afetada, e o que se observa é o deslocamento do ponto isoeletrico para a região ácida (adição de ânions), ou básica (adição de cátions), como mostrado na **FIGURA 11**, sendo que o limite do deslocamento corresponde à saturação da superfície do material.

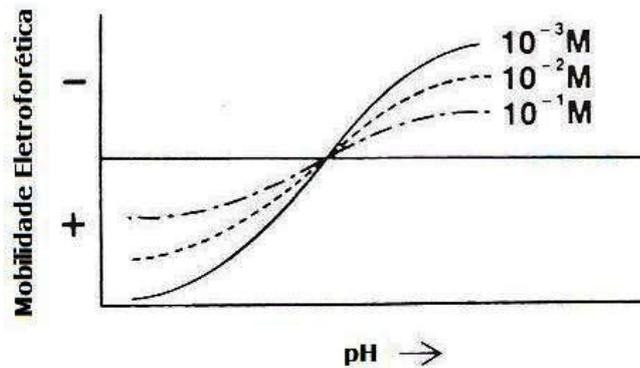


FIGURA 10: Efeito da Adsorção Não Específica de Íons na Mobilidade Eletroforética em Função do pH, para Diferentes Concentrações de Íons [41].

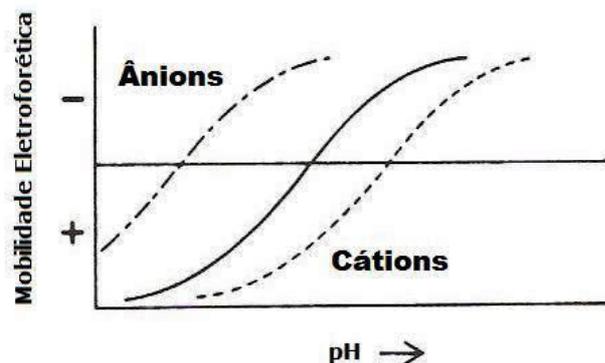


FIGURA 11: Efeito da Adsorção Específica de Íons na Mobilidade Eletroforética em Função do pH, Até a Saturação da Superfície [41].

3.1.14 Estabilidade de Colóides Liofóbicos – Teoria DLVO

Partículas suspensas em meio líquido tendem a aglomerar-se devido à atuação da força atrativa de Van der Waals. Quando existem forças de natureza elétrica ou estérica suficientes para contrabalancear essa força atrativa, o sistema pode adquirir estabilidade e as partículas mantêm-se dispersas [41].

A Teoria DLVO (Dejarguin, Landau, Verveij, Overbeek) explica a interação entre colóides liofóbicos suspensos em meio líquido através do estudo da energia potencial de interação em função da distância de separação das partículas. A energia potencial total do sistema é a soma da energia potencial atrativa de Van der Waals (U_A) e da energia repulsiva total (U_R),

$$U_T = U_A + U_R \quad (31)$$

A energia repulsiva é composta pela contribuição eletrostática (repulsão devido a cargas superficiais de mesmo sinal) e pela contribuição estérica (repulsão devido à adsorção de moléculas na superfície que impedem a coagulação) [39, 41].

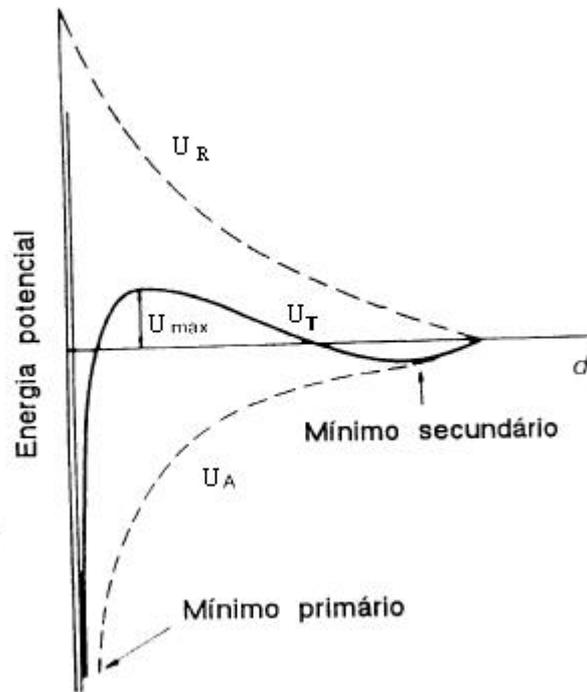


FIGURA 12: Energia Potencial de Interação em Função da Separação das Partículas [39].

A **FIGURA 12** apresenta um diagrama DLVO típico para duas partículas carregadas. Quando a energia potencial total é negativa, a suspensão é estável. Ao se aproximarem, as partículas atingem um mínimo secundário, ponto no qual estão separadas por uma distância expressiva e ainda não ocorreu aglomeração. Se ambas vencerem a barreira de energia $U_{m\acute{a}x}$ atingirão o mínimo primário, ponto no qual a distância entre as partículas é mínima, ou seja, ocorre aglomeração. O ideal para estabilidade do sistema é a permanência no ponto de mínimo secundário.

A energia potencial total, dada pela contribuição de ambas as energias atrativas e repulsivas, é quantitativamente determinada pela relação:

$$U_T \approx \left[2\pi a \epsilon_0 D \psi_0^2 \exp(-\kappa H) \right] - \frac{aA}{12H} \quad (32)$$

Onde H é a distância entre as partículas, a o raio da partícula e A a constante de Hamaker [39]. O valor da constante de Hamaker depende da natureza química das fases dispersa e contínua, e é um fator determinante da intensidade do potencial atrativo entre as partículas [40, 44]. A constante de Hamaker é determinada por:

$$A = \left[\frac{\rho N_A \pi}{M} \right]^2 \beta \quad (33)$$

onde ρ é a densidade da partícula, N_A é o número de Avogadro, M é o peso molecular do sólido e β um parâmetro da interação entre as partículas (inclui valores de momento de dipolo, polarizabilidade, frequência de vibração eletrônica, etc.) que pode ser obtido em referências da literatura [40,44].

O potencial de superfície ψ_0 tem grande influência no diagrama DLVO, já que quanto maior o potencial de superfície, maior a repulsão entre as partículas. A concentração de eletrólito e a valência do mesmo, determinantes do parâmetro κ , também são fatores que afetam fortemente a energia de interação entre as partículas. O aumento da força iônica através da variação desses parâmetros leva à diminuição da energia da barreira de repulsão e leva à coagulação das partículas.

3.1.15 Surfactantes

A palavra surfactante significa 'que age na superfície' (i.e. "surface-active") [39] e refere-se a moléculas que adsorvem fortemente em uma interface levando a mudanças nas características da mesma (ex.: **FIGURA 13**). A energia livre do sistema é reduzida com a adsorção dessas moléculas [39].

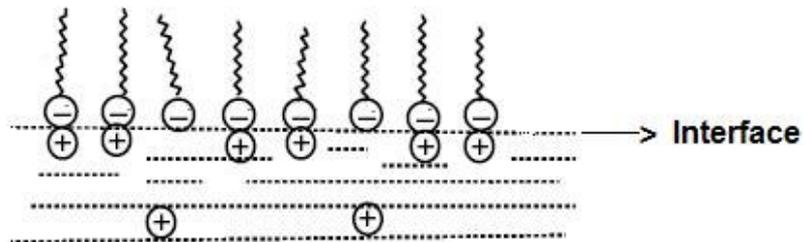


FIGURA 13: Exemplo da Ação de Moléculas de Surfactantes [39].

Os surfactantes podem levar à desaglomeração das partículas nas quais estão adsorvidos (dispersantes). Nesse caso dois mecanismos de dispersão atuam: o mecanismo estérico e o mecanismo eletroestérico.

No caso do mecanismo estérico as forças de dispersão são de origem estérica e são geradas pela adsorção de uma molécula neutra que possui alta afinidade pela superfície do material. Essa molécula, que possui cadeia longa, impede fisicamente as partículas de se aglomerarem, contrabalanceando a força atrativa de Van der Waals. A eficiência desse mecanismo depende da forma como a molécula adsorve, sendo que um resultado satisfatório é obtido para conformações estendidas desde a superfície até o seio da solução. Ao contrário, quando a molécula se adsorve ao longo da superfície, a camada estérica

obtida é curta, não sendo atingida uma dispersão estável. A vantagem da dispersão pelo mecanismo estérico é que este não depende da concentração iônica do meio líquido e não possui muita restrição quanto ao pH do meio, já que o potencial de superfície não é envolvido [18, 44].

O mecanismo eletroestérico ocorre pela adsorção de um polieletrólito (moléculas contendo grupos ionizáveis) na superfície das partículas. Os grupos poliacrilato, policarboxilato, entre outros, são exemplos de polieletrólitos. Nesse mecanismo, ocorrem dois fenômenos: o impedimento estérico da aglomeração das partículas devido às cadeias adsorvidas e a repulsão eletrostática pela camada elétrica gerada pela carga dessas cadeias [44]. Já o grupo citrato, por ser de cadeia curta, age principalmente pelo mecanismo eletrostático, levando a um aumento da densidade de cargas na superfície, sem, contudo, propiciar uma componente estérica ao mecanismo de repulsão.

Como os polieletrólitos são solúveis em meio aquoso, a conformação que assumem na adsorção à superfície é bastante influenciada pelo pH do meio, pois esse afeta o grau de dissociação das cadeias [18]. O comprimento da camada ao redor da partícula é modificado quando a cadeia assume essa conformação diferente, como mostrado na

FIGURA 14.

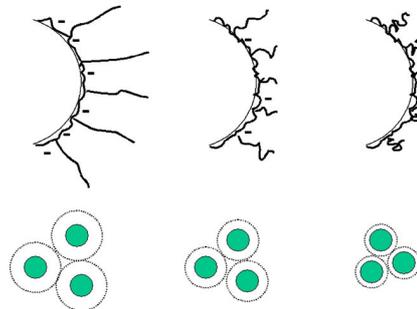


FIGURA 14: Possíveis Conformações da Cadeia de Surfactante na Superfície e o Impacto no Tamanho Efetivo da Partícula [29].

A distribuição de cargas em volta da superfície das partículas é modificada pela adsorção das moléculas de polieletrólito. O valor de pH em que a carga total torna-se nula (ponto isoelétrico) é então modificado, e essa variação depende do tipo de molécula (catiônica ou aniônica) e da quantidade adsorvida [40,44]. Como mostrado na **Seção 2.1.13** para íons comuns, no caso dos polieletrólitos ocorre efeito semelhante: deslocamento para regiões ácidas no caso dos aniônicos e para regiões básicas no caso dos catiônicos. A determinação do potencial zeta é, portanto, interessante para a monitoração do efeito eletroestérico de dispersão.

Dois efeitos indesejáveis para a dispersão podem ocorrer com as moléculas de surfactantes. O primeiro é o efeito “bridging” que corresponde à adsorção de uma mesma molécula em

duas partículas diferentes levando à floculação. O segundo é o efeito “depletion” que ocorre quando a concentração de surfactante entre duas partículas diminui, levando à aglomeração [44]. Esse último pode ser causado pelo aumento da concentração de sólidos na suspensão. Para evitar esses efeitos, a quantidade de polieletrólito adicionada deve ser otimizada.

3.1.16 Potencial Zeta e a Técnica LDV (Laser Doppler Velocimetry)

Diversas técnicas são usadas para medir a eletromobilidade das partículas, possibilitando o cálculo do potencial zeta. O princípio básico é a medida da velocidade das partículas frente à aplicação de um campo elétrico.

As técnicas baseadas em LDV (Laser Doppler Velocimetry) usam a natureza ondulatória da luz como ferramenta para determinação da velocidade das partículas no fluido. O cruzamento de dois feixes de lasers de mesmo comprimento de onda produz um padrão plano de interferência com regiões construtivas e destrutivas. A velocidade das partículas no fluido é medida quando essas atravessam o padrão de interferência, espalhando a luz em todas as direções. A luz espalhada é coletada por um detector, sendo que a frequência dessa luz corresponde ao deslocamento Doppler, ou frequência Doppler do escoamento, que é proporcional ao componente da velocidade das partículas perpendicular ao plano do padrão de interferência. A medida nas três dimensões resulta da utilização de três padrões de interferência diferentes [46-48].

Laser Doppler Velocimetry é uma técnica frequentemente utilizada para fazer medidas instantâneas de velocidade (magnitude e direção) de um fluido em escoamento, por ser não invasiva, dar medidas independentes das condições do ambiente, medir os componentes nas três direções, e ter uma vasta faixa de aplicação, desde a convecção natural até velocidades supersônicas [46].

3.1.17 Tamanho de Partícula por Espalhamento Dinâmico de Luz

Em grande parte das aplicações de materiais particulados existe a necessidade de fases altamente monodispersas, e os métodos de caracterização são de grande importância, seja na seleção do material adequado para determinado processo, seja no controle de qualidade do produto fabricado. O tamanho e a distribuição de tamanho afetam propriedades importantes dos colóides, como reologia de suspensões, área superficial e densidade de empacotamento [18, 40, 41].

Algumas técnicas utilizam a interação entre a radiação e a matéria como meio de determinar o tamanho e a distribuição de tamanho de materiais particulados. Quando um feixe de luz atinge partículas suspensas em um meio, esse feixe é espalhado e muda de direção em

relação ao feixe incidente (**FIGURA 15**). A intensidade da luz espalhada em um dado ângulo depende do comprimento de onda da luz incidente, do tamanho e forma das partículas, das propriedades ópticas das mesmas e do ângulo de observação [40].

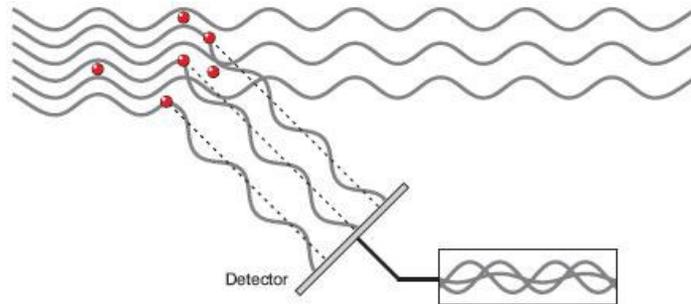


FIGURA 15: Interação entre a Luz Incidente e as Partículas Suspensas no Meio [47].

As técnicas de caracterização mencionadas podem ser divididas em espalhamento estático e espalhamento dinâmico, dependendo da forma como a intensidade da luz espalhada é medida. No espalhamento estático, a média da intensidade total é determinada em função do ângulo de espalhamento, e a faixa de aplicação é de 200 a 0,1 μm . Já no espalhamento dinâmico a variação temporal da intensidade é medida e representada através de uma função de correlação, sendo que a faixa de aplicação confiável é abaixo de 1 μm , embora fabricantes de equipamentos sugiram abaixo de 6 μm [47]. É importante ressaltar que a medida de tamanho de partícula depende do fator de absorção e do índice de refração do material, dado que um fenômeno óptico está envolvido [40, 49].

No espalhamento dinâmico, a intensidade da luz espalhada pelas partículas depende do tempo, já que essas estão em constante movimento aleatório (movimento browniano). Para suspensões diluídas a interação partícula-partícula pode ser desprezada e as flutuações na intensidade são devidas ao movimento único de cada partícula. Assim, a partir de uma função de correlação é possível obter o coeficiente de difusão (D^{dif}) das partículas, com base nos dados de flutuação da intensidade, e, usando a equação de Stokes-Einstein (mecânica dos fluidos), determinar o tamanho de partícula:

$$D^{dif} = \frac{kT}{6\pi\eta R_H} \quad (34)$$

Onde k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, η a viscosidade do meio dispersante e R_H o raio hidrodinâmico das partículas [40].

Um parâmetro muito importante nos resultados de espalhamento dinâmico é o índice de polidispersividade. No experimento DLS, é feita a análise de cumulantes da função autocorrelação (expansão em série de Taylor) e um modelo matemático de ajuste aos dados é obtido. O índice de polidispersividade corresponde à razão entre duas vezes o segundo

cumulante e o quadrado do primeiro cumulante (cumulantes = termos da série). Assumindo-se que a amostra segue uma distribuição gaussiana, o índice de polidispersividade é igual à razão entre a variância da amostra e a média [47]. Para índices acima de 0,7 os resultados obtidos para espalhamento dinâmico não são confiáveis, pois relacionam-se a amostras bastante polidispersas. Índices abaixo de 0,08 compreendem materiais quase monodispersos [49].

A técnica DLS, assim como todas as técnicas granulométricas, pode ser usada para monitorar a coagulação das partículas. Nesse caso o que é lido é o tamanho do aglomerado, e não da partícula individual, sendo uma importante ferramenta na investigação do grau de dispersão de suspensões [40].

3.1.18 Reologia

Reologia é o estudo da deformação e fluxo da matéria, a partir de parâmetros como viscosidade, plasticidade, elasticidade e escoamento. A reologia tem aplicação em diversas áreas, particularmente na descrição do comportamento dos sistemas coloidais. Esses sistemas normalmente apresentam um comportamento mecânico intermediário, com características viscosas e elásticas em evidência, sendo, portanto, chamados viscoelásticos [40, 41, 43, 50].

Newton definiu viscosidade (η) como a constante de proporcionalidade entre a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e a tensão de cisalhamento aplicada a um fluido (τ):

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (35)$$

Os fluidos que obedecem a essa relação são denominados newtonianos. Entretanto, grande parte dos fluidos não apresenta essa relação de proporcionalidade e são denominados não-newtonianos. Entre esses encontram-se dois subgrupos: os que tem comportamento dependente do tempo e os independentes do tempo. Nos primeiros podem acontecer dois fenômenos: reopexia (aumento da viscosidade com o tempo a uma taxa de cisalhamento constante) e tixotropia (diminuição da viscosidade com o tempo a uma taxa de cisalhamento constante). Na **FIGURA 16** é apresentado o diagrama com a classificação geral dos fluidos [41, 44, 50].

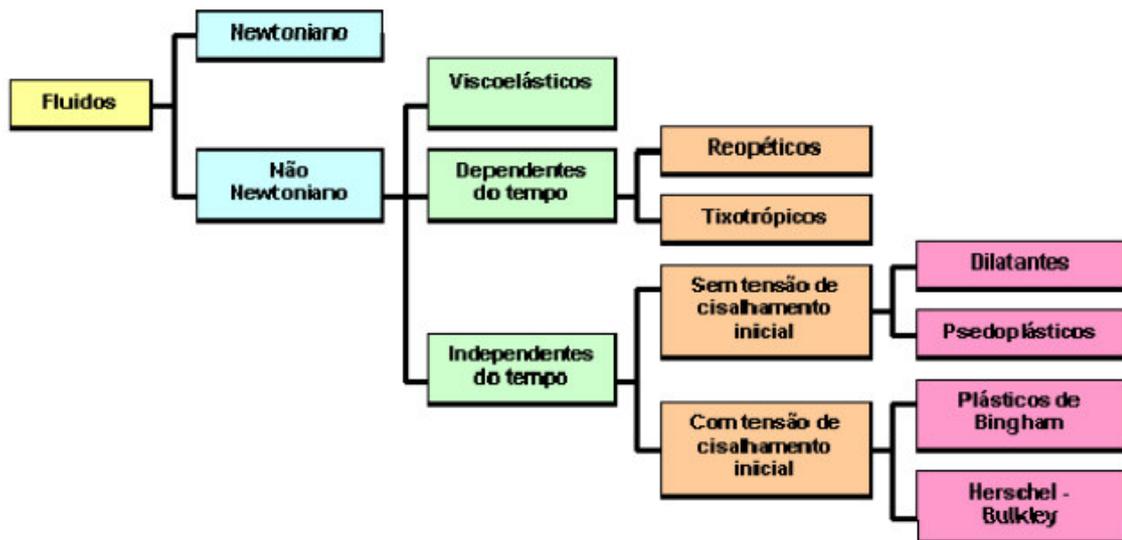


FIGURA 16: Classificação dos Fluidos Quanto ao Comportamento Reológico [50].

O comportamento reológico dos sistemas coloidais depende dos seguintes fatores: viscosidade do meio dispersante, temperatura, concentração de partículas, tamanho e forma das partículas, interações partícula-partícula e partícula-meio dispersante, presença de agentes dispersantes e a quantidade e características desses agentes. Logo, o estudo desse comportamento é de extrema importância, pois as propriedades reológicas de um sistema são uma forma de caracterizá-lo quanto ao grau de dispersão do material particulado presente [43, 44].

3.2 Cerâmicas

Os materiais cerâmicos são materiais constituídos por átomos de metais e não-metais, unidos por ligações iônicas e/ou covalentes. Como exemplos podem ser citados vidro, tijolos cerâmicos, concreto, abrasivos, porcelanas e materiais refratários entre outros. São geralmente isolantes, tipicamente não deformáveis e estáveis sob condições ambientais severas [51-54].

A presença de ligações fortes, iônicas ou covalentes, é o principal fator responsável pela alta estabilidade desses materiais. A temperatura de fusão é em média superior à dos metais, e ainda são mais duros e resistentes ao ataque químico [51, 54].

Muitos cerâmicos apresentam características cristalinas, sendo que essas redes são geralmente mais complexas que a dos metais. Os cerâmicos mais resistentes e estáveis, geralmente, possuem uma rede estrutural tridimensional, com ligações igualmente fortes nas três direções. A complexidade das estruturas dos cerâmicos é responsável pela baixa cinética das reações cerâmicas [51].

Em grande parte dos casos os materiais cerâmicos são altamente resistentes ao cisalhamento, ou seja, não são dúcteis. Isso leva à alta dureza, alta resistência à compressão, sensibilidade ao entalhe e baixa resistência à fratura [51, 54].

A dureza das fases cerâmicas pode ser explicada pelo fato de não apresentarem deformação plástica. Assim possuem muitas aplicações como instrumentos de corte e trituração. Algumas exceções ocorrem devido à estrutura da fase, em que camadas extremamente duras podem se ligar por ligações fracas. A baixa resistência à tração é devido à resistência ao cisalhamento na extremidade das trincas que leva ao colapso do material [54].

Praticamente todo processamento de cerâmicos passa por uma etapa em que o material se encontra na forma de material particulado. As partículas podem apresentar-se dispersas, na forma de aglomerados ou agregados, como mostrado na **FIGURA 17**. Normalmente, materiais particulados que encontram-se agregados dificilmente produzem suspensões estáveis, pela baixa dispersabilidade dos mesmos [31].

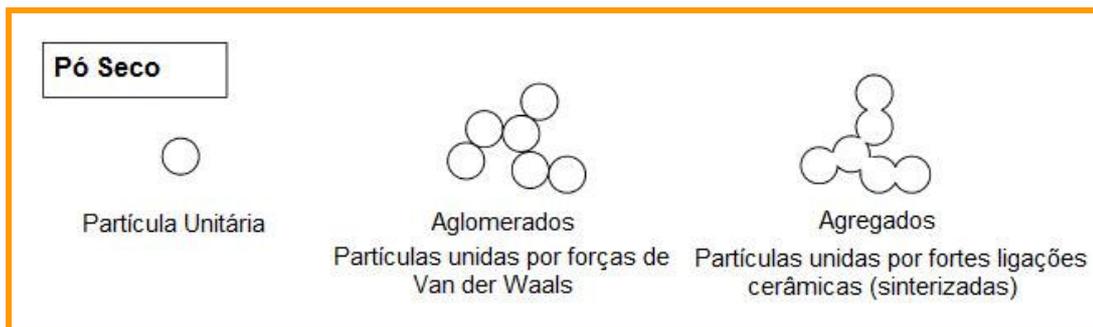


FIGURA 17: Possíveis Estados das Partículas dos Pó Cerâmicos [31].

3.2.1 Materiais Refratários

Os materiais refratários correspondem a uma classe dos cerâmicos que possuem resistência em altas temperaturas. Logo, são utilizados nos processos siderúrgicos para revestimento de alto-fornos, na confecção dos canais de corrida para metais, nos fornos da indústria de vidro e cimento, etc. [1-4]. A **FIGURA 18** apresenta imagens de produtos refratários e processos siderúrgicos em que são aplicados.

As principais propriedades dos refratários são: elevado ponto de fusão, resistência à corrosão química em meios agressivos, resistência mecânica e estabilidade estrutural em temperaturas elevadas. Além disso, esses materiais minimizam as perdas térmicas nos sistemas onde são utilizados [1-4,9].



FIGURA 18: Imagens de Produtos Refratários e Aplicação em Processos Siderúrgicos [55,56].

Constituem a classe dos refratários principalmente os óxidos (ex.: óxidos de magnésio, cálcio, berílio, alumínio, silício, titânio, zircônio, cromo e molibdênio) e misturas de óxidos, além de carbono, nitretos, boretos, etc. [9]. Esses materiais são obtidos a partir de minerais, ocorrendo na natureza principalmente sob a forma de carbonatos e hidróxidos [2,3]. A **FIGURA 19** apresenta o diagrama dos principais sistemas (óxidos/carbetos/boretos) utilizados como refratários.

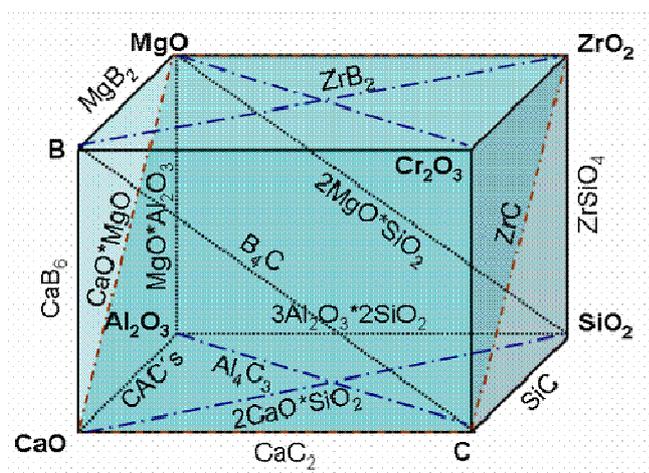


FIGURA 19: Principais Sistemas Óxidos / Carbetos / Boretos Utilizados como Materiais Refratários [9].

A qualidade dos produtos refratários é determinada através da análise química, densidade real e aparente, porosidade, propriedades térmicas (dilatação, calor específico, condutibilidade) e mecânicas (resistência à compressão a frio e a quente, resistência à tração e flexão a temperaturas elevadas, resistência ao choque térmico, e resistência ao ataque químico) [2,3].

A densidade dos materiais refratários é uma propriedade importante, pois dela dependem a condutividade térmica e a resistência mecânica, entre outros. A porosidade também influi diretamente no comportamento do material. Refratários de baixa porosidade apresentam maior resistência à corrosão, maior resistência à penetração (por gases, escórias e metal líquido) e maior resistência à erosão. Refratários de elevada porosidade possuem menor condutividade térmica. [9]

Os ensaios para determinação da resistência mecânica dos refratários são normalmente ensaios estáticos de torção, compressão e flexão. Esses materiais apresentam alta resistência à compressão, e esse parâmetro é um indicativo da qualidade do processamento e dos constituintes da peça. Já a resistência à flexão é um parâmetro específico para determinadas aplicações dos refratários, em que o material está sujeito a esforços mais complexos. A resistência à abrasão e à erosão são bastante requeridas, principalmente se o material é colocado em contato com fluxo de particulados (abrasão) ou fluidos em movimento (erosão). A determinação é feita avaliando-se a perda de massa do material ao ser exposto ao jateamento de material particulado [9].

A resistência mecânica em alta temperatura é medida a partir da avaliação da deformação do material sob carga constante, em função do tempo, em temperatura elevada. A formação de fase líquida é responsável pelo escoamento plástico e deformação do material. [9]

Nos refratários contendo carbono, um parâmetro muito importante é a resistência à oxidação. O carbono tem um papel importante na resistência ao choque térmico do refratário, sendo responsável pelo aumento da condutividade do material, além de modificar a tensão superficial entre a peça refratária e o metal líquido, minimizando a corrosão química [9]. A baixa resistência à oxidação leva a uma perda rápida do carbono presente no material.

Os produtos refratários podem diferir quanto à composição química, densidade, fase termodinâmica majoritária, modo de aplicação, temperatura máxima de serviço, sistema ligante, sistema de aplicação, teor de cimento (%CaO), natureza da matéria-prima, etc. [9].

A **TABELA 2** apresenta a classificação geral dos produtos refratários. Em relação ao processamento do produto, os refratários podem ser divididos em formados e não-formados. Os refratários formados, ou conformados, já são produzidos com a forma final de utilização,

como tijolos, placas, válvulas, etc. Já os não-formados (não moldados) adquirem a forma final durante a utilização do produto, como os concretos refratários, ou são usados na produção de pré-moldados [9].

TABELA 2: Classificações dos Materiais Refratários [9].

	Sistemas	
Quanto à presença de argila	Argilosos	Sílico-aluminosos, etc.
	Não-argilosos	Magnésia-carbono, cromo-magnesianos, sílica etc.
Quanto ao tipo de matéria-prima	Naturais	Bauxito, grafita, cianita, andalusita, silimanita, dolomita, magnesita etc.
	Sintéticas	Magnésia eletrofundida, mulita fundida, sílica, carbeto de silício etc.
Quanto à composição química majoritária	Aluminosos	Alumina, alta-alumina
	Sílico-aluminosos	Mulita, alumina-mulita etc.
	Cromo-magnesianos	Magnésia-crômica
	Alumina-carbono	Alumina-carbono
	Magnésia-carbono	Magnésia-carbono
	Dolomíticos	Doloma (cálcia+magnésia)
Quanto à acidez/basicidade	Ácidos	Sílica
	Básicos	Magnésia-carbono, dolomita queimados (doloma), magnésia
	Neutros	Cromia
Quanto ao tipo de processamento/aplicação	Conformados	Tijolos, tijolos isolantes, válvulas, luvas
	Não-conformados	Concretos, argamassas, massas de projeção, massas de socagem
	Pré-moldados	Snorkels, lanças de injeção de gases/particulados
Quanto à densidade	Densos	Tijolos, luvas, válvulas etc.
	Não densos	Tijolos isolantes, fibras cerâmicas
Quanto ao tipo de reação química em serviço	In situ	Tijolos e concretos contendo antioxidantes, espinelizáveis etc.
	Ex-situ	Tijolos queimados
Quanto ao tipo de ligação química	Liga direta	MgO-Cr ₂ O ₃
	Religados	MgO-Cr ₂ O ₃
	Ligação via ácido fosfórico	Concretos
	Ligação via cromato	Argamassas
	Ligação via argila	Diversos
Quanto ao tipo de fonte de carbono	Ligados a piche	Dolomíticos, magnésia-carbono
	Ligados a resina	Magnésia-carbono, alumina-magnésia-carbono, alumina-carbeto de silício-carbono etc.
Quanto ao tipo de piche	Piche líquido	Dolomíticos, magnésia-carbono etc.
	Piche sólido	Magnésia-carbono, alumina-magnésia-carbono, alumina-carbeto de silício-carbono etc.
Quanto ao tipo de impregnação	Impregnados com piche	Magnésia-carbono, placas de alumina carbono etc.
	Não impregnados	Magnésia-carbono, alumina-carbono, alumina-carbeto de silício-carbono etc.
Quanto ao tipo de aplicação em serviço	Projetado	Diversos
	Vibrado	Diversos
	Vertido (alto escoante)	Diversos
	Pré-moldados	Diversos, incluindo concretos, tijolos e isolantes

3.2.2 Concretos Refratários

Os concretos refratários são na verdade suspensões cerâmicas com alto teor de sólidos. São constituídos por uma faixa granulométrica conhecida por matriz, que engloba partículas menores que 100 μm , e uma fração grosseira (agregados), além de um agente ligante e aditivos químicos. [44] Como as partículas finas têm grande tendência à aglomeração, o estado de dispersão da matriz do concreto tem grande influência sobre as características reológicas do mesmo. [57] Quanto a esse comportamento os concretos podem ser classificados em auto-escoantes, bombeáveis, “shot-creting” etc. [44]

Os concretos refratários são aplicados principalmente na produção de peças moldadas que são colocadas no forno sem queimar; na formação de parede socada “in loco”; na reparação de parede desgastada e na confecção de paredes de fornos em regiões onde não há contato com metal e escória líquida. Em comparação com os materiais formados, as massas refratárias possuem granulometria mais fina. Os concretos isolantes, usados nos revestimentos externos de paredes de refratários, contêm materiais bastante porosos que lhes conferem baixa condutividade. [2].

Os agentes de pega a frio dos concretos são normalmente óxidos que se reidratam levando ao desenvolvimento de resistência mecânica do material. Os mais comuns são os cimentos de alta alumina ou cimentos de aluminato de cálcio, CAC. Quando o cimento entra em contato com o meio aquoso, ocorre dissolução dos íons, nucleação e precipitação dos hidratos. Na etapa final as fases hidratadas tendem a formar ligações bastante fortes entre as partículas vizinhas promovendo a pega do concreto. [58,59] As principais fases constituintes dos cimentos aluminosos são $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (40-70%); $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (<25%) e $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\leq 3\%$). A fase $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ é a mais refratária e a que apresenta o maior tempo para completa hidratação.

Além dos aluminatos de cálcio, sílica coloidal e aluminas hidratáveis (fase rho) têm sido estudadas como ligantes para concreto, já que o óxido de cálcio leva à deterioração das propriedades mecânicas a temperaturas elevadas em sistemas contendo sílica. [58,59]

Os concretos são manufaturados secos; a mistura à água é feita antes da aplicação do produto e a pega ocorre à temperatura ambiente. Normalmente a quantidade de água necessária corresponde a 5% em massa. A utilização de uma quantidade maior que a necessária leva ao enfraquecimento do material final. [4]

Devido à grande importância dessa classe dentre os materiais refratários, os concretos são alvo constante de estudos que visam o aprimoramento das suas propriedades. Muitos avanços tem sido alcançados, principalmente em relação ao sistema ligante. [4,13]

3.2.3 Alumina (Al_2O_3)

Os materiais aluminosos e silico-aluminosos são muito comuns entre os refratários. A composição desses materiais é bastante variada, chegando até refratários de alta alumina. Além disso, outros produtos refratários são constantemente produzidos com certo teor de alumina, devido às suas excelentes propriedades [3]. A importância da alumina dentre os refratários torna interessante um estudo aprofundado das características desse material.

3.2.3.1 Propriedades, Fases, Aplicações

Alumina, ou óxido de alumínio, ocorre de forma abundante na natureza, principalmente na forma de hidróxidos, principais constituintes das bauxitas e lateritas¹ [60]. Seu excelente comportamento mecânico, inércia química, refratariedade e a grande disponibilidade de jazidas, fazem com que a alumina seja um dos materiais cerâmicos mais usados. Algumas das aplicações da alumina são em isolamentos elétricos, abrasivos, ferramentas de corte, instrumentos resistentes ao uso, cimentos, refratários, vidros, recobrimentos, etc. [61].

A alumina pode ser obtida a partir do hidróxido de alumínio, que pode apresentar-se nas seguintes formas cristalinas, que diferem basicamente na seqüência de empacotamento das camadas de íons hidroxilas: gibsite ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), baierita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$), nordstrandita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e doyleita ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Além disso também pode ser obtida dos óxido-hidróxidos, que compreendem: boemita ($\gamma\text{-AlOOH}$) e diásporo ($\alpha\text{-AlOOH}$). Os hidróxidos e óxido-hidróxidos podem também apresentar formas amorfas e gelatinosas [62].

O óxido de alumínio pode apresentar-se em diferentes formas cristalográficas. A fase mais estável é chamada α -alumina, e geralmente obtida por volta de 1200 °C. A alumina pode passar por diferentes fases durante o aquecimento até atingir a fase α , sendo que o caminho depende do tipo e da granulometria dos precursores. As fases intermediárias anteriores à alumina alfa são denominadas aluminas de transição [63]. A **FIGURA 20** apresenta um esquema da transformação polimórfica da alumina em função da temperatura [60].

A **TABELA 3** apresenta as principais propriedades dos diversos polimorfos de alumina. A α -alumina também ocorre na natureza, sendo denominada coríndon. Essa fase cristalina apresenta cristais romboédricos com densidade 4,05 g/cm³. Os átomos de oxigênio no cristal formam um empacotamento hexagonal em cujas vacâncias o átomo de alumínio se instala [64].

¹ Laterita: Composta por Hidróxidos de Alumínio (gibsite, boemita), aluminossilicatos, sílica, dióxido de titânio, óxido/hidróxidos de ferro, impurezas.

Bauxita: Laterita rica em gibsite e outros óxido-hidróxidos.

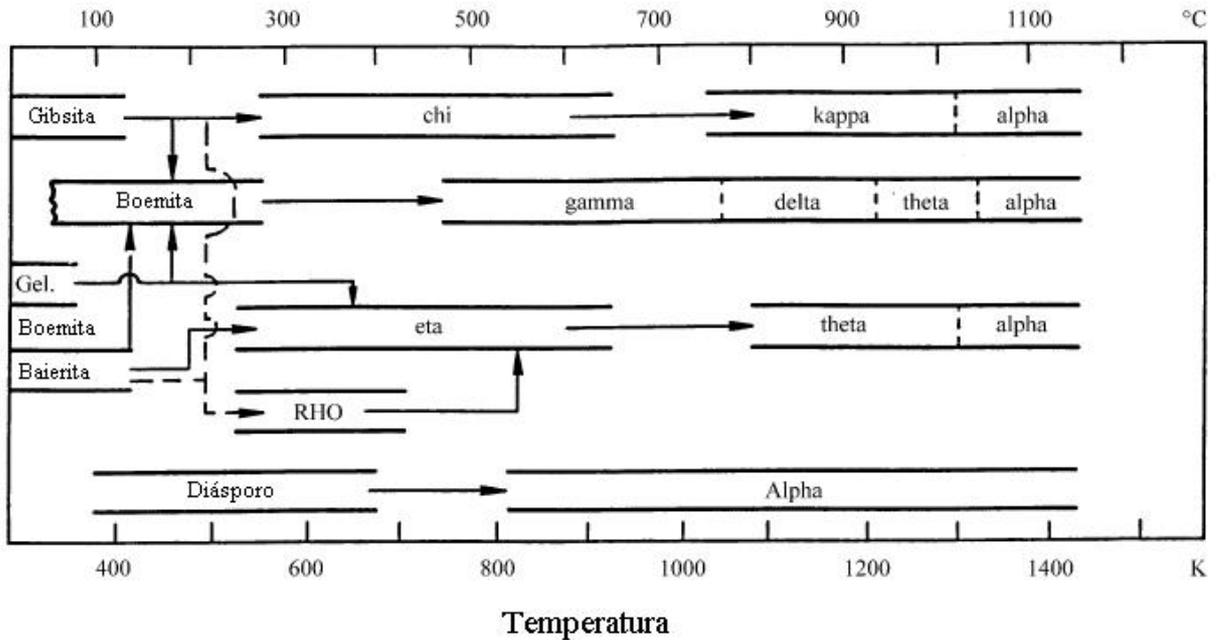


FIGURA 20: Sequências de Transição de Fase da Alumina [60].

TABELA 3: Características das Diferentes Fases da Alumina [62].

Tipo de Alumina	Arranjo Cristalino dos Átomos de Oxigênio	Características
Rho	Amorfa (Baixa Cristalinidade)	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Muito reativa ➤ Alta área superficial ➤ Alto grau de desordem no arranjo espacial dos átomos
Chi	Hexagonal Compacto	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Elevado grau de hidroxilação ➤ Grande semelhança com a gibbsita
Kappa	Hexagonal Compacto	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Baixo teor de hidroxilas residuais ➤ Rede aniônica mais ordenada que a fase Chi
Eta	Cúbico de Face Centrada	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Estrutura do espinélio com interstícios tetraédricos e octaédricos parcialmente preenchidos
Gama	Cúbico de Face Centrada	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Estrutura do espinélio com rede deformada tetragonalmente ➤ Vacâncias somente em sítios tetraédricos
Delta	Cúbico de Face Centrada	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Deriva do aumento da ordem cristalográfica da γ-alumina
Theta	Cúbico de Face Centrada	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Deriva da γ-alumina pela reordenação dos cátions alumínio
Alfa	Hexagonal Compacto	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Única forma termodinamicamente estável ➤ Produto final da desidroxilação dos hidróxidos de alumínio

As β -aluminas possuem cristais lamelares, o que lhes conferem alta condutividade iônica. Na verdade as aluminas betas não correspondem a uma fase cristalina da alumina, mas sim a aluminatos ricos em sódio e receberam essa denominação equivocadamente [62].

A seqüência de transformação de fase da alumina pode sofrer variações em relação à fase obtida e à temperatura de aparecimento dessa fase. Modificadores de rotas são parâmetros que podem ser usados para levar a essas variações. Dentre eles: utilização de vapor de água durante a calcinação, adição de partículas com características similares à fase desejada (sementes), mudança na taxa de aquecimento, adição de agentes mineralizantes (i.e. AlF_3 , NH_4F , ZnF_2 , H_2BO_3 , entre outros) [62, 65-67].

A síntese controlada de aluminas pode levar à produção de materiais com tamanho e forma das partículas específicos, de acordo com o requerido para determinada aplicação. Podem ser obtidos materiais com elevadas áreas superficiais, variando desde materiais altamente porosos, até materiais não porosos.

3.2.3.2 Dispersão de Alumina

Diversos cientistas atualmente têm pesquisado procedimentos para a obtenção de dispersões estáveis de nanopartículas de alumina, devido ao grande interesse industrial envolvido, já que as dispersões são a melhor forma de manipular em grande escala esses materiais. Além disso, muitas propriedades dos materiais nano e submicrométricos só são evidentes quando esses se encontram dispersos, e não na forma de aglomerados [17-38]. A escolha do melhor surfactante e meio dispersivo é feita com base nas necessidades e restrições do processo. Normalmente, para a indústria cerâmica, as exigências são suspensões com alta concentração de sólidos e baixa viscosidade [18, 24].

Em muitos casos apenas a repulsão eletrostática não é suficiente para promover a dispersão, sendo indispensável a utilização de polieletrólitos. Em dispersões de óxidos estabilizadas eletrostaticamente, ocorrem problemas relacionados ao envelhecimento, devido à solubilidade das partículas, que afeta o pH do sistema. Assim, o comportamento reológico da suspensão é modificado. Além disso, se mais de uma fase sólida está presente, é muito difícil encontrar um valor de pH no qual todas as partículas estão carregadas com mesma carga o suficiente para evitar aglomeração. A partir da experiência do meio industrial, sabe-se que problemas de envelhecimento, alta viscosidade e processamento de sistemas multifásicos podem ser reduzidos utilizando-se polieletrólitos como dispersantes [18,39].

A **TABELA 4** apresenta algumas rotas adotadas com sucesso no meio laboratorial com obtenção de dispersões estáveis de alumina. É citado na literatura a obtenção de suspensões com diferentes cargas de sólidos, sendo atingida a carga de até 80% v/v. Os

surfactantes aniônicos são os mais utilizados, tanto os de cadeia longa (dispersão eletroestérica) quanto os de cadeia curta (dispersão eletrostática) [17-38].

TABELA 4: Exemplos de Surfactantes para Dispersão de Alumina.

Tipo de alumina	Surfactante Utilizado [Referência]
α -Al ₂ O ₃	Polimetacrilato de Sódio – {(CH ₃)(CH ₂)C(COO ⁻ Na ⁺)}- [18]
	Polimetacrilato de Amônio – {(CH ₃)(CH ₂)C(COO ⁻ NH ₄ ⁺)}- [25]
	Poliacrilato de Amônio – {(H)(CH ₂)C(COO ⁻ NH ₄ ⁺)}- [26]
	Citrato de Amônio [C ₆ H ₁₄ N ₂ O ₇]
	Albumina
	2-Octanol {CH ₃ (CH ₂) ₅ CH(OH)CH ₃ } - [19]
	Policarboxilato de Amônio – {C ₅ H ₁₃ O ₂ N}- [22]
	Lignossulfonato – {CH ₃ CH ₂ (HCOO ⁻ Na ⁺)CH ₂ CH ₂ CH(CH ₂ SO ₃)CH ₂ CH ₃ }- [26]
δ e γ -Al ₂ O ₃	Ácido Poliacrílico – {(H)(CH ₂)C(COO ⁻ H ⁺)}- [27]
	Ácido Polimetacrílico – {(CH ₃)(CH ₂)C(COO ⁻ H ⁺)}- [27]
	Pyrogallol* {C ₆ H ₆ O ₃ }+Polietilenoglicol {C ₂ H ₄ (OH) ₂ } [24]
	Polimetacrilato {(CH ₃)(CH ₂)C(COO ⁻)}-Polietilenoglicol {[C ₂ H ₄ (OH) ₂] _n } [24]

*1,2,3 Benzenotriol

3.3 Nanomateriais e Refratários

A qualidade de um refratário é um parâmetro muito importante, pois o fim da vida útil implica não somente em gastos com novos produtos, mas a parada de linhas de produção para troca do material. Logo, materiais resistentes ao uso são bastante atrativos [4].

A utilização de nanopartículas na estrutura dos refratários leva à diminuição da temperatura de sinterização requerida (alto ganho energético), diminuição da porosidade final e alta densidade final, o que tem grande impacto sobre a resistência do produto, levando ao aumento da vida útil. [12]

Os ganhos energéticos durante a produção dos refratários utilizando-se nanomateriais são bastante expressivos; como as nanopartículas intensificam o processo de sinterização, é possível chegar a uma redução de até 400 °C na temperatura de queima. [12]

Os materiais com tamanho reduzido de partícula (submicrométricos) já são largamente utilizados na indústria de refratários. A resistência à corrosão dos concretos refratários, por exemplo, foi consideravelmente aumentada com a substituição do aluminato de cálcio por sílica coloidal e alumina coloidal. Os materiais coloidais, principalmente na escala nanométrica, possuem área superficial muito elevada, o que faz com que sejam bastante reativos. [4,13]

Diversos estudos têm sido feitos englobando nanomateriais na composição dos produtos refratários [5-8,14,15]. Inclusive, alguns desses estudos mostram ganhos consideráveis em

tempo de vida útil dos materiais. A utilização de filmes de nanopartículas na superfície dos refratários para carro torpedo, por exemplo, leva ao aumento considerável da vida útil dos materiais [5,6].

Como em todos os processos de utilização de materiais nanoparticulados, também para aplicação em refratários é necessária a etapa de dispersão das partículas de forma a garantir a homogeneidade no produto final. Os parâmetros de dispersão aquosa são importantes na aplicação em concretos e a dispersão em resinas para aplicação em refratários formados.

3.4 Risco à saúde e segurança relacionados ao manuseio de materiais particulados (micro, submicro e nanopartículas)

Os nanomateriais possuem algumas propriedades diferentes do material 'bulk', e essa característica apresenta um ponto negativo: uma possível interação prejudicial desses nanomateriais com sistemas biológicos e com o meio ambiente. Logo, é necessário um estudo aprofundado sobre a interação desses materiais com esses sistemas antes da utilização dos mesmos em larga escala. Existem muitos estudos na área biológica que sugerem efeitos negativos dos nanomateriais [68-78]. Essas partículas provavelmente afetam o comportamento biológico de sistemas a nível celular e subcelular. Algumas partículas podem cair na corrente sanguínea, se depositar nos órgãos e penetrar em membranas celulares. Possivelmente essas partículas se alojam nas mitocôndrias, levando à destruição das células [69, 70].

A inalação de partículas ultrafinas pode causar inflamação pulmonar. Essas partículas, dispersas em meio gasoso, podem se comportar como um gás, dependendo do diâmetro das partículas, tendo o mesmo efeito de partículas de poluentes. Alguns estudos realizados com exposição de animais à partículas de TiO_2 , por exemplo, mostram que a resposta do organismo à presença dessas partículas é de como se estivesse presente um agente tóxico. Esse estudo foi feito usando partículas micrométricas e nanométricas, e para uma mesma massa de ambas, o efeito das nanopartículas foi mais agressivo. Porém os resultados usando mesmos valores de área superficial, logo menor quantidade de nanopartículas, mostraram resultados parecidos, o que sugere que a área superficial é o pivô do comportamento tóxico desses materiais [69]. Isso era esperado, pois com a diminuição de tamanho a reatividade aumenta, já que existem mais moléculas na superfície por unidade de massa.

Uma forma de explicar como propriedades de superfície podem levar à toxicidade, é a interação de sítios ativos (doadores ou receptores de elétrons) da superfície do material com

o O_2 . Dependendo da interação, pode haver formação do radical superóxido O_2^- , que pode gerar outros radicais [69].

No caso de nanopartículas de alumina, não existem estudos concretos que confirmem a toxicidade do material. Especula-se, entretanto, possíveis danos que possam ser causados pelo contato. Em plantas, por exemplo, sabe-se que a presença de íons de alumínio pode levar à inibição do crescimento das raízes. Nesse caso, partículas com alta área superficial em condições ácidas podem ceder esses íons para o meio, causando um efeito tóxico para as plantas [71].

Logo, deve-se tomar cuidado na manipulação de nanomateriais, principalmente em larga escala. Equipamentos adequados de segurança individual, além de filtros na saída dos processadores, devem ser usados visando evitar o contato direto com essas substâncias.

4 METODOLOGIA

A metodologia foi desenvolvida visando monitorar os efeitos das diversas variáveis nas propriedades das dispersões de óxido de alumínio. As variáveis de estudo foram:

- Tipo de alumina utilizada
- Meio Líquido (Aquoso/Polimérico)
- Tipo de dispersante
- Carga de sólidos na dispersão
- Quantidade de dispersante
- Tempo e Potência de Mistura
- pH/Temperatura
- Concentração iônica

Os parâmetros analisados para cada suspensão foram:

- Viscosidade
- Potencial zeta
- Dinâmica de adsorção do surfactante
- Grau de sedimentação
- Tamanho de partícula/aglomerado em suspensão
- Estabilidade das suspensões

A **TABELA 5** apresenta os materiais e equipamentos usados nos experimentos.

TABELA 5: Materiais e Equipamentos Utilizados no Estudo.

<i>Materiais / Fornecedores</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Alumina CT-3000 SG / Almatís • Alumina CL-370 C / Almatís • Hidróxido de Alumínio / Nanum • Alumina SM300 / Obtida a partir da Calcinação do Hidróxido de Alumínio - Nanum • Alumina MH / Material Cominuído na Empresa MHNano • Dispersantes: <ul style="list-style-type: none"> ○ Ácido Poliacrílico (Sal de Sódio) / Fluka ○ Darvan-CN (Solução Aquosa de Polimetacrilato de Amônio 25% p/p) / R. T. Vanderbilt, Inc. ○ Citrato de Potássio Tribásico / Química Moderna ○ Ácido Cítrico / Fornecedor Industrial ○ Melpers (Dispersante Comercial - Polímero com grupos carboxilatos) / BASF ○ Castament FS-60 (Dispersante Comercial – Policarboxil éter) / BASF • Correção pH: <ul style="list-style-type: none"> ○ Ácido Nítrico (HNO₃) / Ecibra ○ Hidróxido de Amônio (NH₄OH) / Quimex • Correção Força Iônica: <ul style="list-style-type: none"> ○ Cloreto de Potássio (KCl) / Merck
<i>Equipamentos / Modelo – CPqD-Magnesita</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Misturador Ultrasônico (750 W) / VC750 – Sonics • Misturador Mecânico de Alta Taxa de Cisalhamento / Ultra Turrax T25 - IKA • Medidor de Potencial Zeta e Tamanho de Partícula / Nano ZS - Malvern • Viscosímetro / SV-10 - A&D Company • Balança / SG-402 - Fisher Scientifics • Balança / H15 - Mettler • Medidor de pH / HI 221 - Hanna Instruments • Moinho de Bolas / VMP.2 – Máquinas Renard, Cilindro / NGK.

O fluxograma apresentado na **FIGURA 21** descreve a rota adotada no estudo. Todas as suspensões foram preparadas com 20% em peso de sólidos, exceto para os testes de estudo da influência dessa variável, e a quantidade de dispersante calculado em peso em base seca (massa de dispersante/massa de alumina).

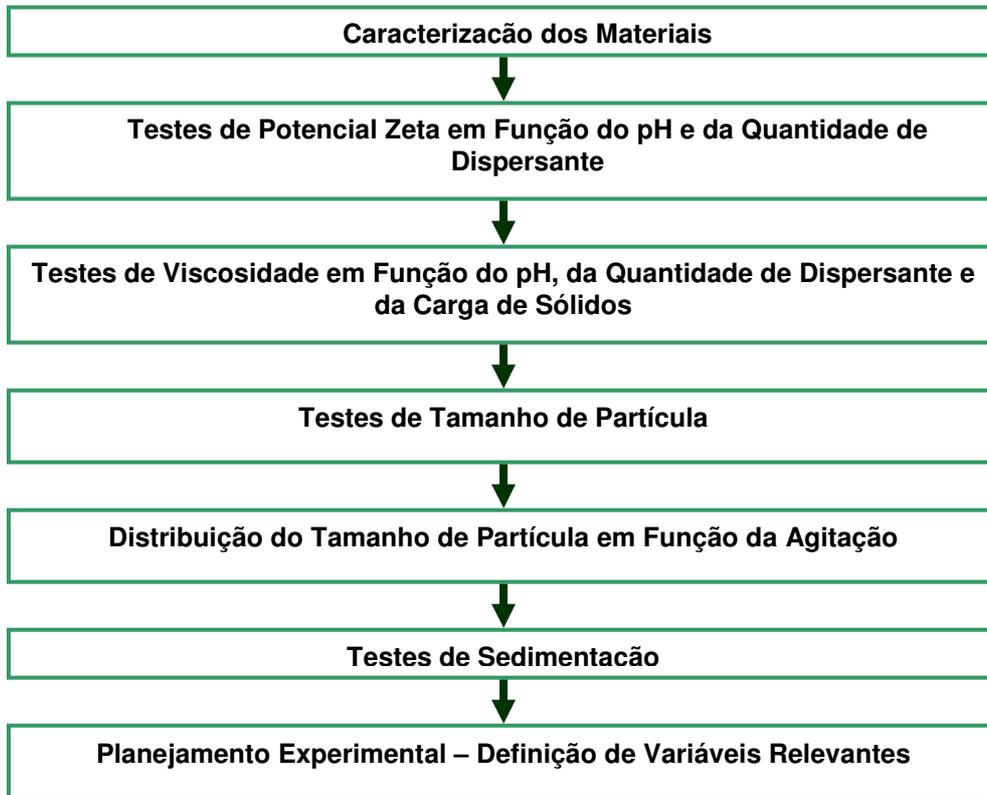


FIGURA 21: Fluxograma da Rota Experimental Adotada.

As aluminas alvos de estudo foram: CT3000-SG, CL370-C e SM300. Com a alumina MH foram feitos somente alguns testes devido à quantidade de material disponível.

4.1 Caracterização dos Materiais

As técnicas seguintes foram adotadas para caracterização das aluminas utilizadas no estudo:

- **Análise Química / Fluorescência de raios X**

A análise química foi realizada no equipamento Magix PRO / Philips / CPqD-Magnesita SA.

- **Análise Granulométrica**

A análise granulométrica convencional foi feita utilizando-se o granulômetro Mastersizer/ Malvern Instruments / CPqD-Magnesita SA, e o medidor de tamanho de partículas Zetasizer Nano ZS / Malvern Instruments / CPqD-Magnesita SA. Foi utilizado ultrassom durante as análises no granulômetro Mastersizer e quantidade padrão de pirofosfato de sódio para

desfazer os aglomerados. Nas análises feitas por espalhamento dinâmico de luz (Zetasizer Nano ZS) foi utilizada uma suspensão contendo 1,0 mg de amostra / g de água deionizada, previamente dispersa em misturador ultrasônico a 25 % de potência.

- **Adsorção Gasosa**

As isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas do equipamento Autosorb Nova. 1200 / Quantachrome / Departamento de Química-UFMG. A amostra foi desgaseificada a 200 °C durante 2 horas e a análise foi realizada a baixa temperatura, mantida com banho em nitrogênio líquido.

- **Difração de Raios X**

Os difratogramas de raios X foram obtidos no equipamento X'PERT PRO / Panalytical / CPqD-Magnesita SA. Foi utilizado o método do pó. O equipamento trabalha com a linha $K\alpha$ do Cu, e foi utilizada a velocidade de varredura 0,127 2 θ /s.

- **Espectroscopia no Infravermelho**

As análises de infravermelho foram realizadas no equipamento FTIR Spectrum GX / Perkin Elmer / Departamento de Química-UFMG. Foram confeccionadas pastilhas de KBr contendo pequenas quantidades de material.

- **Picnometria**

A densidade real das amostras foi obtida por Picnometria a Hélio. A determinação foi feita no equipamento Stereopycnometer / Quantachrome / CPqD-Magnesita SA.

- **Perda ao fogo / Grau de Umidade**

A perda ao fogo e a umidade do material foram determinadas no equipamento TGA 60A / LEGO / CPqD-Magnesita SA. Para análise de umidade, a amostra foi aquecida à taxa de 16 °C/min de 25 a 108 °C. Para análise de perda ao fogo a amostra foi aquecida à taxa de 40 °C/min de 108 a 1000 °C.

- **Microscopia Eletrônica de Varredura**

Foram obtidas micrografias do hidróxido de alumínio e dos materiais resultantes da queima utilizando-se os microscópios eletrônicos de varredura Field Emission 7500F / JEOL / CPqD-Magnesita SA e Quanta 200 – FEG/ Centro de Microscopia-UFMG. As amostras foram deixadas em um dessecador por 24 h e preparadas em um porta-amostra utilizando-se fita de carbono e recobrimento de carbono.

4.2 Preparo das Suspensões

As suspensões foram preparadas seguindo os procedimentos listados no fluxograma da **FIGURA 22**. Foi utilizado o misturador Sonics / VC750 (750W). Os valores de tempo e amplitude foram monitorados para que não ocorresse aumento de temperatura durante a etapa de dispersão, o que poderia influenciar os resultados de viscosidade.

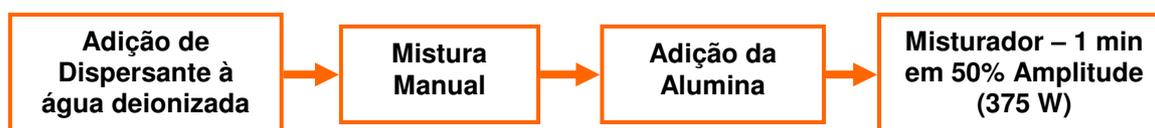


FIGURA 22: Fluxograma do Preparo das Suspensões (Misturador Ultrassônico – 750W Potência Máxima).

4.3 Potencial Zeta e Tamanho de Aglomerado

Para as medidas de potencial zeta e tamanho de partícula foi utilizado o equipamento Zetasizer Nano ZS / Malvern Instruments, que baseia-se na técnica LDV (Laser Doppler Velocimetry) para medidas de potencial zeta e DLS (Dynamic Light Scattering) para medidas de tamanho de partícula. As suspensões foram preparadas contendo 20,0 miligramas de amostra em 20,0 gramas de água, e foram agitadas em um misturador ultrassônico (750 W) por 45 segundos em 25% de amplitude. Para essas suspensões foi utilizado um valor baixo de amplitude de agitação por um tempo menor (comparado à metodologia de preparo descrita acima), para evitar o aquecimento, já que a quantidade de amostra é pequena.

Para as medidas de potencial zeta em função do pH com diferentes quantidades de dispersante, e potencial zeta em função da quantidade de dispersante foi utilizado cloreto de potássio na concentração 0,01 M, como eletrólito suporte, e uma solução diluída do dispersante. Após a mistura em ultrassom, a suspensão foi selada e deixada sob agitação magnética por uma hora, para estabilização dos íons próximos à superfície da partícula. Para as medidas de potencial zeta em função do pH em diferentes concentrações de eletrólito, foi utilizado KCl nas concentrações de 0 a 0,1M, e as medidas foram realizadas logo após a mistura em ultrassom.

4.4 Medidas de Viscosidade

As medidas de viscosidade foram realizadas no viscosímetro / SV-10 - A&D Company, sendo que os dados foram coletados imediatamente após a mistura das suspensões. O volume de amostra necessário para cada medida é de 35,0 mL. A temperatura das amostras foi constantemente monitorada já que é um fator que influi diretamente no comportamento reológico das suspensões.

4.5 Testes de Sedimentação

Os testes de sedimentação foram realizados utilizando-se provetas. Após mistura, as suspensões foram transferidas para estas provetas e a altura dos sedimentos foi monitorada com o tempo. A **FIGURA 23** apresenta um esquema mostrando as zonas que se formam durante o ensaio de sedimentação.

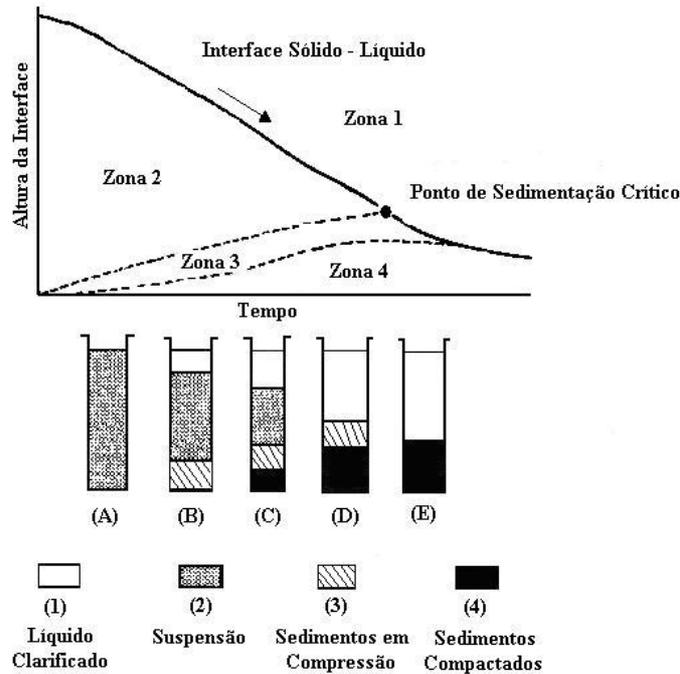


FIGURA 23: Zonas Formadas no Teste de Sedimentação [41].

Em suspensões floculadas, o processo de sedimentação visível corresponde ao decréscimo da zona 2 e aumento da zona 1. É muito difícil identificar as zonas 3 e 4, sendo que ao final são observadas duas regiões: uma de líquido clarificado e uma de sedimentos. Em suspensões dispersas, o que se torna visível é o aparecimento da zona 4, sendo que com o tempo é possível distinguir a zona três e dois. Em muitos casos a zona 1 é dificilmente identificada, já que o líquido acima da região de compressão se mantém turvo, indicando a presença de material particulado em suspensão. A **FIGURA 24** mostra esquematicamente o processo de sedimentação em suspensões floculadas e não floculadas.

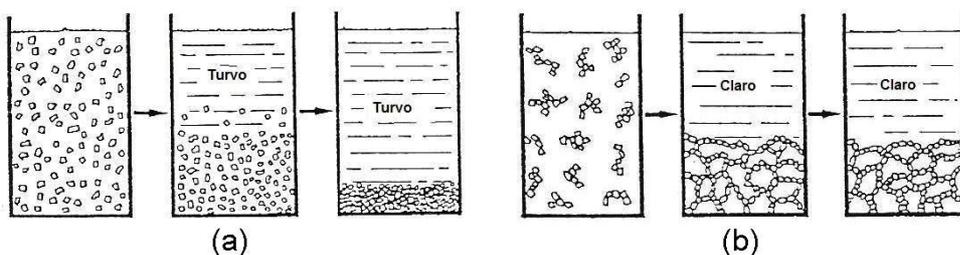


FIGURA 24: Sedimentação em Suspensões (a) Dispersas e (b) Floculadas [41,44].

4.6 Calcinação do Material

Diferentes etapas de queima foram realizadas para estudar a transformação de fase do hidróxido de alumínio precursor de uma das aluminas utilizadas. O objetivo foi a obtenção de alumina alfa em temperaturas mais baixas de forma a evitar a sinterização dos grãos, o que prejudica imensamente a dispersabilidade dos mesmos.

O hidróxido de alumínio foi calcinado a diferentes temperaturas e foram usados como mineralizantes fluoreto de alumínio (VETEC) e vapor d'água. A **TABELA 6** apresenta os ensaios realizados.

TABELA 6: Condições Adotadas nas Etapas de Queima Realizadas.

Calcinação	Temperatura de Queima (°C)	Tempo de Patamar na Temperatura especificada (h)	Mineralizante
1	1050	1	-
2	1050	1	0,1 % p/p AlF ₃
3	1050	1	Vapor D'água
4	1150	1	-
5	1150	1	0,1 % p/p AlF ₃
6	1150	1	Vapor D'água
7	1200	1	-
8	1200	1	0,1 % p/p AlF ₃
9	1200	1	Vapor D'água
10	1200	0	-

Para cada calcinação utilizou-se 100,0 g de material. Para as amostras calcinadas com fluoreto de alumínio, este foi misturado previamente ao hidróxido utilizando-se um moinho de bolas com cerca de 30% de bolas (volume), por uma hora. Para as amostras calcinadas em atmosfera com vapor d'água, este foi injetado constantemente no forno durante a queima de forma a manter o ambiente interno saturado.

Cada produto da queima foi caracterizado por difração de raios X, análise de tamanho de partícula e microscopia eletrônica de varredura.

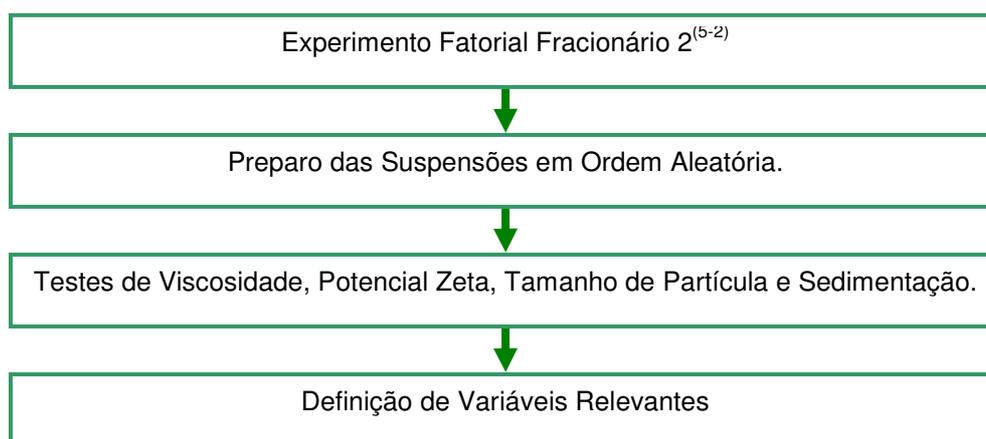
4.7 Planejamento Experimental

Com os parâmetros prévios definidos foram realizados experimentos de acordo com um planejamento fatorial fracionário $2^{(5-2)}$, para uma das aluminas utilizadas. As variáveis de estudo (fatores) foram: o tipo de dispersante (0,2% em peso de alumina), pH, concentração iônica, carga de sólidos e tempo de mistura. A **TABELA 7** apresenta os valores atribuídos para as variáveis nesse planejamento.

TABELA 7: Níveis dos Fatores do Experimento Fatorial Fracionário.

Fator	Nível Inferior (-)	Nível Superior (+)
Dispersante	Ácido Cítrico	Melpers
pH	3	9
Concentração KCl (mol/L)	0,00	0,01
Carga de Sólidos (%p/p)	30,0	70,0
Tempo de ultrassom em 50% de amplitude (min)	1	5

O fluxograma apresentado na **FIGURA 25** descreve a metodologia adotada no estudo.

**FIGURA 25:** Fluxograma da Rota Experimental Adotada.

A **TABELA 8** apresenta a planilha do experimento, gerada no software Statistica, contendo todos os experimentos e a ordem aleatória de realização das medidas.

TABELA 8: Planejamento Fatorial Fracionário $2^{(5-2)}$.

Experimento	Ordem Aleatória	Dispersante	pH	Concentração de KCl (mol/L)	Carga de Sólidos (% p/p)	Tempo Ultrassom (min)
1	2	-	+	+	+	+
2	8	-	-	-	-	-
3	1	+	+	+	-	-
4	5	+	+	-	-	+
5	4	-	-	+	-	+
6	6	-	+	-	+	-
7	3	+	-	+	+	-
8	7	+	-	-	+	+

Análise do Planejamento

A análise do planejamento foi realizada no software Statistica 6.0, onde foram obtidos o Gráfico de Pareto que fornece o efeito de cada variável de trabalho no resultado de uma variável dependente qualquer, além da Tabela de Análise de Variância. No **APÊNDICE B** são apresentados tópicos relevantes da teoria estatística.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos Materiais

A **TABELA 9** apresenta os resultados de análise química para as quatro aluminas testadas, e a **TABELA 10** os resultados de Picnometria, Perda ao fogo e Umidade. O grau de pureza das aluminas é satisfatório (acima de 99%). Os materiais apresentaram baixos valores de perda ao fogo e umidade, o que confirma a elevada pureza. Os valores de densidade dos três materiais são muito próximos. No **ANEXO A** são apresentados os dados de confiabilidade dos equipamentos de fluorescência de raios X e perda ao fogo, através de ensaios realizados com padrões.

TABELA 9: Análise Química das Aluminas CT 3000-SG, CL 370-C, SM300 e MH.

Análise Química (%)	CT-3000 SG	CL-370 C	SM300	MH
SiO ₂	0	0	0,19	0
TiO ₂	0	0	0,01	0
Al ₂ O ₃	99,88	99,97	99,66	99,81
Cr ₂ O ₃	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃	0,01	0,01	0,06	0,05
CaO	0,01	0	0,01	0,06
MgO	0,07	0	0,01	0
Na ₂ O	0,03	0,01	0,05	0,08
K ₂ O	0	0	0,01	0
P ₂ O ₅	0	0	0	0
ZrO ₂	0	0,01	0	0

TABELA 10: Testes de Caracterização das Aluminas CT 3000-SG, CL 370-C, SM300 e MH.

Resultado	Alumina CT3000-SG	Alumina CL370-C	SM300	MH
Densidade Real (g/cm ³) ± 0,002	4,065	3,987	4,180	3,860
Perda ao Fogo (%)	0,55	0,28	0,65	1,30
Umidade (%)	0,20	0,14	-	0,42

Os espectros de infravermelho das aluminas são mostrados na **FIGURA 26**, apresentando bandas características da alumina alfa [79].

A **FIGURA 27** apresenta os difratogramas de raios X obtidos para as aluminas estudadas. Todas são cristalinas, sendo que as aluminas CT3000-SG, SM300 e MH apresentam apenas a fase alfa, enquanto a alumina CL370-C apresenta também traços da fase beta (aluminato), o que é um resultado inusitado já que esse material apresenta o menor teor de sódio dentre os estudados.

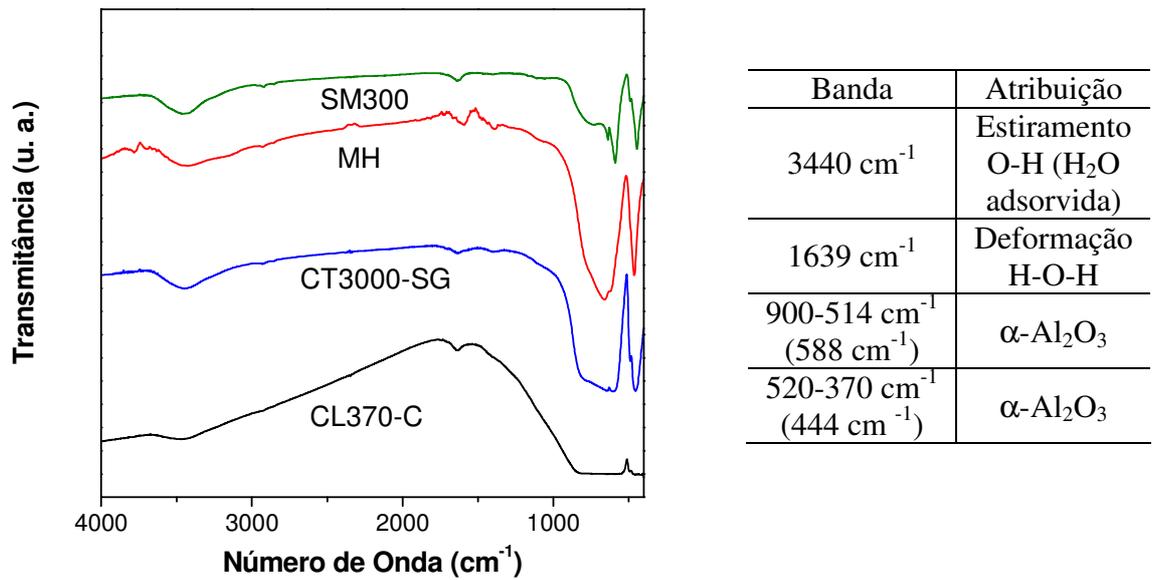


FIGURA 26: Espectros de Infravermelho – Aluminas CT3000-SG, CL370-C e SM300.

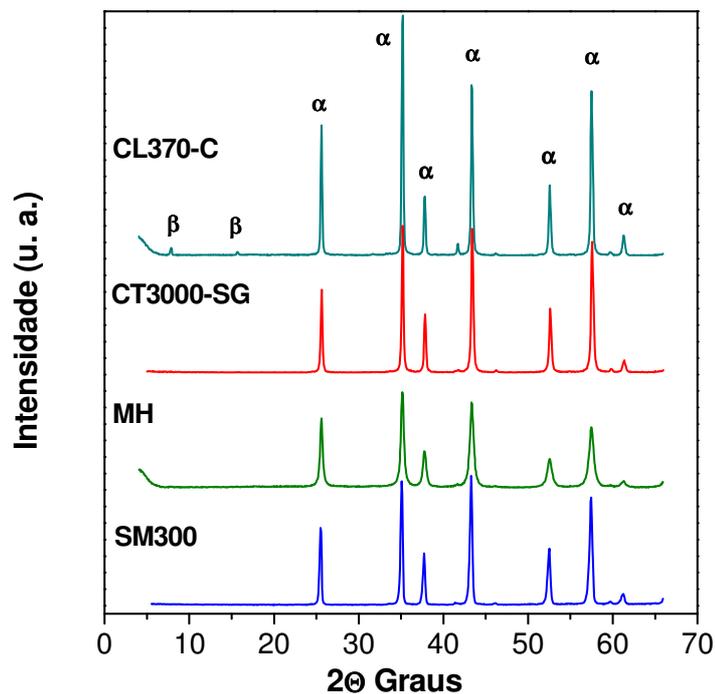


FIGURA 27: Difratogramas de Raios X das Aluminas CL370-C, CT3000-SG, SM300 e MH.
(ICDD 43-1484 (α) / ICDD 21-1096 (β))

Os resultados da distribuição granulométrica discreta e acumulada, obtidas a partir da técnica de espalhamento estático, para as aluminas CT3000-SG, CL370-C e SM300, são

mostrados na **FIGURA 28**. Essa técnica é ideal para materiais com fração acima de 1 μm , contudo foi realizada em todas as amostras para efeito de investigação.

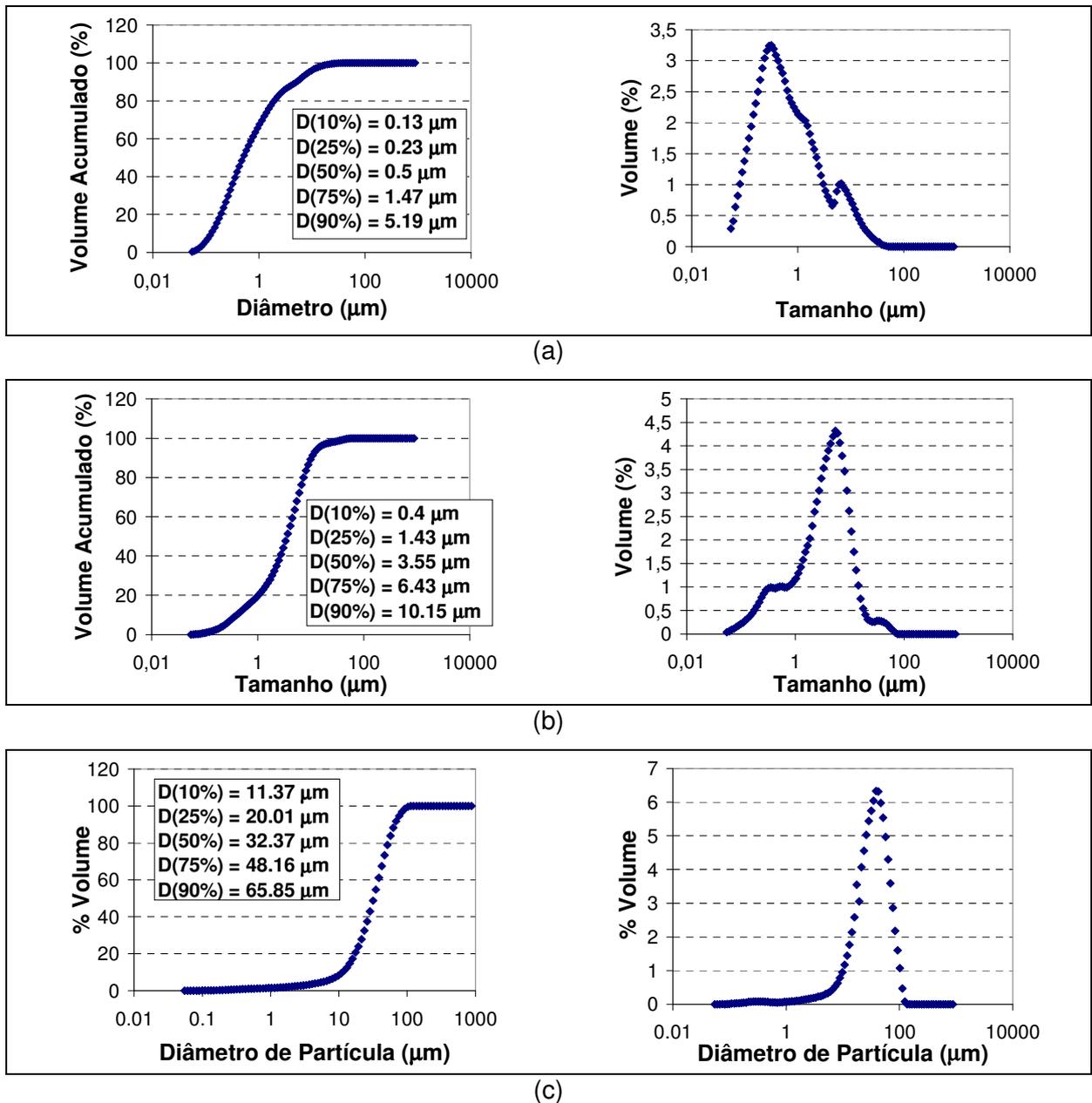


FIGURA 28: Distribuição de Volume em Função do Tamanho de Partícula Discreta e Acumulada – (a) Alumina CT-3000 SG, (b) Alumina CL370-C e (c) Alumina SM300.

A alumina CT3000-SG apresenta D50 igual a 0,5 μm e a curva de distribuição está deslocada para a região de menores tamanhos. Essa alumina apresenta dois picos na curva de distribuição, além de uma base bastante alargada. Porém, não é possível afirmar sobre a polidispersividade do material, pois os tamanhos maiores podem ser devido à presença de aglomerados. Já a alumina CL370-C apresenta D50 igual a 3,55 μm . O material apresenta apenas um pico, porém com base alargada, o que pode mostrar presença de uma ampla

faixa de tamanhos (partículas ou aglomerados). O valor obtido de D50 para a alumina SM300 foi igual a 32,37 μm , bem acima da faixa submicrométrica. Entretanto, os valores obtidos não podem ser tomados como o tamanho de partícula dos materiais sem o suporte de outras técnicas de caracterização, já que esses valores podem estar ligados ao tamanho de aglomerados/agregados, ou mesmo os materiais não se enquadrarem na faixa de aplicação da técnica e o dispersante utilizado não ser ideal.

Foram realizadas análises de distribuição de tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz (DLS), técnica precisa para materiais com tamanho reduzido de partícula (principalmente abaixo de 1 μm). Assim como para o espalhamento estático, o resultado é extremamente dependente do grau de dispersão do material, pois pode corresponder ao tamanho do aglomerado/agregado.

Na **FIGURA 29** são mostradas a distribuição de tamanho de partícula para as aluminas estudadas dispersas em misturador ultrassônico a 25% de amplitude (100% Amplitude = Potência 750W), em diferentes intervalos de tempo de agitação, sem auxílio de dispersante.

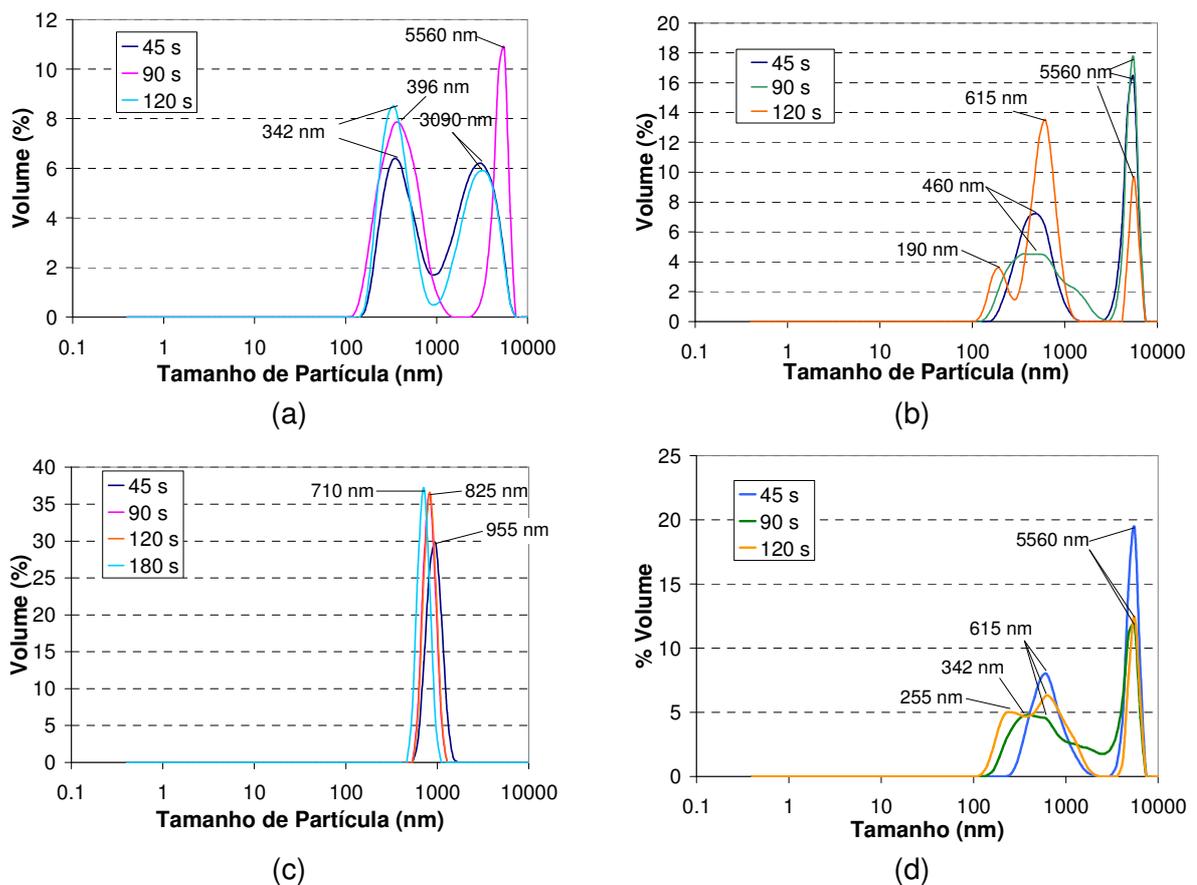


FIGURA 29: Distribuição de Tamanho de Partícula em Diferentes Intervalos de Agitação para a Amplitude 25%, Sem Dispersante: Aluminas (a) CT3000-SG, (b) CL370-C, (c) SM300 e (d) MH.

A **FIGURA 30** apresenta as variações de acordo com a amplitude de agitação para o tempo fixo de 60 segundos.

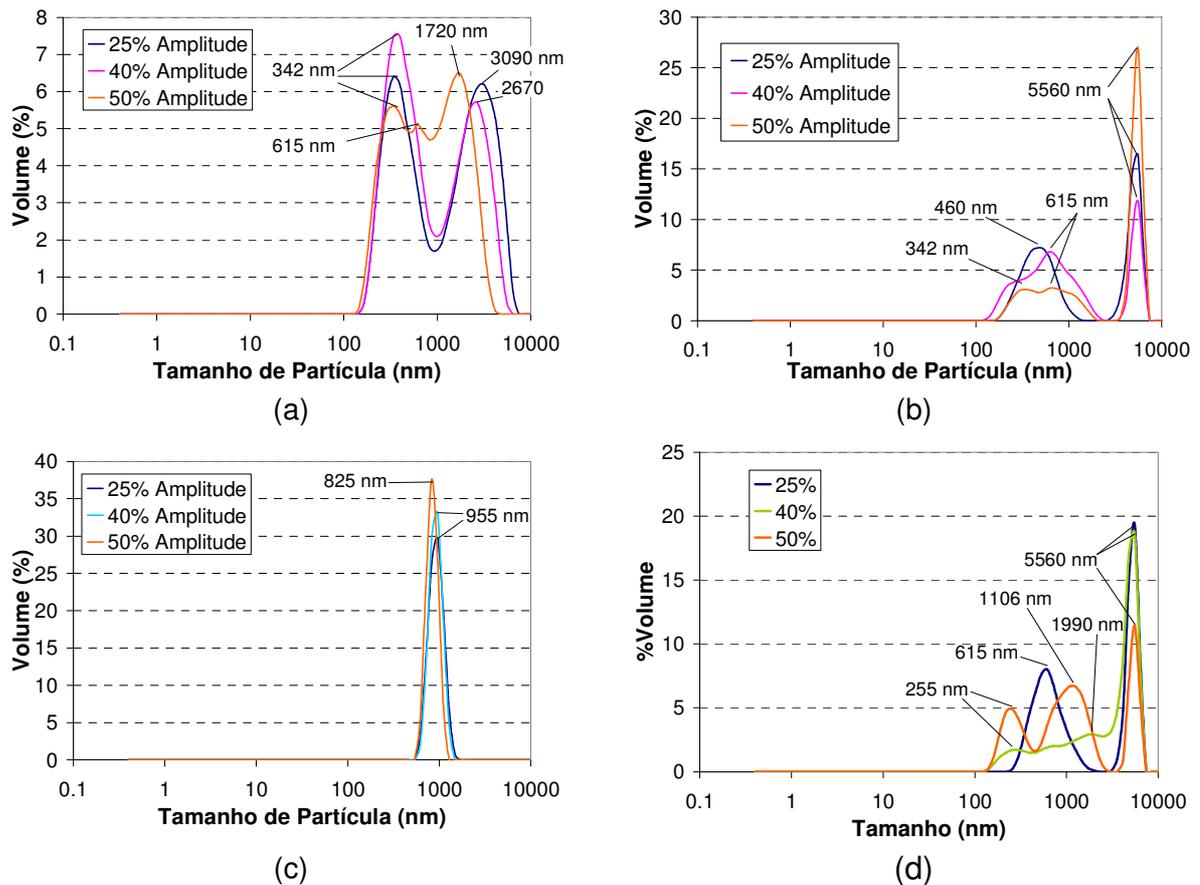


FIGURA 30: Distribuição de Tamanho de Partícula em Diferentes Amplitudes de Agitação, em Intervalo Fixo de 60s, Sem Dispersante: Aluminas (a) CT3000-SG, (b) CL370-C, (c) SM300 e (d) MH.

Através desses testes é possível conhecer o efeito do tempo e potência da agitação na desaglomeração dos materiais, e ter uma idéia da distribuição granulométrica mais próxima à real.

A distribuição de tamanho da alumina CT3000-SG apresentou característica bimodal para a amplitude de agitação de 25%, e essa característica não mudou com o aumento do tempo de agitação. Observa-se a presença de um pico na região de 300-400nm e um pico na região de 3 a 6 μm . Com o intervalo de 90 segundos observa-se inclusive, tendência do material à aglomeração. Já com a variação da amplitude de agitação, houve uma convergência dos picos tendendo à formação de um único pico, sendo observado o deslocamento do pico de maiores tamanhos para a região de menor tamanho (3 \rightarrow 1,7 μm).

A alumina CL370-C é um material caracteristicamente bimodal. Em todos os ensaios apresenta uma faixa entre os picos onde o volume de material presente é igual a zero, o que distingue facilmente as duas faixas de tamanho presentes. Observa-se um pico por volta de 5,5 μm e um pico na região de abaixo de 1 μm . O aumento no tempo de agitação com amplitude fixa leva à formação de um pico por volta de 200 nm, o que indica que os finos do

material podem encontrar-se aglomerados. O aumento da amplitude de agitação torna a base do pico de menores tamanhos mais alargada, o que indica desaglomeração do material. Já o pico na região de maiores tamanhos não sofre deslocamento expressivo.

A alumina SM300 possui uma distribuição estreita de tamanho, apresentando apenas um pico. Observa-se um pequeno deslocamento com o aumento do tempo de agitação, de 0,95 μm a 0,7 μm . Com o aumento da amplitude de agitação não foi verificada mudança expressiva.

A alumina MH apresentou característica multimodal. Para todos os ensaios é possível verificar presença de material por volta de 5,6 μm e material mais fino (abaixo de 1 μm). O aumento do tempo de agitação leva ao alargamento do pico de 615 nm com formação de um pico em 255 nm, indicando desaglomeração do material. O aumento da amplitude de agitação leva a uma mudança drástica na forma da curva de distribuição que inicialmente apresenta dois picos (0,6 e 5,5 μm). Com o aumento da amplitude para 40%, o material passa a apresentar um pico sobre uma base ampla de tamanhos. É possível que tenha ocorrido aglomeração levando ao aumento da polidispersividade. Com o aumento para 50% verifica-se o aparecimento de três picos. Os resultados mostram que somente o ultrassom não é suficiente para dispersar o material, podendo inclusive levar à aglomeração do mesmo.

Após estes resultados, a alumina SM300 foi então processada em moinho de bolas a fim de se tentar obter um material com partículas menores. O processamento foi seguido em moinho de bolas com 30% de bolas de alumina e 30% de material (% em volume) por 1 hora. As outras medidas foram realizadas também com a alumina processada.

A técnica de adsorção gasosa é uma excelente ferramenta para caracterização textural dos materiais, sendo possível a obtenção não só da área superficial específica dos mesmos, como também da distribuição de tamanho e tipos de poros presentes, bem como estimar o tamanho de partícula. (**APÊNDICE A**)

A **FIGURA 31** apresenta a isoterma de adsorção para a alumina CT3000-SG. De acordo com a classificação IUPAC (**APÊNDICE A**), essa isoterma é do tipo II, característico de materiais não porosos ou macroporosos.

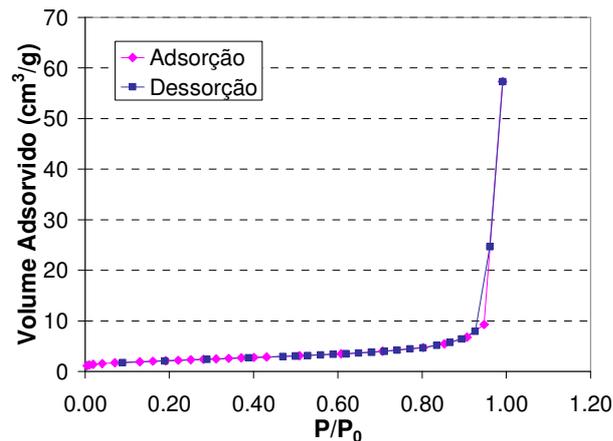


FIGURA 31: Isoterma de Adsorção de Nitrogênio - Alumina CT3000-SG.

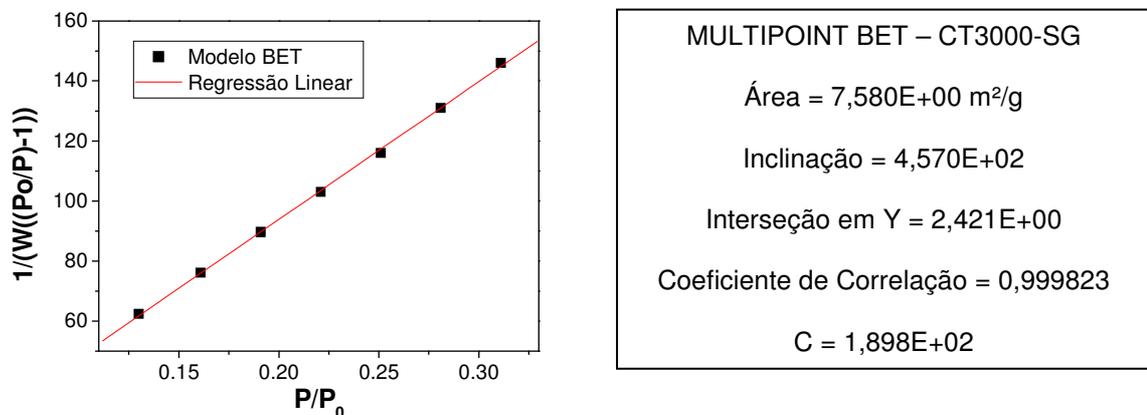


FIGURA 32: Ajuste do Modelo BET – Alumina CT3000-SG.

Não foi atingido um patamar para valores maiores de P/P_0 , o que significa que não ocorreu saturação de gás adsorvido na superfície. O modelo BET foi ajustado para esse material (FIGURA 32), com uma boa correlação ($R^2=0,999823$). A área superficial do material é $7,6 \text{ m}^2/\text{g}$ e o valor para a constante C igual a 190. O tamanho de partícula estimado pela técnica é de 190 nm. A equação para cálculo é mostrada no **APÊNDICE A**.

A FIGURA 33 apresenta a isoterma de adsorção para a alumina CL370-C. Esse material também apresenta isoterma do tipo II, indicando material não poroso ou macroporoso. Nesse caso também não foi observada a saturação do gás adsorvido à superfície. Foi feito o ajuste do modelo BET para o material (FIGURA 34). A área superficial do mesmo é igual a $1,6 \text{ m}^2/\text{g}$ com constante C igual a -15. Esse valor inesperado da constante C torna os resultados pouco confiáveis, pois representa baixa interação entre o gás e a superfície. Além disso a correlação do modelo obtido foi inferior à obtida para a CT3000-SG. O tamanho de partícula estimado é de 500 nm.

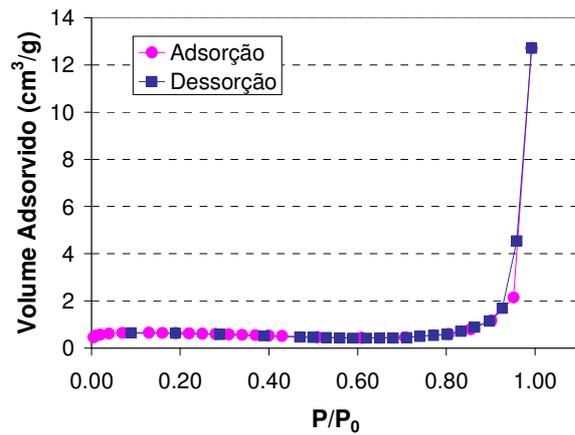


FIGURA 33: Isoterma de Adsorção de Nitrogênio - Alumina CL370-C.

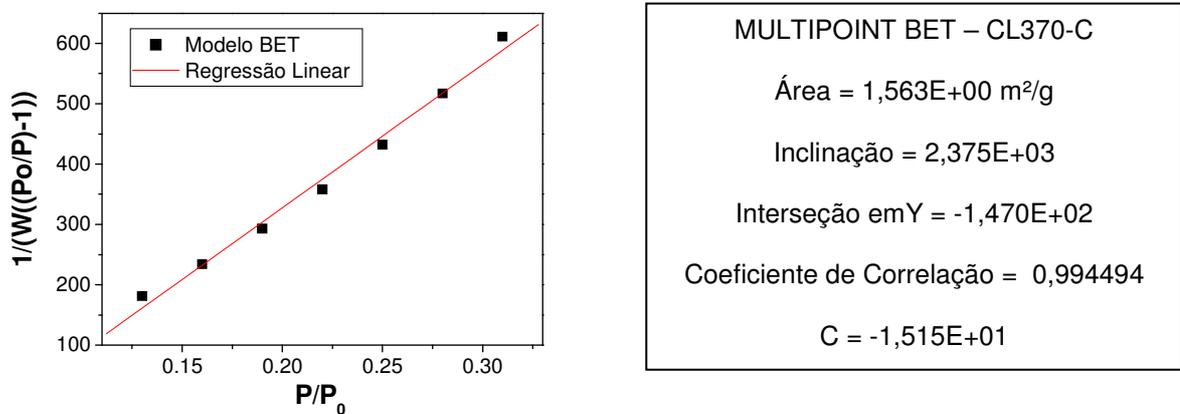


FIGURA 34: Ajuste do Modelo BET – Alumina CL370-C.

A FIGURA 35 apresenta a isoterma para a alumina SM300 como recebida (sem passar pelo moinho de bolas).

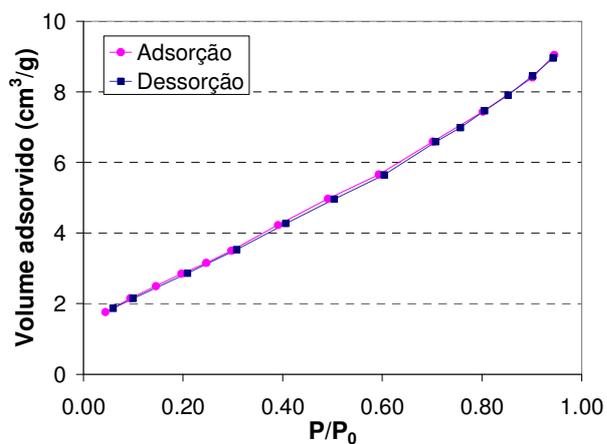


FIGURA 35: Isoterma de Adsorção de Nitrogênio - Alumina SM300 Como Recebida.

A isoterma também corresponde ao tipo II, caracterizando material não poroso ou macroporoso. Os resultados do modelo BET são apresentados em seguida, sendo a curva mostrada na FIGURA 36. A área superficial obtida foi de 11 m²/g, com uma boa correlação,

e o valor da constante C de 31. O tamanho de partícula calculado para esse material é de 130 nm.

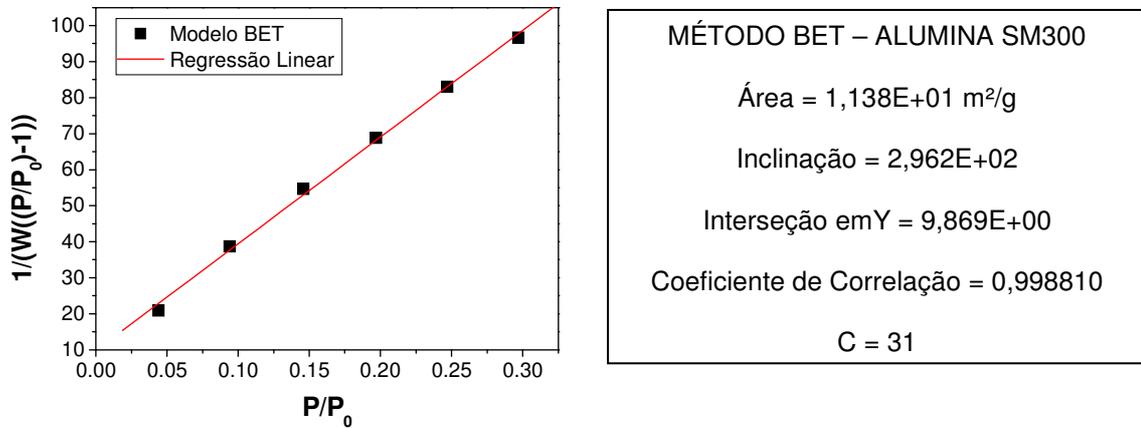


FIGURA 36: Ajuste do Modelo BET - Alumina SM300 Como Recebida.

Na **FIGURA 37** é apresentada a isoterma de adsorção da alumina SM300 processada em moinho de bolas. Os pontos de dessorção não ocorrem em pressões mais baixas que a adsorção em toda a curva, porém essa variação encontra-se dentro do erro do aparelho, não sendo possível afirmar a presença de histerese. A forma da isoterma é característica do tipo II.

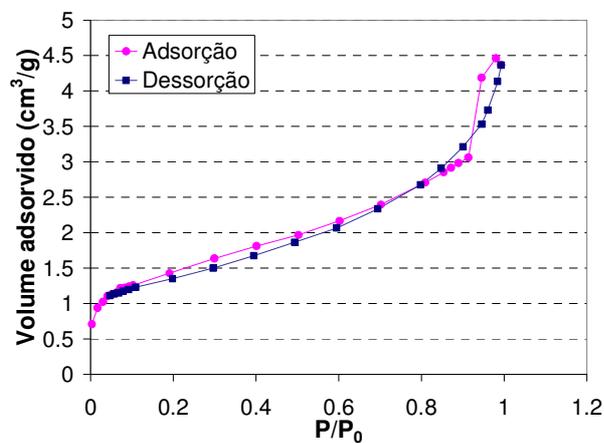


FIGURA 37: Isotherma de Adsorção de Nitrogênio - Alumina SM300 Processada em Moinho de Bolas.

Em seguida são apresentados os resultados obtidos pelo modelo BET (**FIGURA 38**). A área superficial do material é de 5 m²/g. O modelo apresentou uma boa correlação e um valor para a constante C dentro da faixa aceitável.

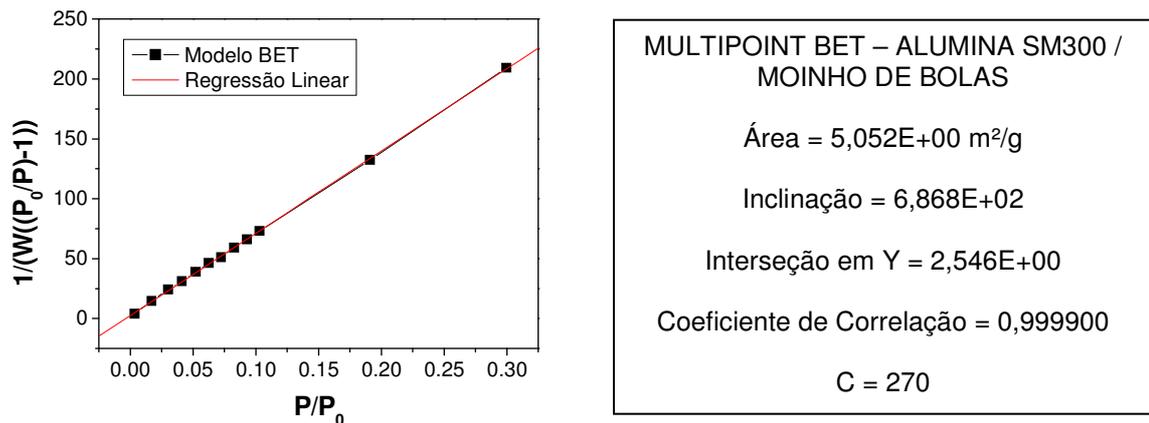


FIGURA 38: Ajuste do Modelo BET - Alumina SM300 Processada em Moinho de Bolas.

Comparando as amostras de alumina SM300 antes e após passar pelo moinho de bolas é possível tirar algumas conclusões sobre o processamento do material. A área superficial diminui substancialmente com a cominuição, caindo de 18 m²/g para 5 m²/g. É visivelmente perceptível a diferença na densidade aparente das amostras, como mostrado na **FIGURA 39**, onde para uma mesma massa (2 g), o volume aparente da alumina cominuída é bem inferior.



FIGURA 39: Alumina SM300 (a) Antes e (b) Após o Processamento (Mesma Massa).

Essa redução de volume aparente pode estar relacionada à diminuição do espaço entre os aglomerados presentes, provocada pela compactação no moinho, reduzindo assim o volume dos macroporos entre as partículas no agregado.

Para a alumina MH, a isoterma de adsorção também corresponde ao tipo II (**FIGURA 40**). Na **FIGURA 41** é apresentado o ajuste do modelo BET para o material, com correlação igual a 99,97%. A área superficial da alumina é 7,6 m²/g e a constante C igual a 38. O tamanho de partícula estimado é igual a 206 nm.

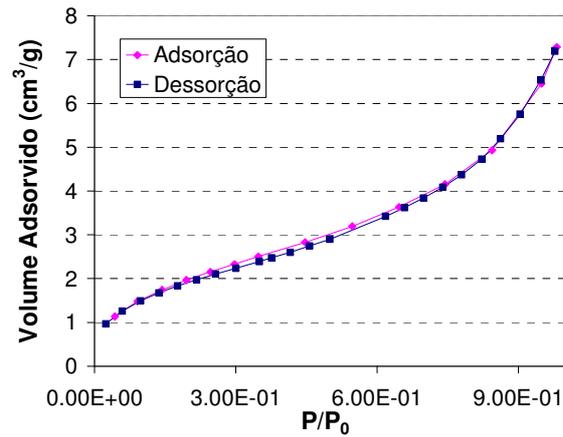


FIGURA 40: Isoterma de Adsorção de Nitrogênio - Alumina MH.

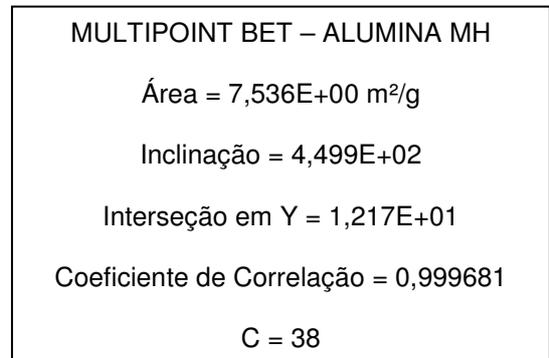
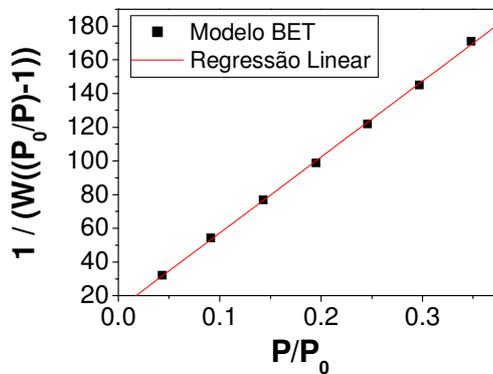


FIGURA 41: Ajuste do Modelo BET - Alumina MH.

Foram coletadas imagens por microscopia eletrônica de varredura de todos os materiais estudados (FIGURA 42 à FIGURA 45). Os resultados de microscopia são compatíveis com as curvas de distribuição de tamanho obtidas por espalhamento dinâmico de luz.

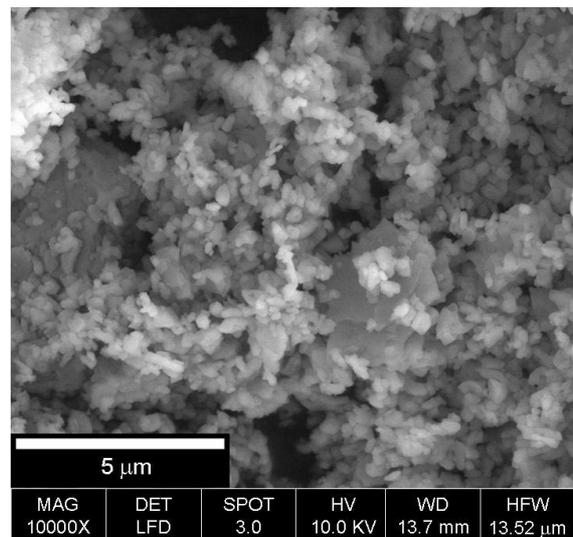
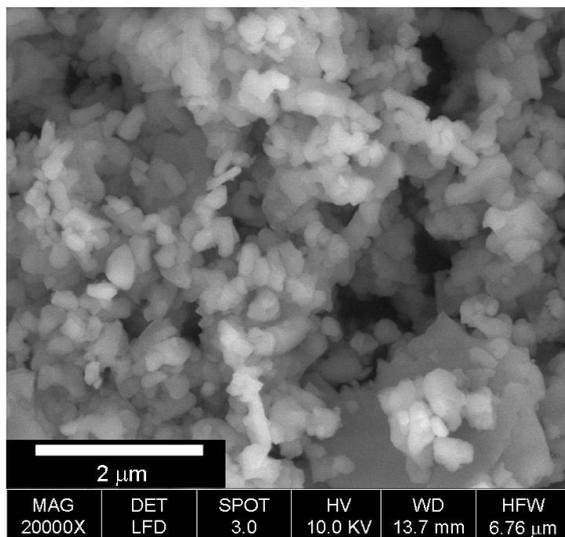
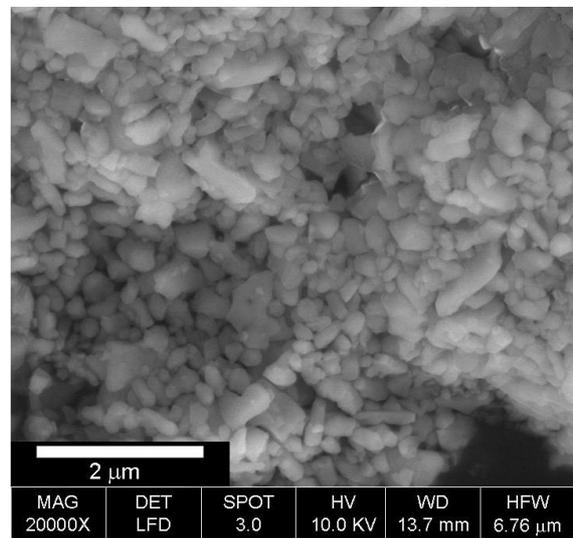
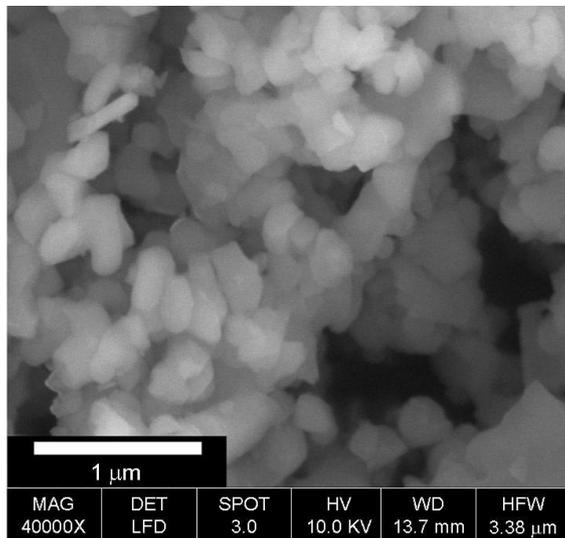
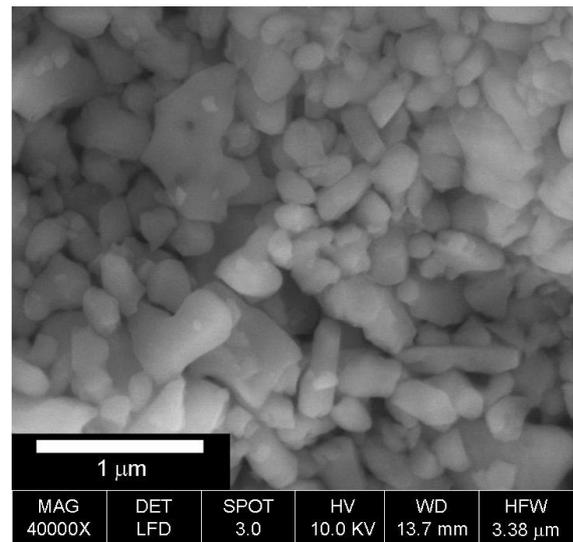
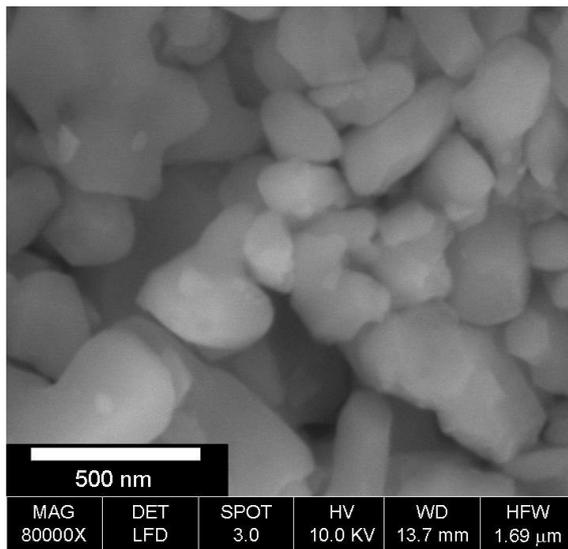


FIGURA 42: Imagens de Elétrons Secundários Obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura - Alumina CT3000-SG (Centro de Microscopia - UFMG).

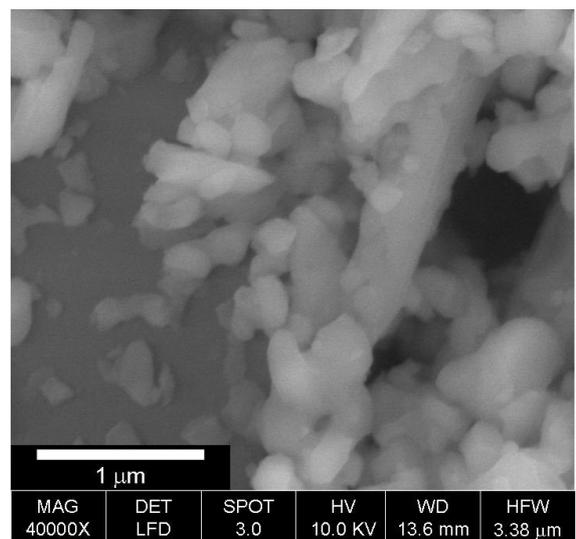
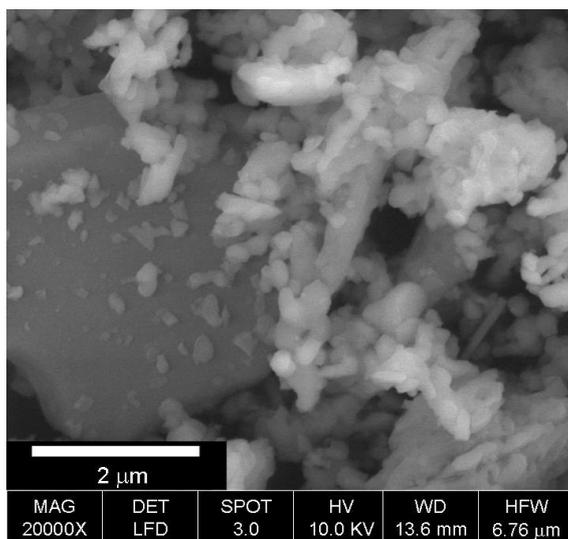
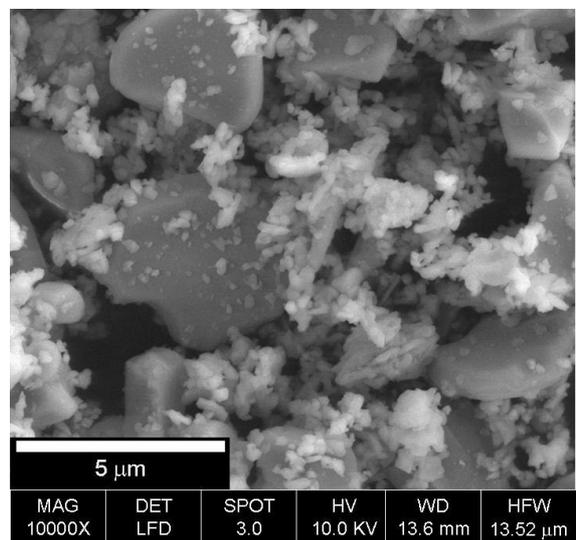
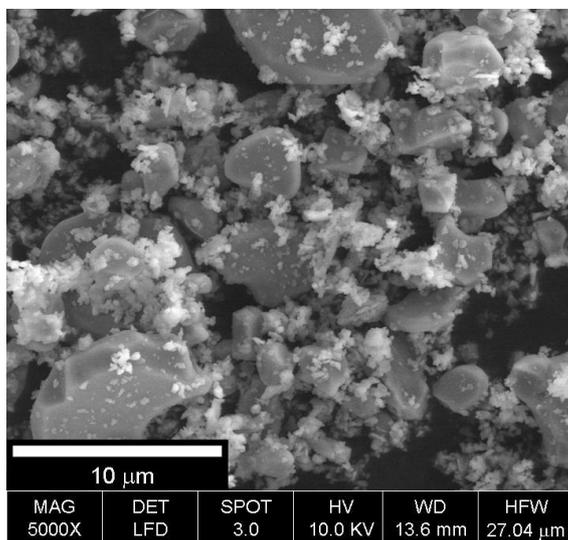
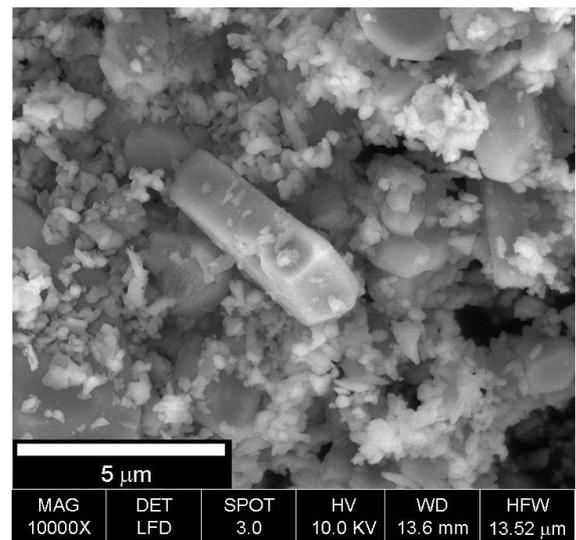
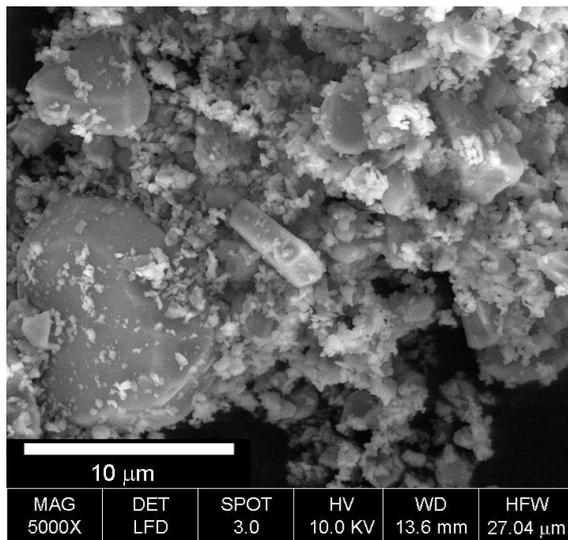


FIGURA 43: Imagens de Elétrons Secundários Obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura - Alumina CL370-C (Centro de Microscopia - UFMG).

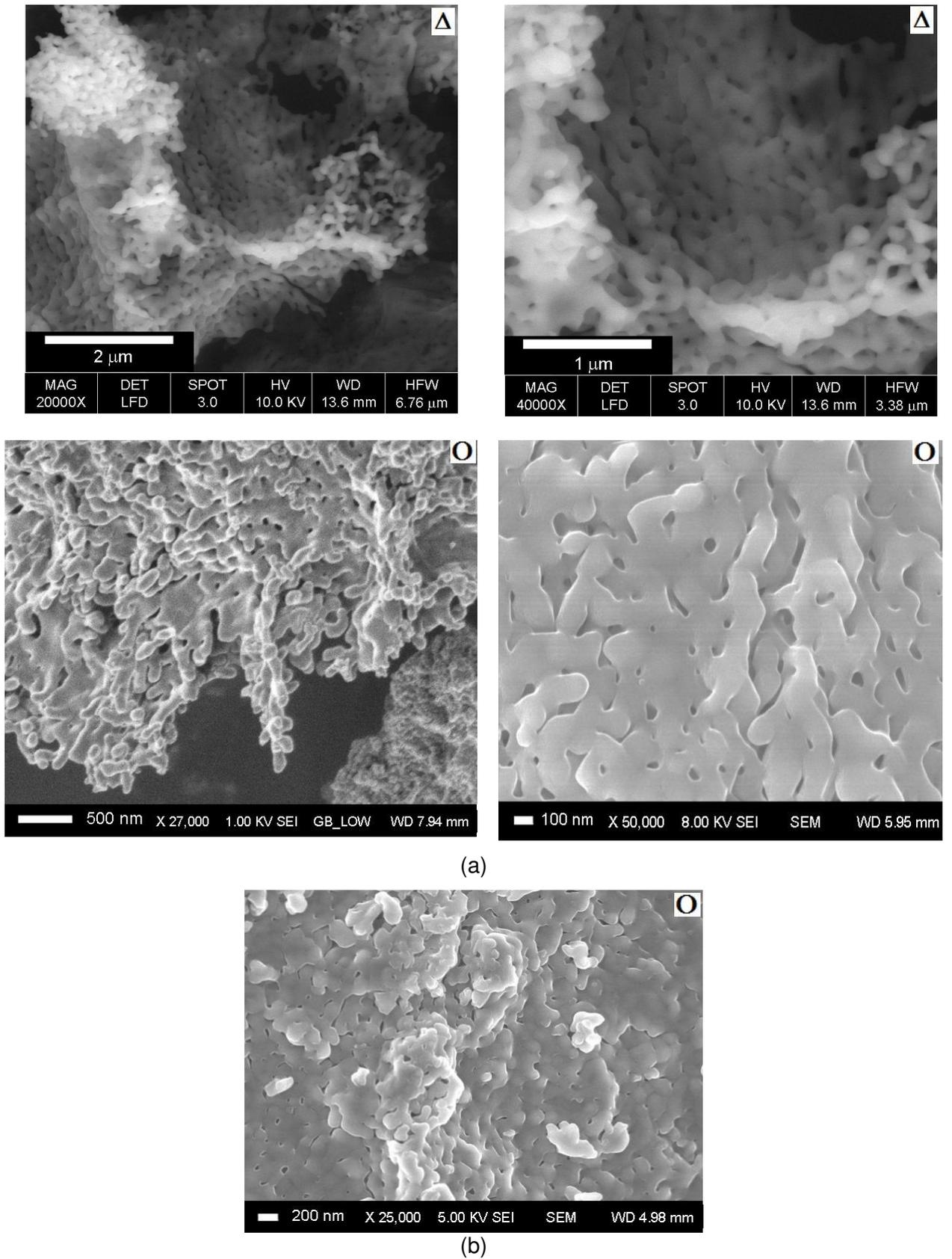


FIGURA 44: Imagens de Elétrons Secundários Obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura: (a) Alumina SM300 Não Processada e (b) Alumina SM300 Processada [(Δ) Centro de Microscopia – UFMG – (O) CPqD/Magnesita Refratários SA].

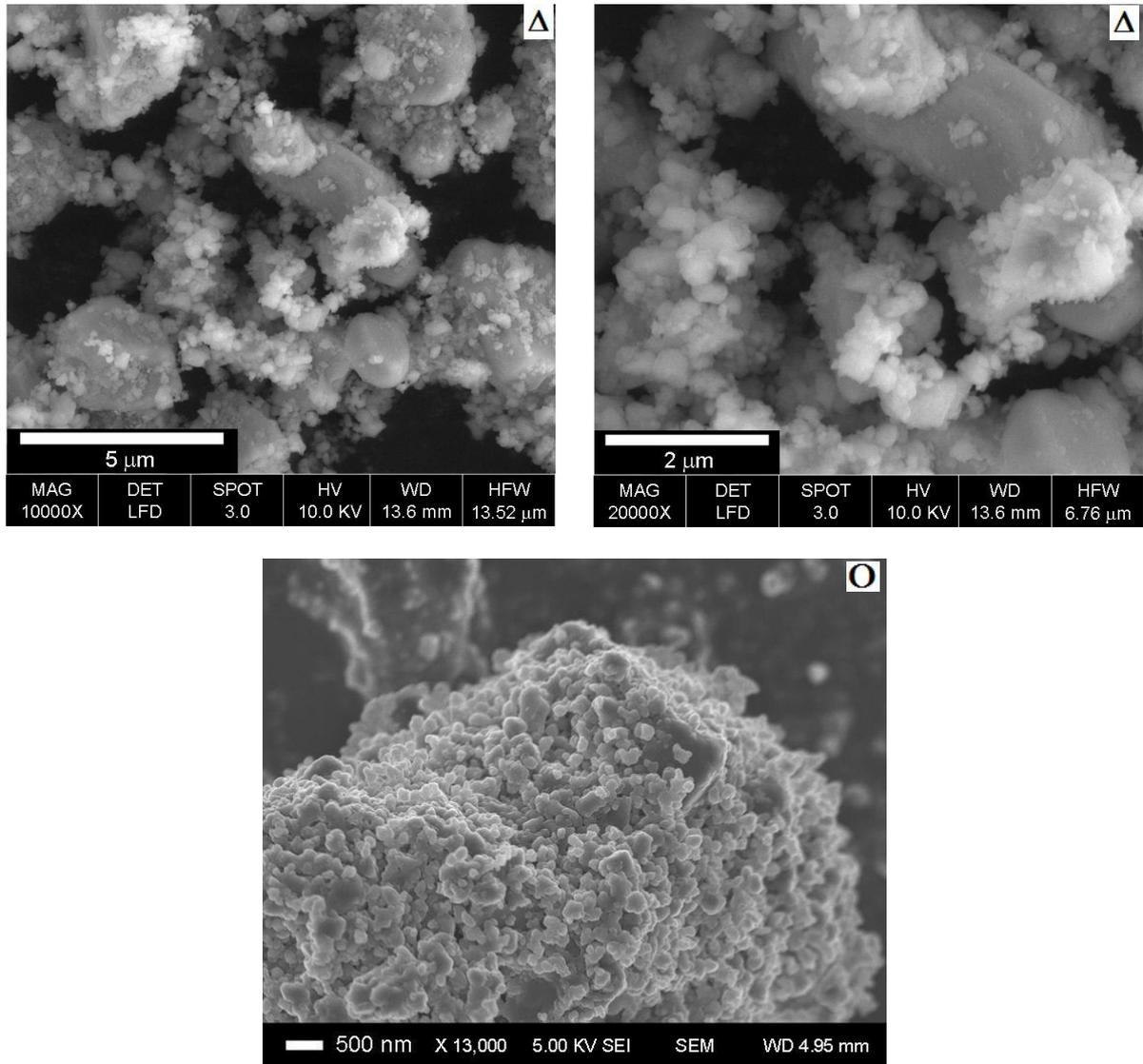


FIGURA 45: Imagens de Elétrons Secundários Obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura – Alumina MH [Δ Centro de Microscopia – UFMG; O CPqD/Magnesita Refratários AS].

A alumina CT3000-SG possui tamanho de partícula por volta de 300 nm, porém observa-se a presença de aglomerados, como observado nas imagens de microscopia, o que confirma as curvas obtidas pela técnica DLS. A alumina CL370-C realmente apresenta característica bimodal, com partículas finas com tamanho por volta de 600 nm, e partículas mais grossas acima de 3 μm . As aluminas SM300, cominuída e não-cominuída, apresentaram micrografias muito parecidas, o que mostra a presença de agregados micrométricos formados por partículas de cerca de 200 nm. Isso explica os altos valores de tamanho obtidos com as técnicas de espalhamento de luz, e a pequena variação da curva de distribuição com a agitação. Esse estado agregado do material tende a ser um empecilho à dispersão, no caso de agregados muito grandes, já que as forças que unem as partículas são fortes ligações cerâmicas, ou seja, os grãos encontram-se sinterizados. A alumina MH apresenta característica multimodal, como mostrado pelo DLS, com presença de grãos finos

aglomerados de cerca de 200 nm e partículas maiores que 2 μm . Como esse material é resultado da cominuição de uma alumina alfa micrométrica, os grãos maiores presentes são provenientes desse material.

A **TABELA 11** apresenta resumidamente os valores de tamanho de partícula determinados pelas diversas técnicas de caracterização. A comparação direta entre os valores é complicada, pois a faixa de aplicação das técnicas não é a mesma. Além disso, os próprios valores representam parâmetros estatísticos diferentes: mediana (D50), para o espalhamento estático e dinâmico; e média, para adsorção gasosa e MEV. A concordância dos valores indica que o material é homogêneo e pouco aglomerado / agregado.

TABELA 11: Tamanho de Partícula para os Materiais de Acordo com as Diferentes Técnicas.

Técnicas	CL370-C	CT3000-SG	SM300	MH
Espalhamento Estático (D50)	3,55 μm	0,5 μm	32 μm	-
Espalhamento Dinâmico (D50)*	570 nm (Picos 342 e 3090 nm)	490 nm (Picos 190, 615 e 5560 nm)	700 nm (Pico 710 nm)	460 nm (Picos 255, 615 e 5560 nm)
Adsorção Gasosa (Média)	477 nm	198 nm	83 nm	206 nm
MEV (Média)**	Faixa 1: 300 nm Faixa2: 3 -10 μm	250 nm	200 nm	Faixa 1: 200 nm Faixa 2: 3 μm

* D50 para a distribuição mais dispersa entre os ensaios de ultrassom realizados.

** As aluminas CL370-C e MH apresentaram duas faixas de tamanho distinguíveis nas imagens de microscopia.

5.2 Resultados Experimentais

5.2.1 Medidas de Potencial Zeta

Como nas medidas de potencial zeta foi utilizado KCl (0,01M) como eletrólito suporte, o parâmetro κ^{-1} é igual a $3,04 \times 10^{-9} \text{ m} = 3,04 \text{ nm}$ (**TABELA 1**). O produto κa para todas as aluminas é acima / próximo de 100, logo foi utilizada a equação de Smoluchowski para o cálculo do potencial zeta a partir dos dados de mobilidade. A **FIGURA 46** apresenta as curvas de potencial zeta x pH para as aluminas estudadas, obtidas após uma hora de estabilização das suspensões. A alumina CT3000-SG apresenta o maior valor para o ponto isoelétrico, em pH 9,1, o que significa que uma menor quantidade de íons H^+ deve estar presente para tornar positivo o potencial de superfície do material. Em pH neutro as aluminas CT3000-SG e MH apresentam potencial de superfície positivo, e a CL370-C e a SM300 negativo. O valor esperado para a alumina alfa, de acordo com a literatura, é de pH 7 a 9. [37] As aluminas CL370-C e SM300, provavelmente apresentam modificação da superfície ou alguma impureza em quantidade suficiente para alterar o potencial de

superfície sem, contudo, diminuir o grau de pureza do material. Isso é possível, dado que o potencial de superfície é extremamente sensível à presença de traços de íons determinadores de potencial.

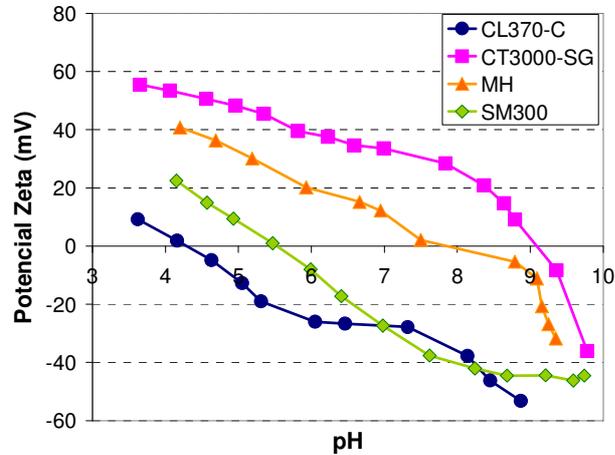
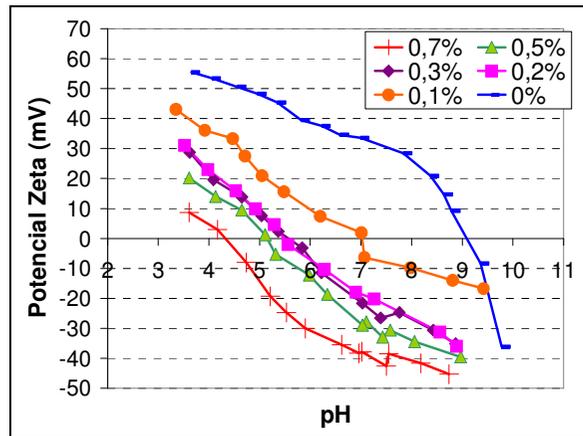


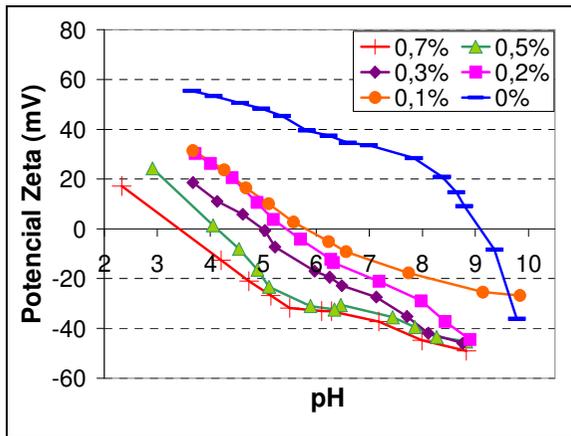
FIGURA 46: Potencial Zeta x pH – Aluminas CL370-C, CT3000-SG, SM300 e MH.

Essas curvas são importantes na determinação dos parâmetros necessários para dispersar eletrostaticamente as aluminas. Nesse caso as regiões de pH mais interessantes são as afastadas do ponto isoelétrico, onde a carga superficial é maior. Entretanto, um equilíbrio deve existir, já que o excesso de íons oriundos do ácido/base utilizado na regulação do pH aumenta a força iônica do meio, diminuindo a eficiência da dispersão. Os resultados obtidos sugerem um comportamento em meio aquoso completamente diferente para as aluminas estudadas. A alumina CT3000-SG provavelmente dispersa-se bem em pH abaixo de 6, onde as partículas encontram-se carregadas, porém essa região corresponde à região de agregação das aluminas CL370-C e SM300. A dispersão eletrostática, no entanto, não é suficiente quando se deseja obter uma suspensão com elevada carga de sólidos, sendo necessária a utilização de dispersantes para promover também a dispersão estérica. Esses dispersantes mudam completamente as propriedades de superfície do material, levando ao deslocamento das curvas de potencial zeta para regiões mais ácidas ou mais básicas de acordo com a natureza do dispersante utilizado.

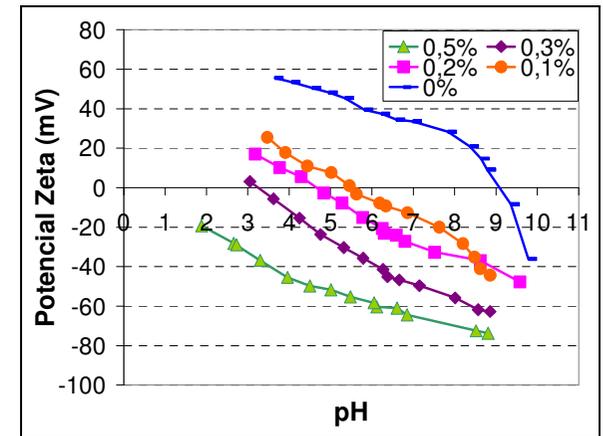
Da **FIGURA 47** à **FIGURA 50** são mostradas as curvas de potencial zeta x pH para as aluminas estudadas, em diferentes quantidades dos seis dispersantes alvos do estudo. Todas foram obtidas após uma hora de estabilização das suspensões.



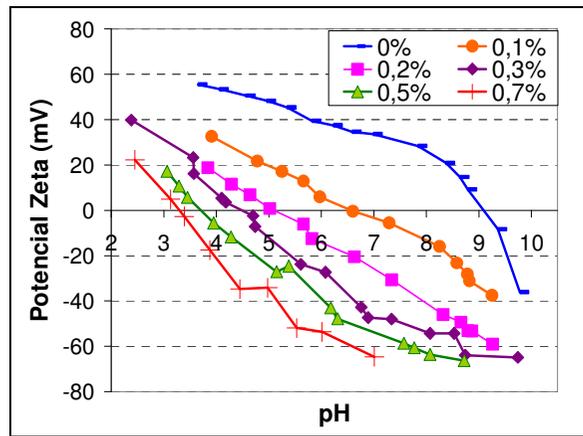
(a)



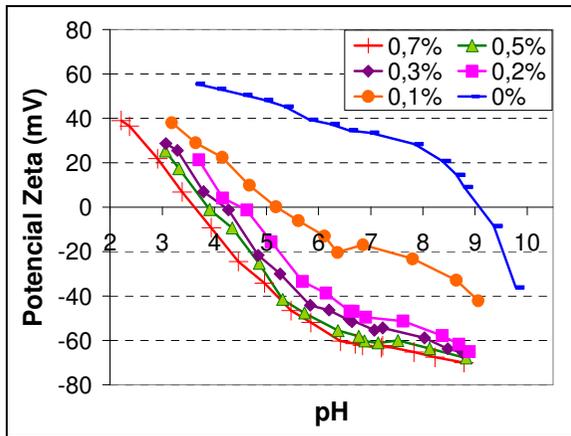
(b)



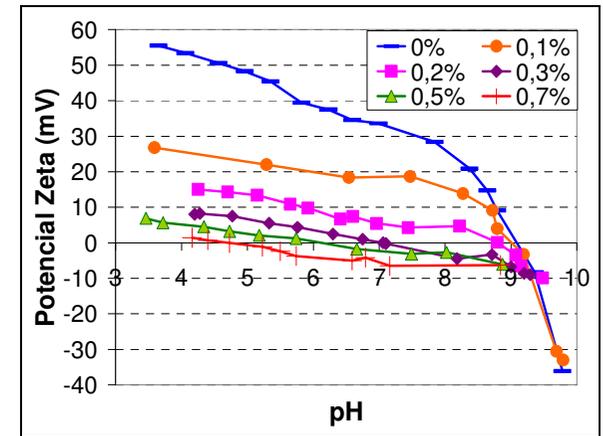
(c)



(d)

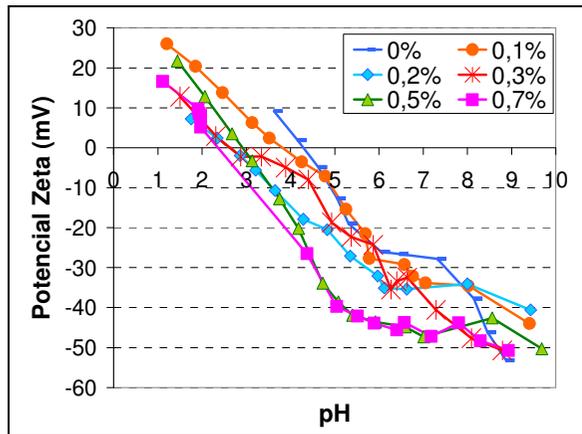


(e)

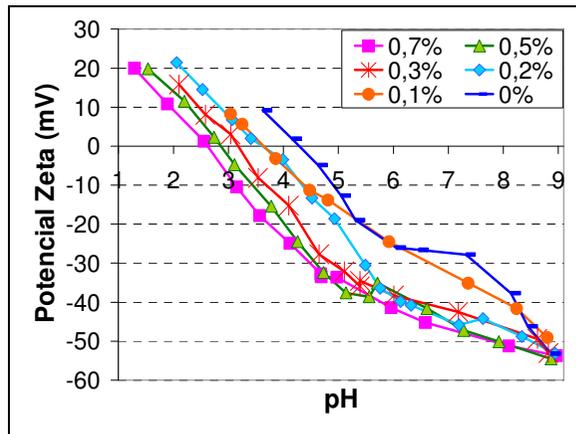


(f)

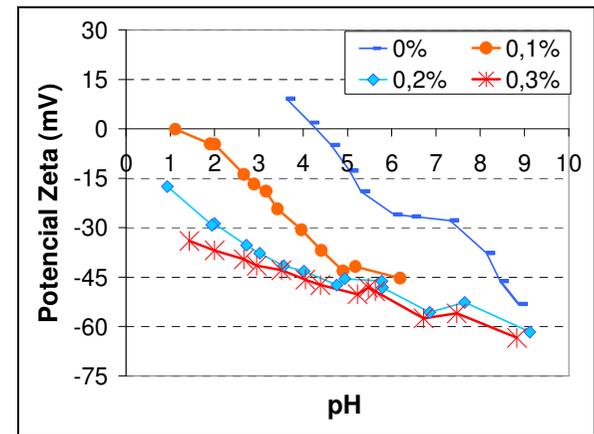
FIGURA 47: Potencial Zeta X pH - Alumina CT3000-SG com Diferentes Quantidades de Dispersante. (a) Citrato de Potássio (b) Ácido Cítrico (c) Melpers (d) Poliacrilato de Sódio (e) Polimetacrilato de Amônio (f) Castament FS-60.



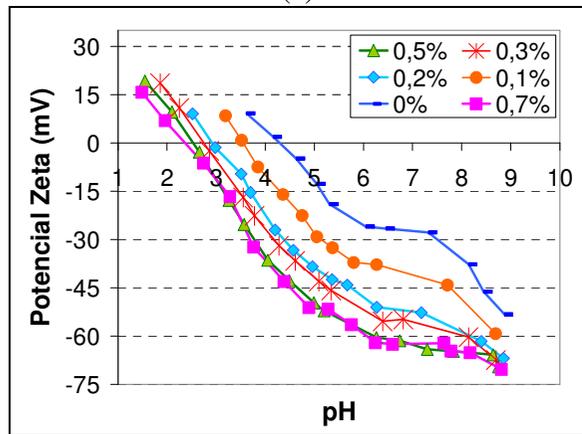
(a)



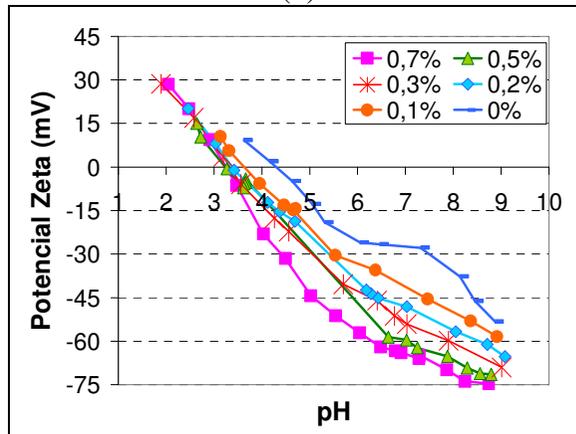
(b)



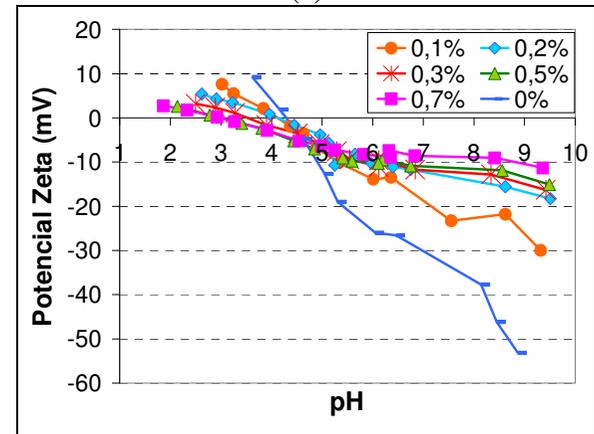
(c)



(d)

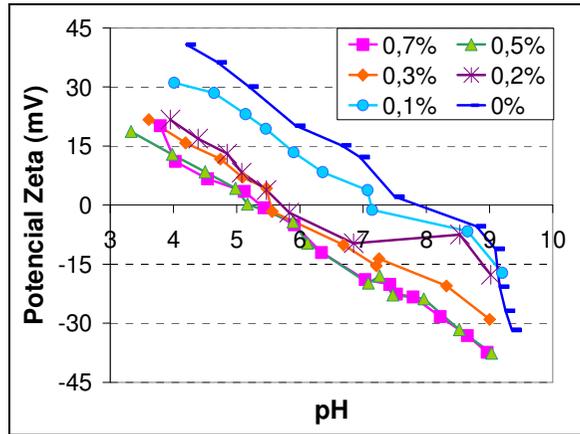


(e)

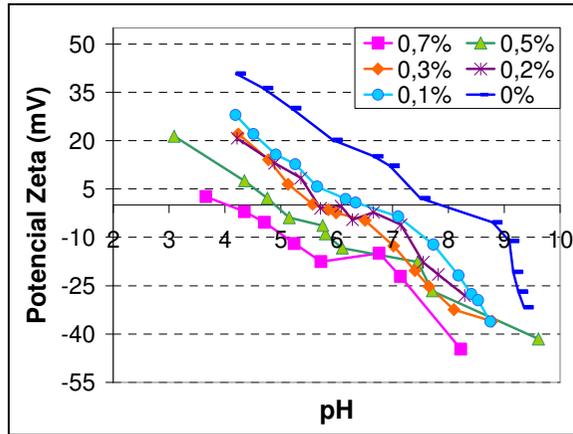


(f)

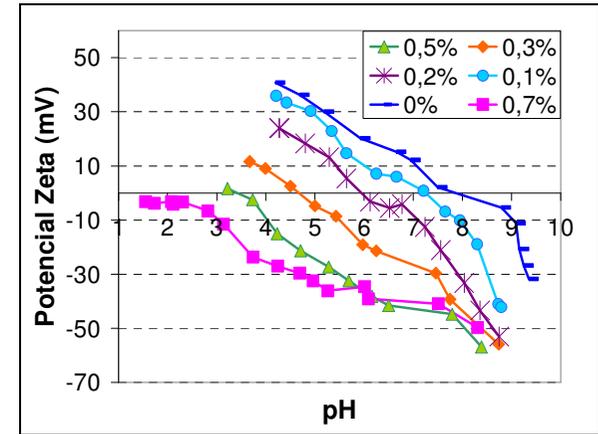
FIGURA 48: Potencial Zeta X pH - Alumina CL370-C com Diferentes Quantidades de Dispersante. (a) Citrato de Potássio (b) Ácido Cítrico (c) Melpers (d) Poliacrilato de Sódio (e) Polimetacrilato de Amônio (f) Castment FS-60.



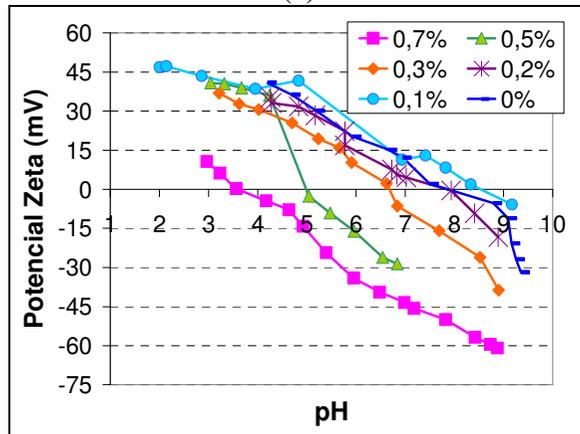
(a)



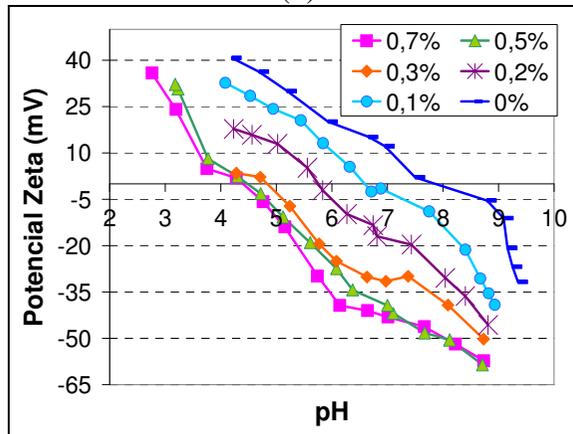
(b)



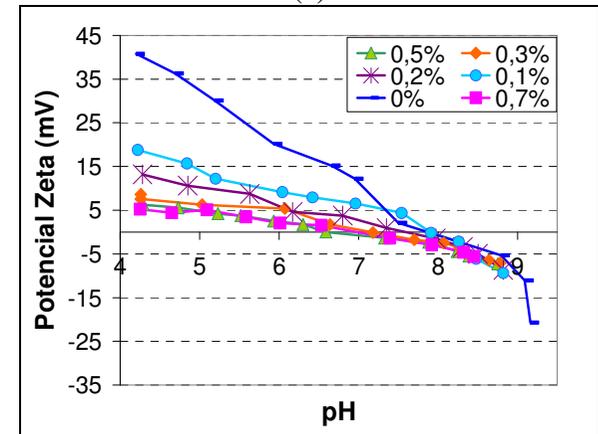
(c)



(d)



(e)



(f)

FIGURA 49: Potencial Zeta X pH - Alumina MH com Diferentes Quantidades de Dispersante. (a) Citrato de Potássio (b) Ácido Cítrico (c) Melpers (d) Poliacrilato de Sódio (e) Polimetacrilato de Amônio (f) Castment FS-60.

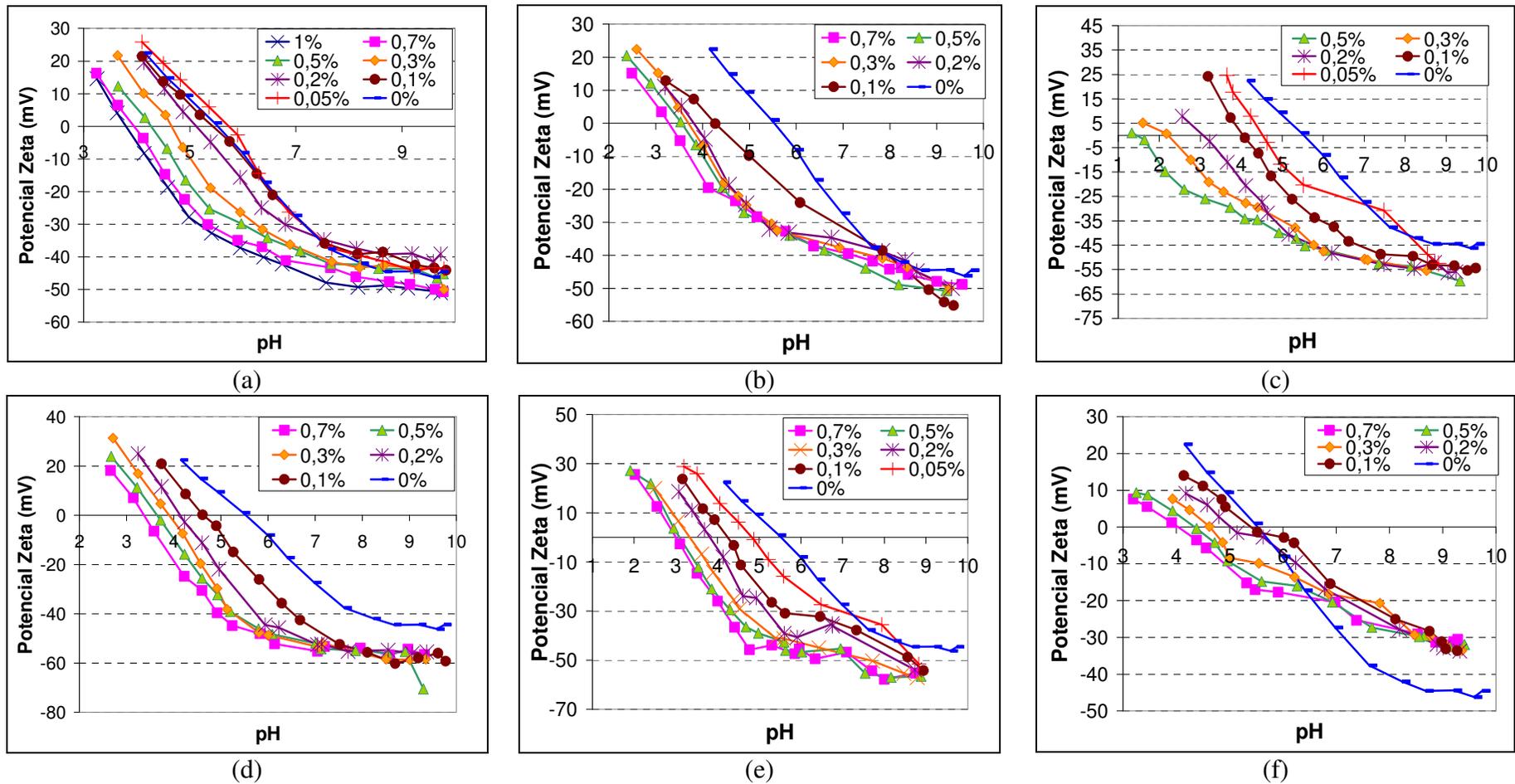


FIGURA 50: Potencial Zeta X pH - Alumina SM300 com Diferentes Quantidades de Dispersante. (a) Citrato de Potássio (b) Ácido Cítrico (c) Melpers (d) Poliacrilato de Sódio (e) Polimetacrilato de Amônio (f) Castment FS-60.

Para a maioria dos casos, a adição de dispersante leva ao deslocamento da curva de potencial zeta para a região ácida. Isso era esperado para o poliacrilato de sódio, polimetacrilato de amônio, ácido cítrico e citrato de potássio, já que esses dispersantes são aniônicos (a parte aniônica adsorve na superfície do material). Logo, o ponto isoelétrico (PIE) do sistema também desloca-se para pH ácido e a suspensão passa a ser mais estável em valores mais altos de pH. Como exemplo, para a alumina CL370-C, o PIE é levado de 4,5 a 2,5 com a adição de até 0,7% de citrato de potássio. Para a mesma faixa adicionada desse dispersante, o PIE da alumina CT-3000 SG foi levado de 9,1 a 4,2, da MH de 7,9 a 5,2 e da SM300 de 5,5 a 3,8. O dispersante comercial Melpers, também é um dispersante aniônico, dado que leva ao mesmo comportamento dos dispersantes descritos. A densidade de carga superficial que esse dispersante promove é mais alta em relação aos primeiros, pois o deslocamento da curva para a região ácida é mais pronunciado. O dispersante Castament FS-60 possui um comportamento diferenciado, levando à variação na inclinação da curva de potencial zeta. Também é observado o deslocamento do PIE, não tão expressivo quanto para os outros dispersantes, nos testes com as aluminas CT3000-SG, CL370-C e MH. Duas explicações existem para a diminuição da inclinação da curva de potencial zeta: ou o dispersante não adsorve especificamente na superfície, ou trata-se de um dispersante não iônico. Aqui é verificado um comportamento ambíguo: existe tanto a característica de adsorção aniônica específica (deslocamento do PIE), quanto a característica de adsorção não específica (diminuição em magnitude dos valores de potencial zeta). Ambas comprovam o caráter iônico do material, mostrando, contudo, dois comportamentos distintos. Para a alumina SM300, o dispersante apresenta comportamento aniônico, não sendo verificada a adsorção não específica.

Com a utilização de dispersantes aniônicos, a faixa alcalina é a mais interessante para obtenção de dispersões estáveis, pois a estabilização pode ser alcançada em valores de pH não muito extremos.

A magnitude do deslocamento da curva de potencial zeta com a adição de dispersante, ou seja, a variação do ponto isoelétrico do material é uma ferramenta para entender a dinâmica de adsorção do dispersante na superfície da partícula e a eficiência do mesmo. Da **FIGURA 51** à **FIGURA 54** são apresentados os valores de pH do ponto isoelétrico das aluminas CL370-C, CT3000-SG, SM300 e MH, em função da quantidade de dispersante adicionada.

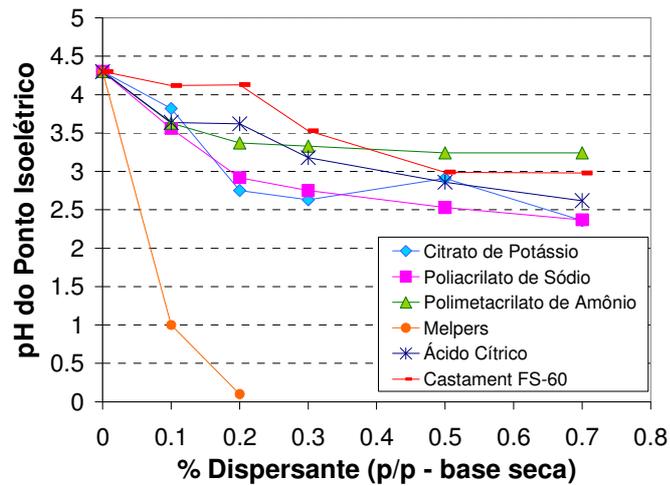


FIGURA 51: Variação do Ponto Isoelétrico da Alumina CL370-C com a Adição de Dispersantes.

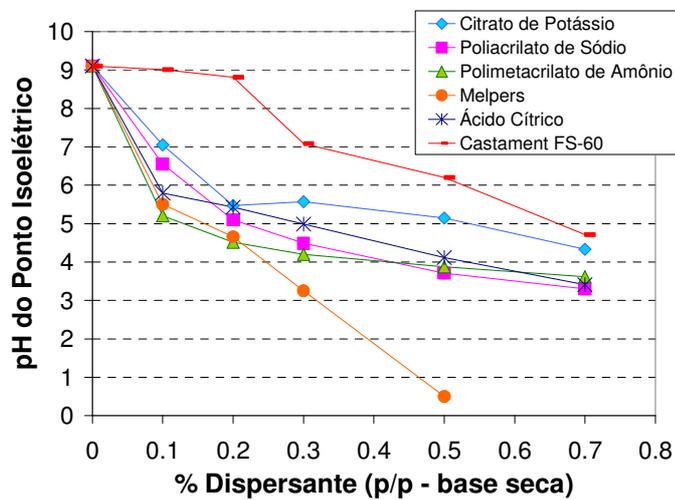


FIGURA 52: Variação do Ponto Isoelétrico da Alumina CT3000-SG com a Adição de Dispersantes.

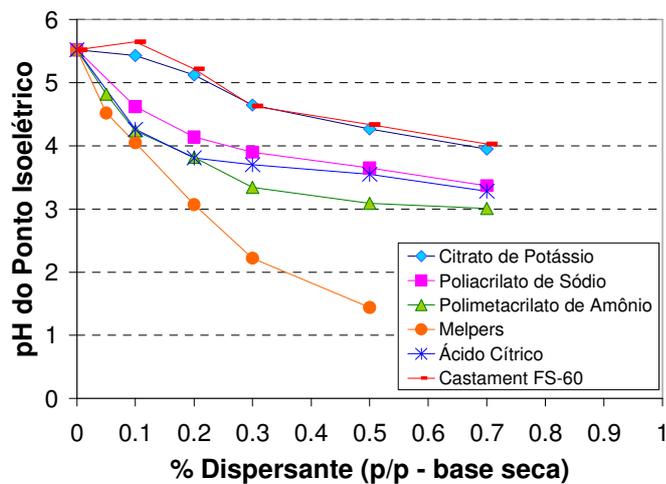


FIGURA 53: Variação do Ponto Isoelétrico da Alumina SM300 com a Adição de Dispersantes.

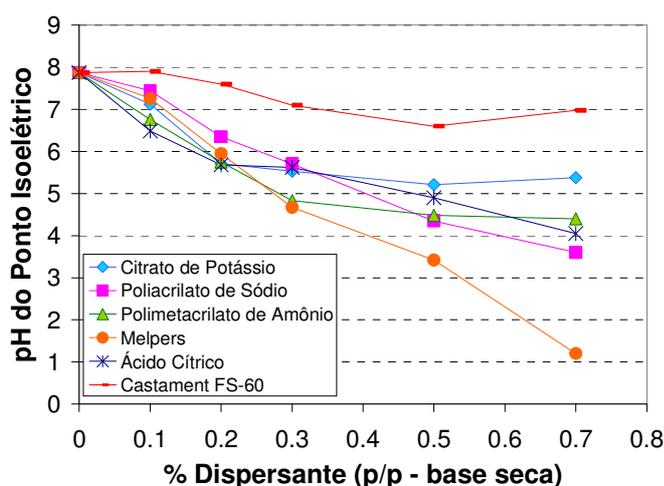


FIGURA 54: Variação do Ponto Isoelétrico da Alumina MH com a Adição de Dispersantes.

Os dispersantes testados adsorvem especificamente na superfície das aluminas, já que ocorre uma mudança no valor do potencial de superfície dos materiais, como já concluído, salvo para o Castament FS-60 que apresentou maior tendência à adsorção não específica. Esse dispersante é o que leva à menor variação no ponto isoelétrico. Para as quatro aluminas, o dispersante comercial Melpers levou aos resultados mais expressivos, já que pequenas quantidades adicionadas já levaram ao deslocamento do ponto isoelétrico das aluminas. A alumina CL370-C chegou a apresentar o ponto isoelétrico próximo de zero para adição de apenas 0,2% do dispersante. A alumina CT3000-SG sofreu um deslocamento do PIE para abaixo de 1 com a adição de 0,5% do dispersante, e a SM300 para pH 1,4 com a adição da mesma quantidade. Os deslocamentos do PIE para a alumina MH não foram tão drásticos, já que a adição de 0,5% de Melpers levou o PIE para 3,2. Os demais dispersantes apresentaram comportamento semelhante entre si.

O potencial zeta das partículas varia com o tempo, pois um dos mecanismos determinantes de potencial é a adsorção de espécies à superfície, e um equilíbrio está envolvido. Além disso, a liberação de íons a partir da superfície também depende do tempo. Por isso, existe a necessidade de padronização do tempo de medida após a adição das partículas à água, especialmente nos casos em que dispersantes estão presentes. Outro fator que influencia bastante o potencial de superfície é a temperatura, que afeta diretamente o equilíbrio iônico na superfície do material.

Além da presença de dispersantes, o potencial de superfície de uma partícula em meio aquoso é expressivamente influenciado pela força iônica do meio. Esse parâmetro deve ser estudado, pois nos processos produtivos muitas vezes é inviável a utilização de sistemas líquidos deionizados, devido ao aumento de custo. A **FIGURA 55** apresenta as curvas de potencial zeta x pH para as aluminas estudadas, em diferentes concentrações de eletrólito suporte. Foi utilizado cloreto de potássio (KCl) para variar a força iônica do meio. Aqui, as

medidas foram realizadas logo após a adição das partículas à água, sendo impraticável a comparação direta com os resultados anteriores, em que as suspensões foram estabilizadas por uma hora para adsorção dos dispersantes.

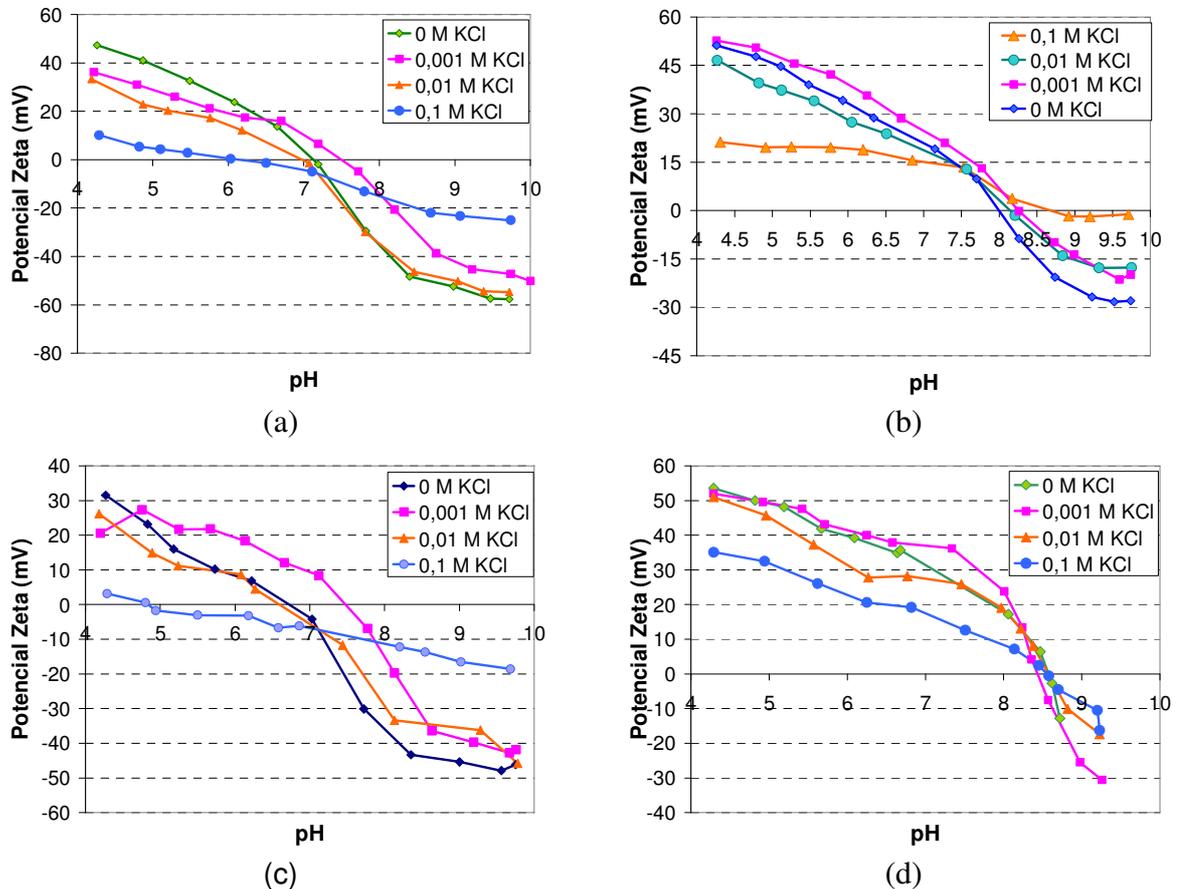


FIGURA 55: Potencial Zeta x pH – Aluminas (a) CL370-C, (b) CT3000-SG, (c) SM300 e (d) MH, em Diferentes Concentrações de Cloreto de Potássio (KCl).

Pode ser observada uma tendência de diminuição da magnitude dos valores de potencial zeta com o aumento da concentração de KCl. Assim, a curva tende a se aproximar do eixo das abscissas, sem, contudo, deslocar expressivamente o valor de pH do ponto isoelétrico, salvo para a alumina SM300 em que esse deslocamento é grande. A presença de íons no meio faz com que a espessura da camada difusa ao redor da partícula diminua, sendo essa a causa da diminuição da magnitude do potencial zeta. A concentração iônica do meio é, portanto um parâmetro de grande importância na estabilização de partículas cerâmicas em meio aquoso, e deve ser continuamente monitorado de forma a não mascarar a ação dos dispersantes. Esse é um problema constantemente encontrado no meio industrial, já que muitas vezes a utilização de água de alta qualidade e alto grau de deionização é inviável. O conhecimento do comportamento do sistema em relação à concentração iônica mostra os limites aceitáveis.

O potencial zeta pode também ser usado para otimizar a quantidade de dispersante para determinado material. Se o dispersante é iônico, com a adição o potencial zeta da partícula tende a aumentar em módulo até a saturação, ponto a partir do qual passa a ser constante. Usualmente, essa não é a melhor técnica para esse tipo de análise devido à necessidade de grande diluição das amostras. Porém, o potencial zeta torna-se interessante nos casos em que uma pequena quantidade de material está disponível. Nesse trabalho, a técnica foi utilizada para otimização da quantidade de dispersante para a alumina MH, como mostrado na **FIGURA 56** (pH 7). É confirmado o comportamento diferenciado do Castament FS-60. Para os dispersantes iônicos, a quantidade ideal é em torno de 0,3%, pois acima desse valor o potencial varia pouco em módulo.

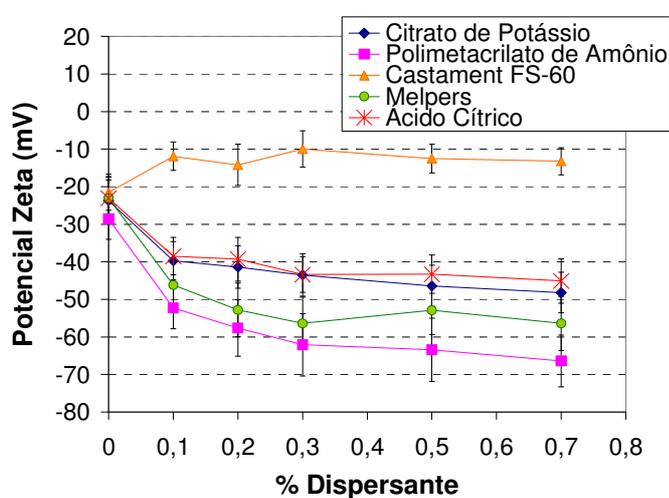


FIGURA 56: Potencial Zeta em Função da Quantidade de Dispersante, pH 7 – Alumina MH.

Como já visto, a análise do potencial zeta é um bom caminho para o estudo da química de superfície das partículas e para determinação de parâmetros ótimos para dispersão das mesmas. Esses resultados são suportados pelo comportamento macroscópico da suspensão, ou seja, em regiões de pH próximas ao ponto isoelétrico as partículas precipitam rapidamente sendo formada uma região de líquido clarificado, assim como para suspensões com alta concentração iônica. Nessas zonas de instabilidade a viscosidade da suspensão é máxima, pois a presença de aglomerados torna mais difícil o deslizamento de uma partícula sobre outra na suspensão, aumentando a força necessária para cada partícula se mover. Sendo assim, o monitoramento da viscosidade também é bastante importante no que se refere ao estudo da estabilidade das suspensões.

5.2.2 Ensaios De Viscosidade

Os ensaios de viscosidade foram realizados para as aluminas CT3000-SG, CL370-C e SM300. A **FIGURA 57** apresenta as curvas de viscosidade x pH para suspensões aquosas (20% p/p) das três aluminas.

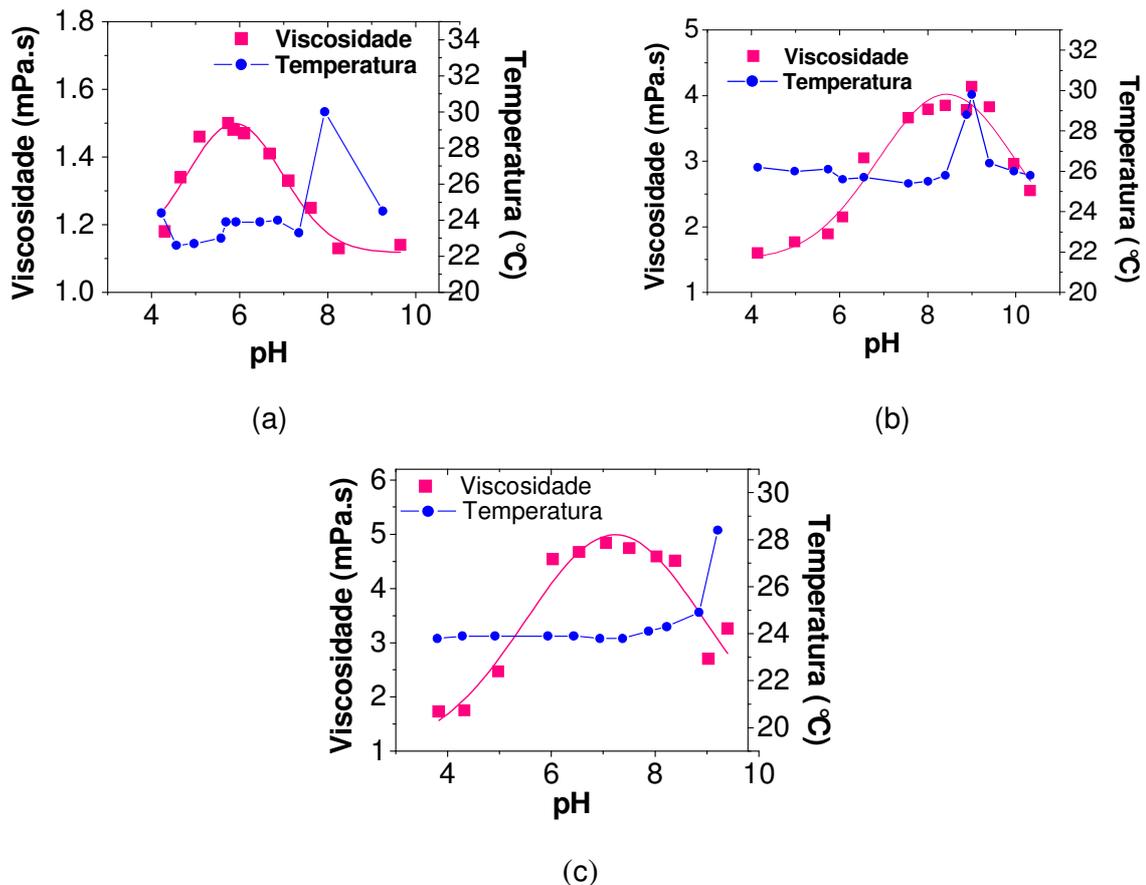


FIGURA 57: Viscosidade x pH – Suspensões de Alumina (a) CL370-C, (b) CT3000-SG e (c) SM300, 20% p/p de Sólidos.

Para a alumina CL370-C os valores mais altos de viscosidade ocorrem entre 4,7 e 6, região próxima ao ponto isoelétrico do material, que de acordo com a curva de potencial zeta x pH, corresponde a 4,5. Da mesma forma, para a alumina CT3000-SG os valores mais altos ocorrem em pH 8,4 a 9,5, compreendendo o valor de 9,1 determinado pela curva de potencial zeta. A alumina SM300 apresenta uma larga faixa, entre pH 6 e 8,5, onde a viscosidade apresenta valores muito próximos, sendo também os máximos obtidos dentro do intervalo estudado. O valor diminui bastante para pH abaixo de 5 e acima de 9. Contudo, o PIE do material é por volta de pH 5,5, extremo do máximo de viscosidade, onde começa a região de decréscimo. Ou seja, para essa alumina a região de viscosidade elevada não se restringe a uma pequena faixa em torno do PIE, o que sugere uma dificuldade maior para dispersar eletrostaticamente o material.

A **FIGURA 58** apresenta as curvas de viscosidade x pH para a alumina CL370-C na presença de diferentes quantidades de dispersante poliacrilato de sódio. Da mesma forma, a **FIGURA 59** e a **FIGURA 60** apresentam os resultados para as aluminas CT3000-SG e SM300, respectivamente, com a adição do mesmo dispersante.

O deslocamento do ponto isoelétrico do material com a adição de dispersante mostrado pelas curvas de potencial zeta é confirmado pelos testes de viscosidade. A adição de 0,3% de poliacrilato na suspensão da alumina CL370-C leva o PIE para 3, sendo o máximo de viscosidade atingido em pH 3,4. A adição de 0,5% do mesmo dispersante leva o PIE a 2,7 e o máximo de viscosidade é atingido por volta de pH 3. A adição de 0,7% leva o PIE a 2,4 e o máximo de viscosidade é atingido em pH 2,9. Os pequenos desvios são justificados pela diferença na preparação das amostras para ambos os testes. No caso da análise de potencial zeta, a suspensão preparada é bastante diluída (1 mg de amostra por grama de água), portanto a baixa força iônica do meio é mantida. Já no teste de viscosidade, reproduzir essas condições torna-se mais difícil, pois podem estar presentes algumas substâncias na superfície do material que liberem íons no meio aquoso. Como esses testes são realizados com suspensões mais concentradas, esses efeitos têm grande influência nas propriedades da suspensão.

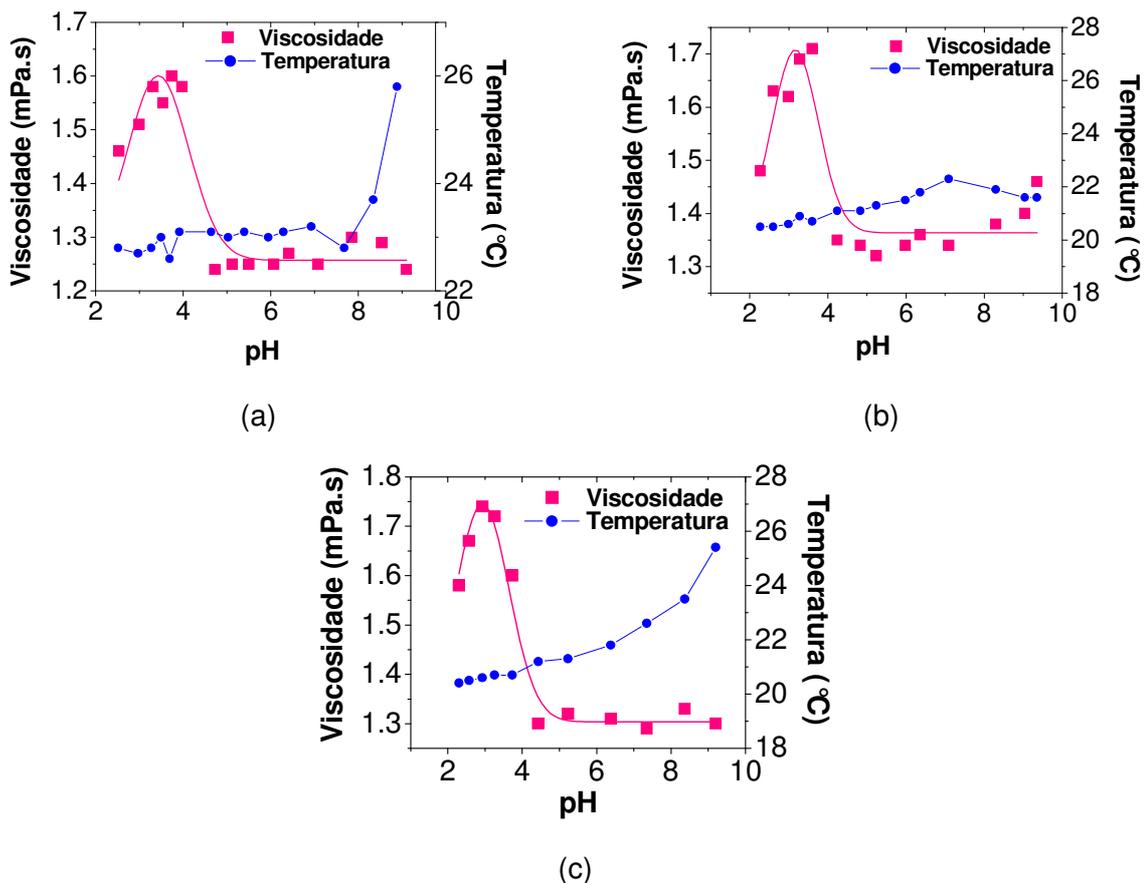


FIGURA 58: Viscosidade x pH – Alumina CL370-C, 20%p/p Sólidos: (a) 0,3%, (b) 0,5% e (c) 0,7% de Poliacrilato de Sódio (% p/p – Base Seca).

Para a alumina CT3000-SG a adição de 0,3% de poliacrilato leva o PIE para pH 4,5, e o máximo de viscosidade ocorre em pH 5. A adição de 0,5% leva o PIE para 3,8 e máximo de viscosidade ocorre em pH 4; a adição de 0,7% leva o PIE para 3,2 e o ponto máximo ocorre

em 3,6. A menor variação para essa alumina mostra que o comportamento da suspensão é regido majoritariamente pelo pH, sem grande influência de outros agentes.

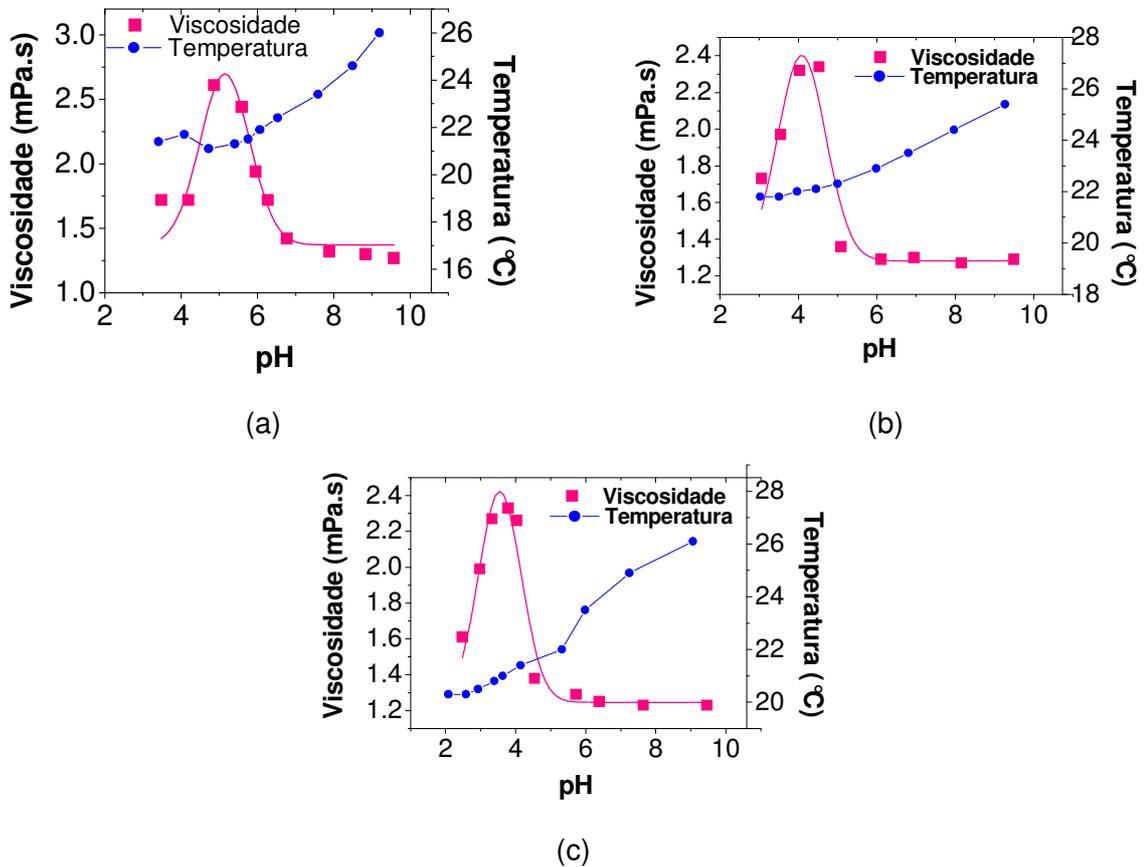


FIGURA 59: Viscosidade x pH – Alumina CT3000-SG, 20%p/p Sólidos: (a) 0,3%, (b) 0,5% e (c) 0,7% de Poliacrilato de Sódio (% p/p - Base Seca).

A adição de 0,3% de poliacrilato na alumina SM300 leva o ponto isoelétrico para pH 3,9, e o máximo de viscosidade ocorre em 4,6; a adição de 0,5% leva o PIE para 3,7 e o máximo ocorre em pH 3,3. Já a adição de 0,7% leva o PIE para 3,4 e o máximo de viscosidade ocorre em pH 3,1. Somente a adição de 0,3% apresentou um desvio grande em relação ao valor de potencial zeta, assim como para a suspensão na ausência de dispersante em que esse desvio também foi expressivo.

Um ponto que deve ser ressaltado é a magnitude dos valores de viscosidade. Para a alumina CL370-C, a adição de dispersante desloca o ponto de máximo, mas não muda a magnitude do valor máximo que não chega a 2 mPa.s. Já as aluminas CT3000-SG e SM300, além de sofrerem deslocamentos no ponto de máximo, também sofrem uma diminuição da magnitude dos valores de viscosidade.

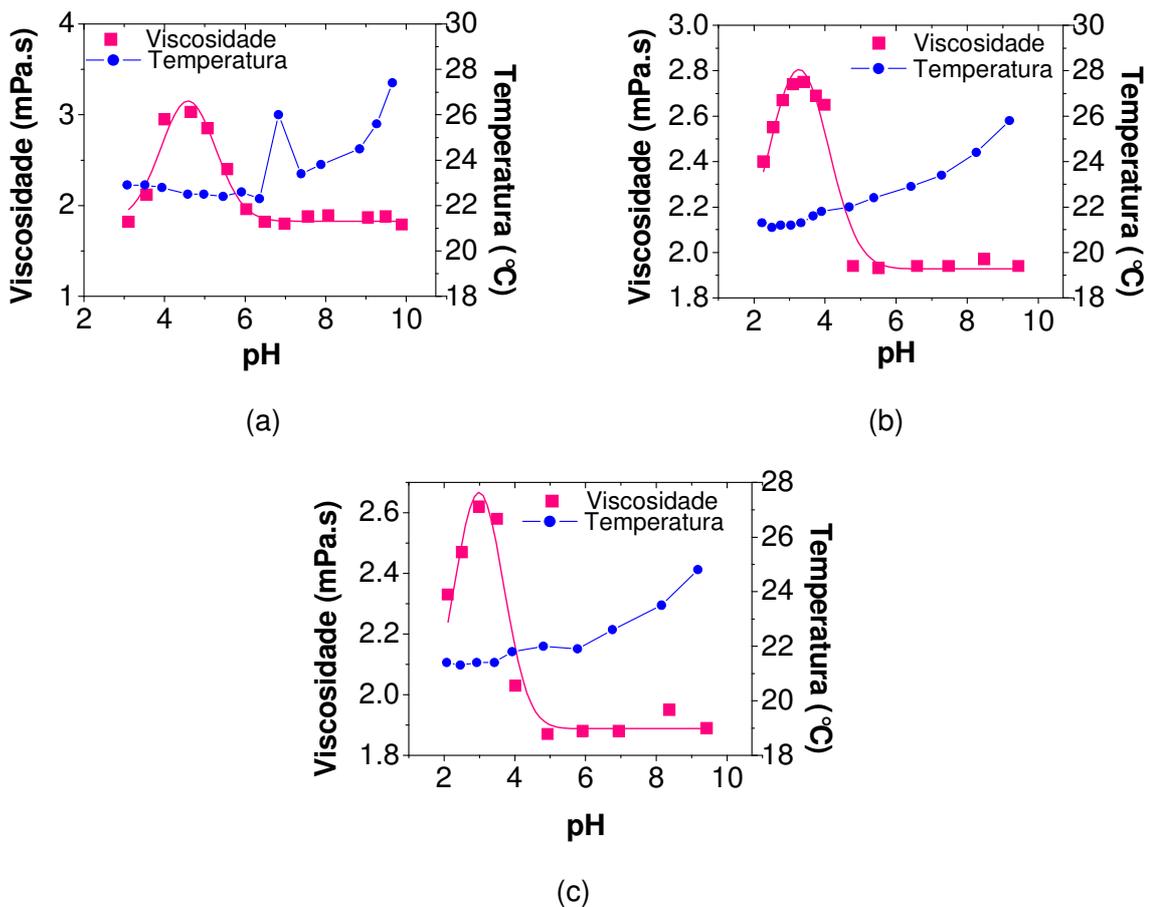


FIGURA 60: Viscosidade x pH – Alumina SM300, 20%p/p sólidos: (a) 0,3%, (b) 0,5% e (c) 0,7% de Poliacrilato de Sódio (% p/p - Base Seca).

Uma forma de otimizar a quantidade ideal de dispersante em uma suspensão é o monitoramento da viscosidade em função da quantidade de dispersante adicionado. Na **FIGURA 61** são apresentadas as curvas de viscosidade x quantidade de dispersante para as três aluminas na presença de alguns dos dispersantes estudados. Os resultados foram obtidos para polpas com 20% p/p de sólidos, em pH 9 e a temperatura ambiente, 25°C.

A alumina CL370-C apresenta um comportamento completamente diferente das demais, sendo muito pouco sensível à adição de dispersante. Mesmo levando à variação do potencial zeta do material, o que já foi confirmado, essa adição não representa melhoria no comportamento reológico das polpas. É importante ressaltar que o valor adotado de pH, igual a 9, corresponde ao valor natural atingido pelo sistema quando a alumina é adicionada à água, devido ao caráter básico desse óxido. Como o ponto isoelétrico do material encontra-se em pH 4,5, provavelmente o material dispersa-se facilmente ao ser adicionado à água, e a posterior adição de dispersante não leva a mudanças expressivas. A adição de ácido cítrico, entretanto, diminui o pH, levando à instabilidade da suspensão. Por esse fato, a viscosidade tende a aumentar com o aumento da quantidade desse dispersante.

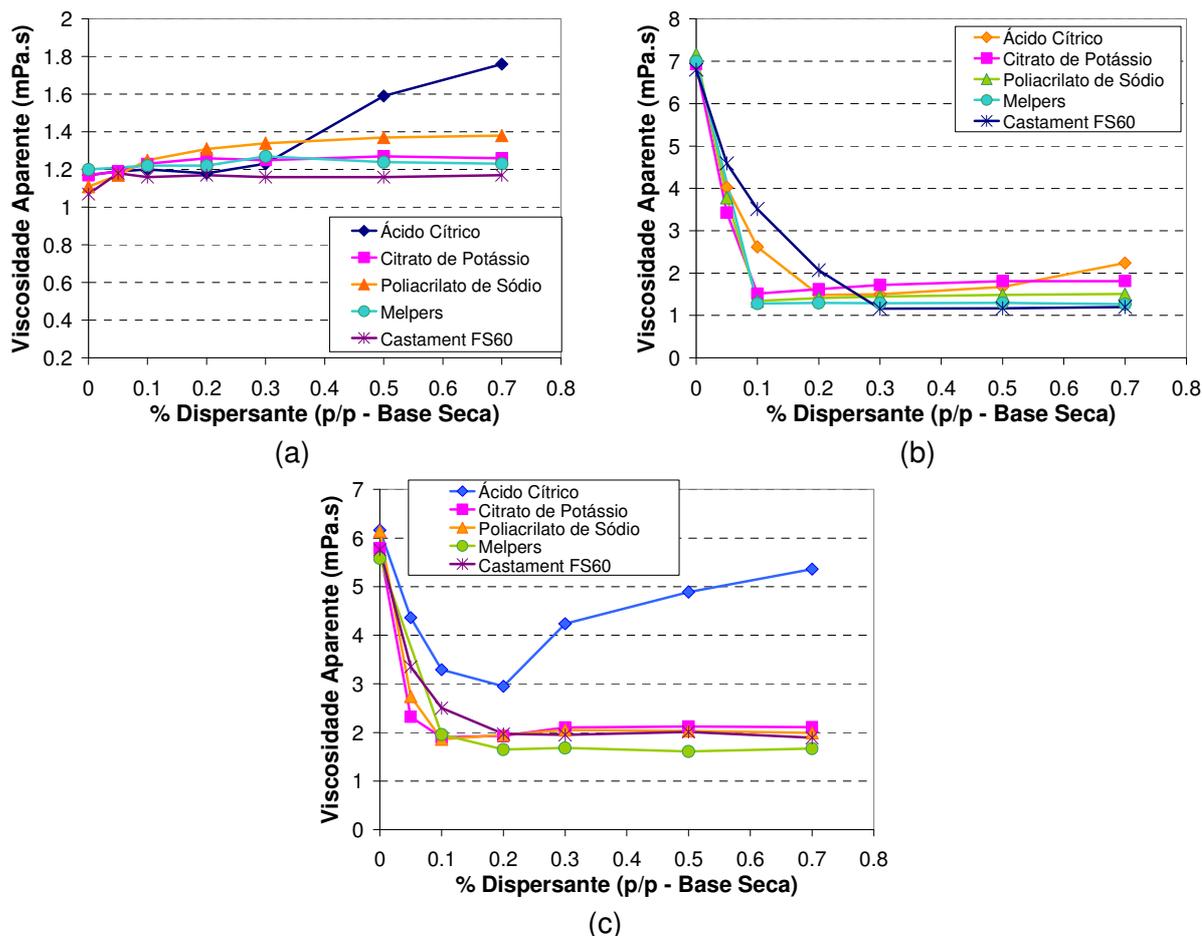


FIGURA 61: Viscosidade em Função da Quantidade de Dispersante (a) Alumina CL370-C, (b) Alumina CT3000-SG e (c) Alumina SM300.

A viscosidade das suspensões da alumina CT3000-SG, que em pH 9 encontra-se próxima ao ponto isoelétrico, diminui consideravelmente com a adição de todos os dispersantes estudados. Essa tendência é válida inclusive para o Castament FS-60, que de acordo com os resultados de potencial zeta não adsorve especificamente na superfície do material. Na verdade, a contribuição estérica deste dispersante deve ser o mecanismo mais importante, levando à dispersão do material mesmo sem elevar em módulo o valor do potencial de superfície. Para o Citrato de Potássio, o Poliacrilato de Sódio e o Melpers, a quantidade ótima corresponde a 0,1% p/p em base seca. Para o ácido cítrico 0,2% p/p e para o Castament FS-60, 0,3% p/p. Não foi observada grande variação do pH com a adição dos dispersantes, exceto, obviamente, para o ácido cítrico. Logo, se um reajuste for realizado, a quantidade de 0,1% provavelmente será encontrada como ponto ótimo, tendo sido eliminado os efeitos de variação de pH. A utilização do sal citrato torna-se portanto vantajosa.

A alumina SM300 também mostrou-se bastante sensível à adição de dispersante. Mesmo em pH 9, o material não se encontra disperso, o que mostra a dificuldade em dispersar eletrostaticamente. Como já exposto, devido à variação de pH, os resultados para o ácido

cítrico foram diferentes. O pH foi levado para próximo do ponto isoelétrico, o que explica o aumento na viscosidade da suspensão. A quantidade ótima de dispersante Castament FS-60 é igual a 0,2% p/p (base seca), e dos dispersantes Citrato de Potássio, Poliacrilato de Sódio e Melpers, igual a 0,1% p/p.

Esse estudo do grau de dispersão de um material é importante para melhorar a trabalhabilidade das polpas, já que suspensões com mesma quantidade de sólidos e diferentes graus de dispersão apresentam valores bastante distintos de viscosidade. Assim, ajustando-se parâmetros como pH, força iônica, quantidade e tipo de dispersante, é possível reduzir custos e dificuldades de processo relacionadas ao bombeamento e utilização dessas polpas. Uma boa forma de medir a dificuldade de se trabalhar com o material bruto é analisar o comportamento da suspensão em função da porcentagem de sólidos presente. A **FIGURA 62** apresenta as curvas de viscosidade em função da carga de sólidos para as aluminas CL370-C, CT3000-SG e SM300. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

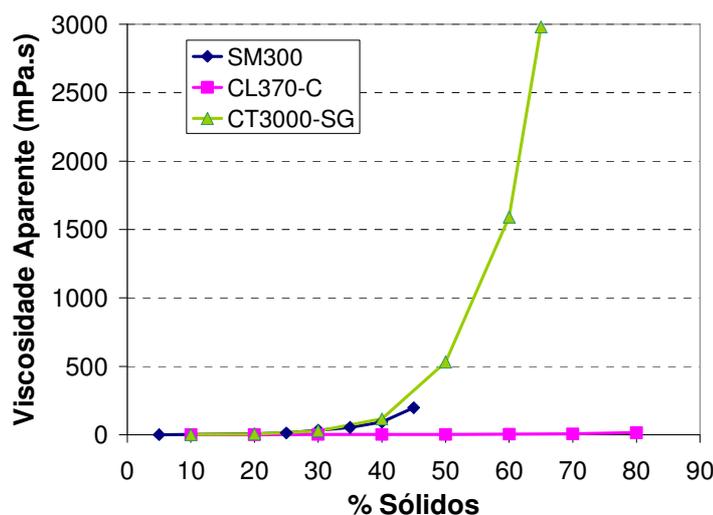


FIGURA 62: Viscosidade em Função da Carga de Sólidos para as Aluminas Estudadas, pH 9,0.

Com a alumina CL370-C é possível atingir uma carga de até 80% de sólidos com valores baixos de viscosidade (15,3 mPa.s). Já a polpa da alumina CT3000-SG com 65% de sólidos já apresenta um valor de viscosidade de 2980 mPa.s, uma diferença gritante em relação ao primeiro material. A alumina SM300 apresenta viscosidade de 198 mPa.s para a polpa com 45% de sólidos. Apesar desse último valor de viscosidade ser baixo se comparado com a alumina CT3000-SG, a baixa trabalhabilidade da suspensão impossibilitou o aumento da carga.

As propriedades superficiais da alumina CL370-C, como potencial de superfície, explicam a fluidez da polpa e a facilidade na obtenção de suspensões com alta carga de sólidos. A baixa trabalhabilidade das polpas da alumina SM300 é devido provavelmente à presença de

agregados, como mostrado pela análise de microscopia de varredura. Os altos valores de viscosidade para a alumina CT3000-SG indicam que o material se encontra aglomerado. A **FIGURA 63** apresenta a comparação entre a curva de carga de sólidos para essa alumina sem dispersante e com a adição de 0,2% p/p (base seca) de Citrato de Potássio, em pH 9,5. É possível chegar a 80% p/p de sólidos, com viscosidade relativamente baixa, o que mostra como o fator aglomeração interfere no comportamento reológico do sistema.

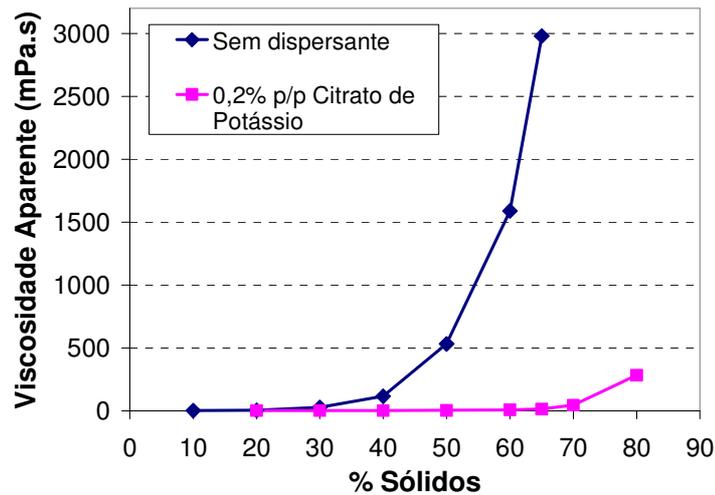
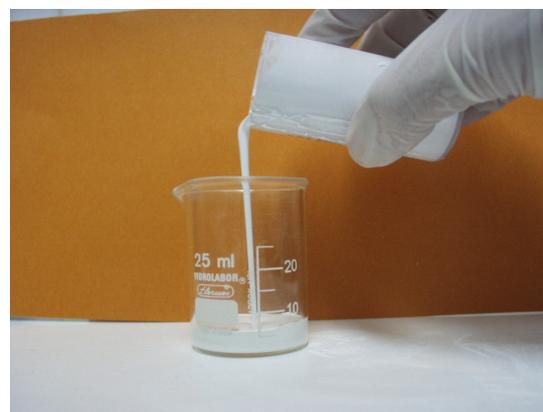


FIGURA 63: Viscosidade em Função da Carga de Sólidos – Alumina CT3000-SG Com e Sem Dispersante.

É importante relembrar que mesmo as suspensões obtidas com adição de dispersante apresentam uma mudança muito acentuada no comportamento com a variação de pH. A fotografia da **FIGURA 64** mostra na prática diferença do comportamento reológico da alumina CT3000-SG dispersa em dois diferentes valores de pH, 5 e 9. Ambas as suspensões foram obtidas com a mesma carga de sólidos, 75% p/p, porém a suspensão em pH 5 não escoava do recipiente, ao contrário da suspensão em pH 9.



(a)



(b)

FIGURA 64: Fotografias das Suspensões de Alumina CT3000-SG com 75% p/p de Sólidos e 0,2% Citrato de Potássio (p/p – Base Seca): (a) pH 5 e (b) pH 9.

5.2.3 Determinação Do Tamanho De Aglomerados

O monitoramento do tamanho dos aglomerados é uma forma de avaliar o grau de dispersão de um sistema, já que espera-se que na região do ponto isoelétrico o material esteja mais aglomerado devido à ausência de cargas repulsivas na superfície, assim como no ponto de maior de viscosidade. Como a técnica DLS utiliza-se do espalhamento de luz para determinar o tamanho de partícula, em materiais aglomerados o resultado corresponde ao tamanho do aglomerado, e não ao tamanho da partícula em si. Essa constatação é muito importante, pois torna a técnica útil em estudos de dispersão.

A **FIGURA 65** apresenta os resultados de tamanho médio de partícula em função do pH para as aluminas CL370-C, CT3000-SG, MH e SM300, medidos pela técnica DLS. Na região de pH próxima ao ponto isoelétrico o material realmente apresenta maior tamanho de 'partícula', ou seja, encontra-se aglomerado. A alumina CL370-C que apresenta o PIE em pH 4,5, também apresenta maior tamanho de partícula nessa região. O mesmo pode ser afirmado para as aluminas CT3000-SG, MH e SM300, que apresentam o PIE em 9,1, 8 e 5,5, respectivamente.

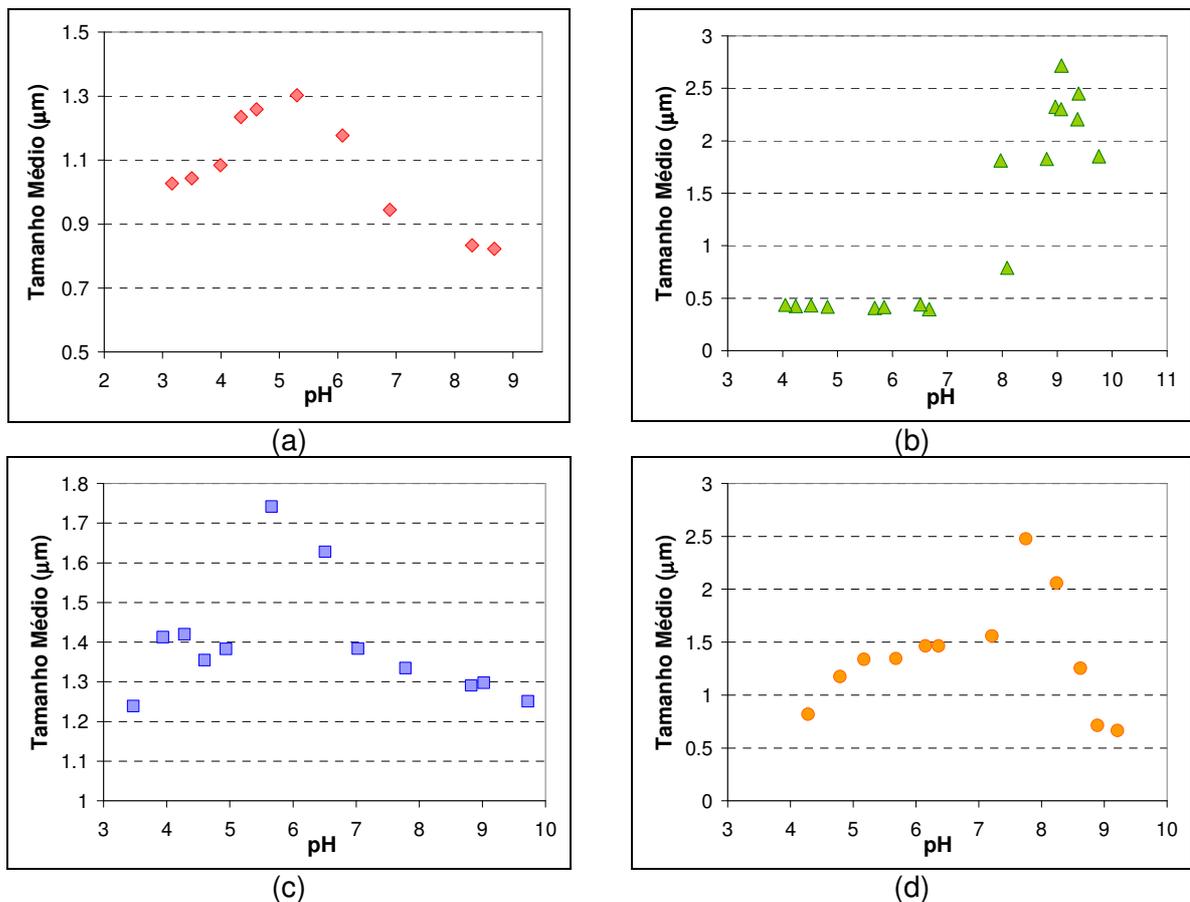


FIGURA 65: Tamanho Médio x pH: (a) Alumina CL370-C, (b) Alumina CT3000-SG, (c) Alumina SM300 e (d) Alumina MH.

A **TABELA 12** apresenta resumidamente a região de pH correspondente ao ponto isoelétrico a partir das análises de potencial zeta, viscosidade e tamanho de aglomerados em função do pH, para as quatro aluminas estudadas.

TABELA 12: Ponto Isoelétrico (ou região englobando o mesmo) determinado a partir de potencial zeta, viscosidade e tamanho de aglomerado em função do pH, para as aluminas estudadas.

Técnica	CT3000-SG	CL370-C	SM300	MH
Potencial Zeta / Após preparo da solução	8,7	7,1	6,8	8,6
Potencial Zeta / Após 1 hora de estabilização	9,1	4,5	5,5	7,9
Viscosidade	8,4 - 9,5	4,7 - 6	6 - 8,5	-
Tamanho de aglomerados	9	5	5,7	7,8

5.2.4 Ensaios de Sedimentação

O ensaio de sedimentação é a forma mais prática de avaliar o comportamento da suspensão, pois, assim como o teste de viscosidade, pode ser realizado com os parâmetros mais próximos das necessidades reais, sem necessidade de diluição.

A alumina CL370-C apresentou comportamento muito parecido na presença ou ausência de dispersante. Não ocorre formação de zona de líquido clarificado, o que indica a dispersão do material. Entretanto, ocorre em todos os casos a formação da zona de sedimentos compactados, o que mostra a pouca estabilidade das partículas maiores. Devido à elevada turbidez da suspensão, foram construídos perfis de concentração de sólidos em função da altura da proveta, após um tempo fixo de sedimentação.

A alumina CT3000-SG apresentou comportamento diferenciado, tanto com a variação de pH, quanto com a adição de dispersantes. A **FIGURA 66** apresenta os valores dos volumes da suspensão após um dia e após uma semana para a alumina CT3000-SG, em função do pH. Como volume da suspensão, convencionou-se o volume que separa a região de líquido clarificado da região que contém material particulado, que pode estar na forma suspensa ou sedimentada. Essa convenção é interessante já que para suspensões com alto grau de dispersão a distinção entre as demais zonas é de difícil visualização.

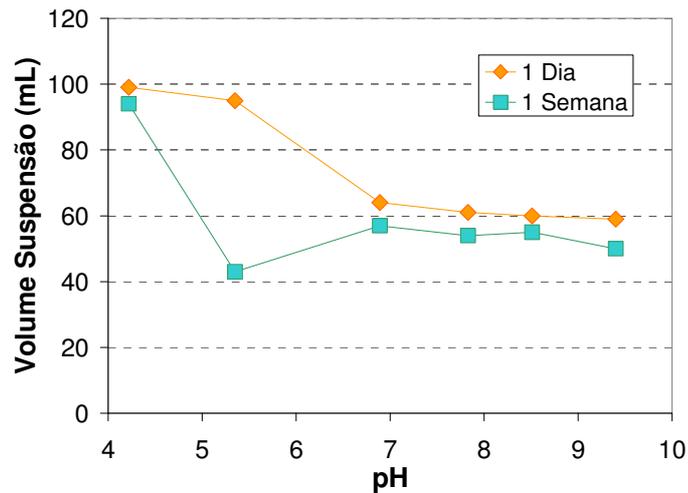


FIGURA 66: Volume da Suspensão x pH – Alumina CT-3000 SG, 20% p/p de Sólidos.

Para pH 4,2, foi observado um comportamento de suspensão dispersa, sendo que a altura da zona turva manteve-se elevada durante o período do teste (1 semana). A formação da zona 4 (sedimentos compactados) não foi facilmente visualizada devido à alta opacidade da zona acima, porém ao final do teste foi possível identificar a formação dessa zona, com 7 mL de sedimentos compactados. Em pH 5,3, inicialmente a suspensão caracterizou-se dispersa mantendo um volume elevado da zona turva durante um dia, porém o sistema não apresentou-se estável, sendo que em uma semana os sólidos sedimentaram completamente, formando 43 mL de sedimentos. Para os pontos medidos entre do pH 6,8 e 9,4, foi observado um comportamento de suspensão floculada, sendo observada a total sedimentação dos sólidos no período de um dia e compactação desses sedimentos no período de uma semana. Esses resultados estão de acordo com os dados de potencial zeta e viscosidade, já que o esperado é que a região em torno do ponto isoelétrico apresente comportamento de suspensão floculada.

Os testes de sedimentação em função da quantidade de dispersante são apresentados a seguir. Na **FIGURA 67** é mostrado o comportamento da suspensão para diferentes quantidades de Poliacrilato de Sódio e na **FIGURA 68** para o Polimetacrilato de Amônio.

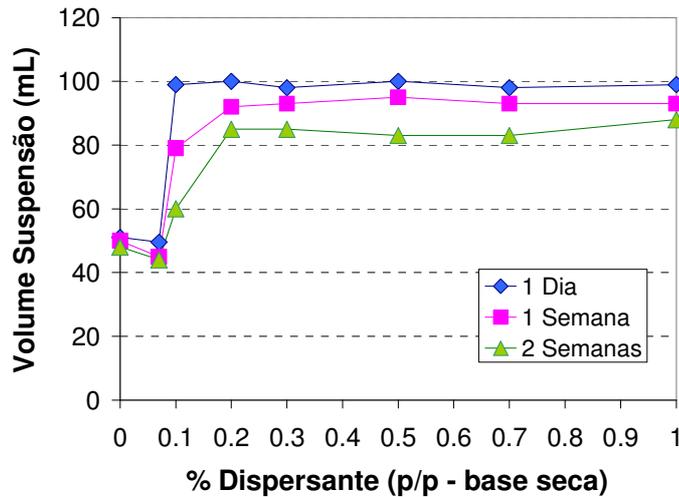


FIGURA 67: Teste de Sedimentação para Alumina CT-3000 SG (20%p/p de Sólidos) – Poliacrilato de Sódio.

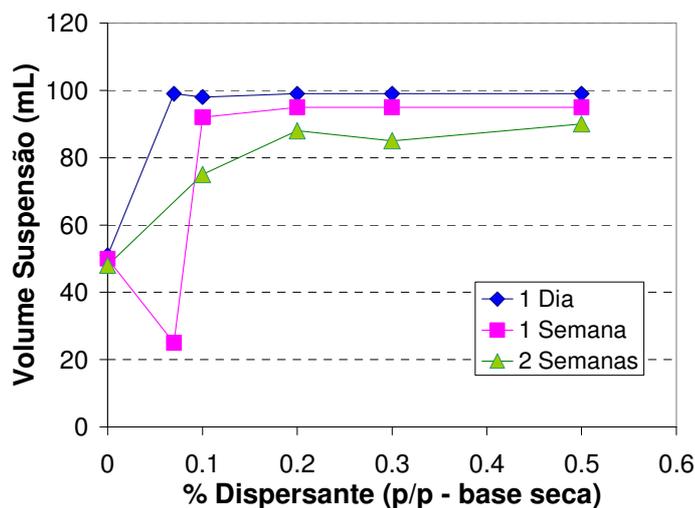


FIGURA 68: Teste de Sedimentação para Alumina CT-3000 SG (20%p/p de Sólidos) – Polimetacrilato de Amônio.

Para o Poliacrilato de Sódio, a adição de 0,07% foi insuficiente para dispersar a alumina. A partir de 0,1% adicionado, o material permanece disperso, mantendo a zona turva elevada por um dia, confirmando os dados obtidos nos ensaios de viscosidade. Porém, em um período maior de tempo ocorre sedimentação e uma maior estabilidade é observada a partir de 0,2%. Os resultados para o polimetacrilato de amônio são semelhantes, sendo também fixado o ponto de 0,2% como o valor ideal pela maior estabilidade das suspensões. A quantidade de 0,07% desse dispersante inicialmente leva a uma boa dispersão, mantendo a suspensão estável por um dia, porém no período de uma semana ocorre sedimentação, mostrando a baixa estabilidade atingida. A zona de sedimentos formada tem altura menor que a zona da suspensão sem dispersante, pelo fato das partículas estarem melhor empacotadas, e diminuindo o volume dos sedimentos. Esse resultado refina a tendência

apresentada pela curva de viscosidade x quantidade de dispersante, já que a medida de viscosidade é instantânea após a adição do mesmo, e não leva em consideração a estabilidade da suspensão.

Os testes realizados com a alumina SM300 mostram forte tendência à sedimentação. A agitação em ultrassom e utilização de dispersantes não são suficientes para quebrar esses agregados, logo, nenhuma dispersão estável foi obtida.

Na **FIGURA 69** é apresentada a fotografia das suspensões das aluminas CT3000-SG, CL370-C e SM300, sem aditivos e sem ajuste de pH. O valor de pH das suspensões é por volta de 9. O comportamento diferenciado da alumina CL370-C é facilmente observado, não sendo visualizada a zona de líquido clarificado, visível para as outras aluminas.

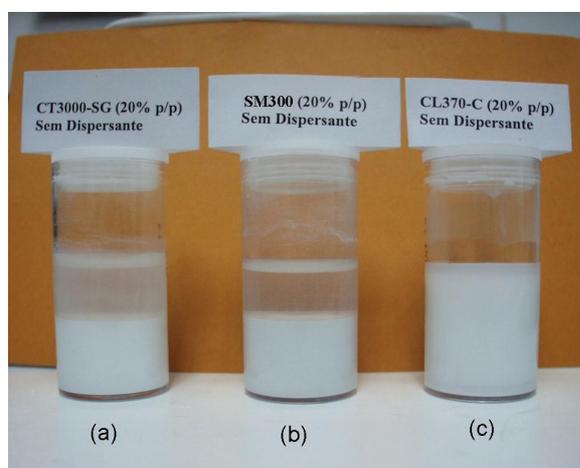


FIGURA 69: Fotografia das Dispersões das Aluminas Com 20% em Peso de Sólidos em pH 9,0: (a) CT3000-SG, (b) SM300 e (c) CL370-C.

Da **FIGURA 70** à **FIGURA 72** são apresentadas as fotografias das suspensões de alumina CL370-C, CT3000-SG e SM300 com diferentes dispersantes em pH 9,0.

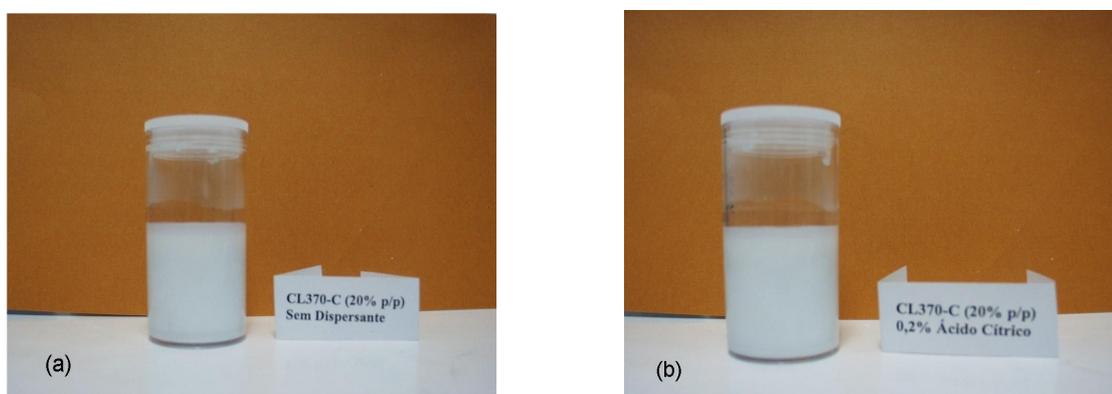


FIGURA 70: Suspensões de Alumina CL370-C com 20% em Peso de Sólidos em pH 9,0: (a) Sem Dispersante e (b) 0,2% Ácido Cítrico (% p/p – Base Seca).

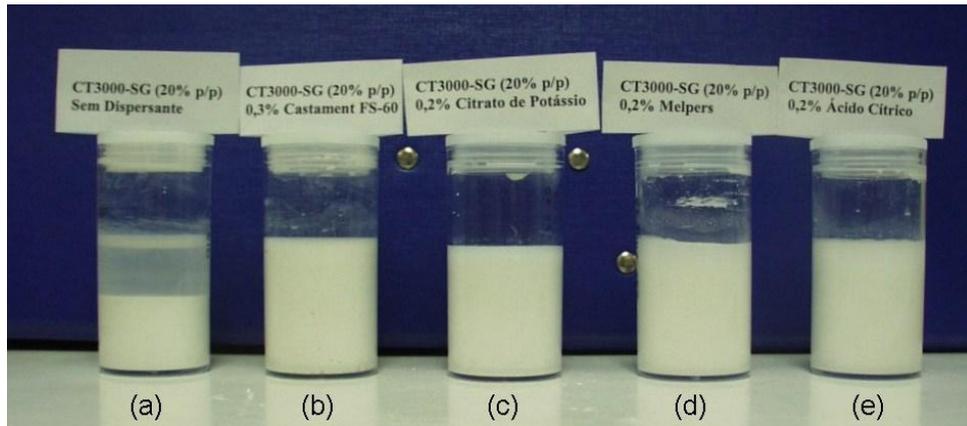


FIGURA 71: Suspensões da Alumina CT3000-SG com 20% em Peso de Sólidos em pH 9,0: (a) Sem Dispersante, (b) 0,3% Castament FS-60, (c) 0,2% Citrato de Potássio, (d) 0,2% Melpers e (e) 0,2% Ácido Cítrico (% p/p – Base Seca).

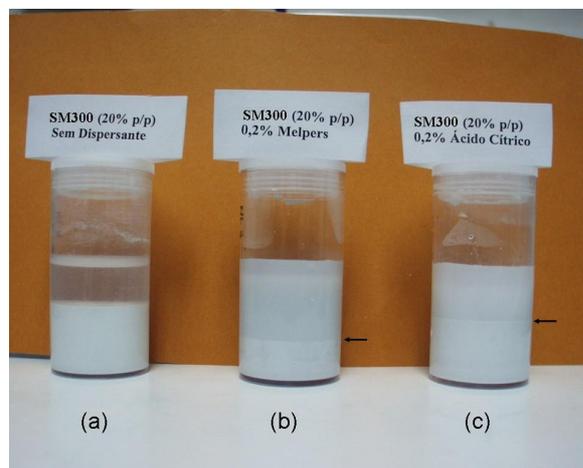


FIGURA 72: Suspensões da Alumina SM300 com 20% em Peso de Sólidos em pH 9,0: (a) Sem Dispersante, (b) 0,2% Melpers e (c) 0,2% Ácido Cítrico (% p/p – Base Seca).

É facilmente perceptível que o comportamento da suspensão da alumina CL370-C não varia significativamente na presença de dispersante, dado que nessa região a dispersão eletrostática provavelmente já é suficiente nessa região. Já a alumina CT3000-SG apresenta grande variação no comportamento na presença dos aditivos, sendo obtidas boas dispersões. A alumina SM300 não dispersa-se facilmente, e é observada a formação de uma grande zona de sedimentos (indicados na fotografia por uma seta), mesmo estando em uma faixa de pH distante do ponto isoelétrico.

A partir desses resultados, foi estudada uma rota adicional para obtenção da alumina SM300 a partir do hidróxido de alumínio, sem formação de agregados.

5.2.5 Etapas De Queima Do Hidróxido De Alumínio

A partir do hidróxido de alumínio usado como precursor da alumina SM300, foram realizadas etapas de queima com a utilização de agentes mineralizantes, visando obter a alumina em fase α em temperaturas mais baixas, como forma de evitar a sinterização dos grãos. A **FIGURA 73** apresenta os difratogramas de raios X dos materiais obtidos após a queima nas diversas condições adotadas. A **TABELA 13** apresenta os resultados de tamanho de partícula (DLS) para os materiais estudados e a interpretação da difração de raios X.

TABELA 13: Resultados de Tamanho de Partícula e Difração de Raios X para as Amostras Calcinadas em Diferentes Condições.

Teste	DRX*	Tamanho Médio de Partícula – Análise de Cumulantes / DLS (nm)
Antes da Queima	Amorfo	1700
1200°C / Sem Patamar	Alumina Alfa	1600
1050°C / 1h – Vapor D'água	Alumina Alfa Alumina Delta Alumina Theta (traços) Amorfo	1450
1150°C / 1h – Vapor D'água	Alumina Alfa	1950
1200°C / 1h – Vapor D'água	Alumina Alfa	3240
1050°C / 1h – 0,1% AlF ₃	Alumina Alfa Alumina Delta Alumina Theta Amorfo	1500
1150°C / 1h – 0,1% AlF ₃	Alumina Alfa	940
1200°C / 1h – 0,1% AlF ₃	Alumina Alfa	1420
1050°C / 1h	Alumina Alfa Alumina Delta Alumina Theta Amorfo	1540
1150°C / 1h	Alumina Alfa Alumina Delta (traços) Alumina Theta (traços) Amorfo	2015

* ICDD 10-0173 (α) / 23-1009 (θ) / 29-0063 (δ)

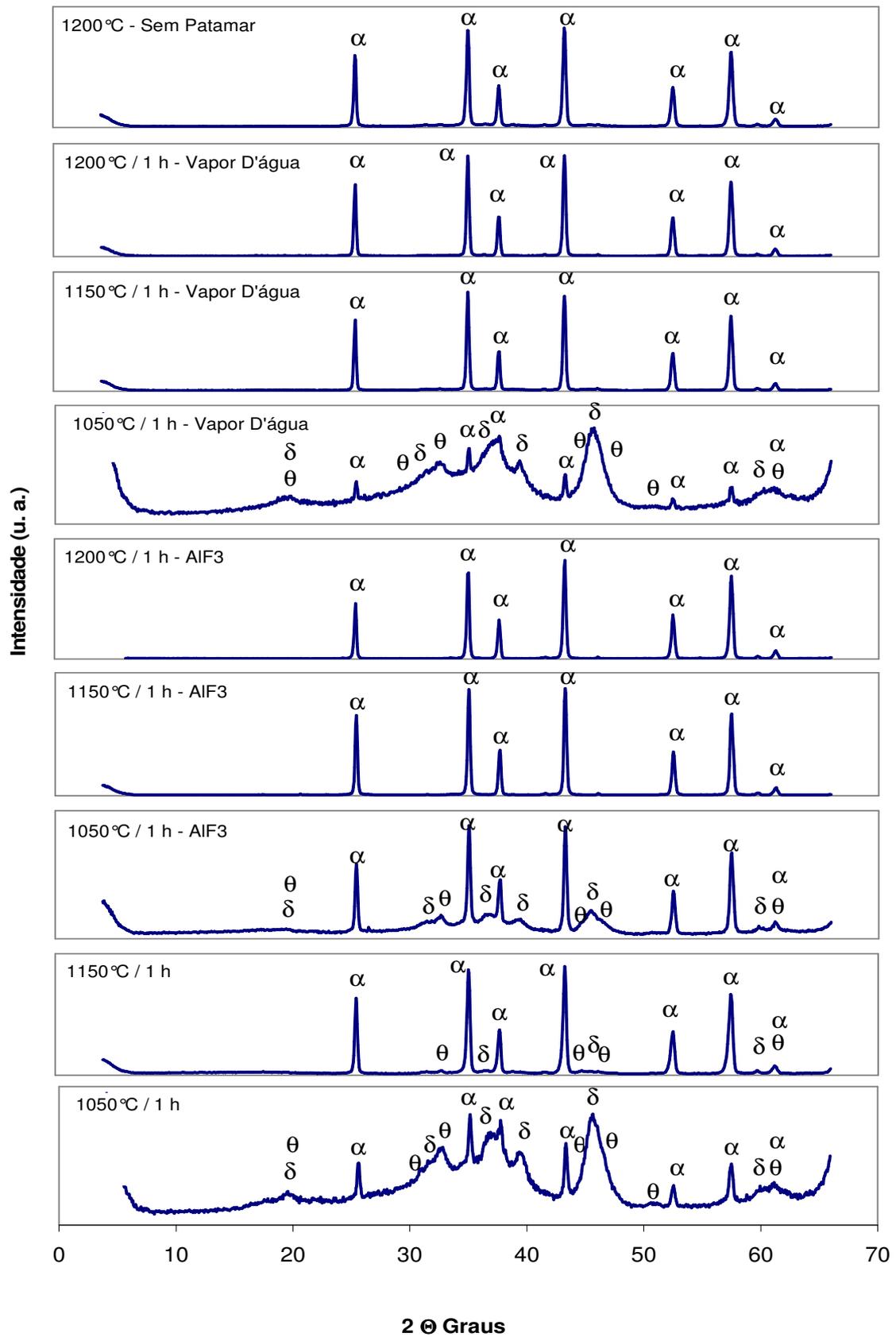


FIGURA 73: Difratogramas de Raios X das Amostras Calcinadas em Diferentes Condições.

Entre as calcinações realizadas em 1050°C, o material com fluoreto de alumínio apresentou linhas de difração muito mais definidas, mostrando que esse é um melhor mineralizante no processo de transformação para a fase alfa, se comparado com o vapor d'água. Porém, ainda pode ser observada a presença de outras fases para essa amostra, como mostrado na **TABELA 13**. A calcinação com vapor apresentou os mesmos resultados da queima comum ao ar nessa temperatura.

Nas queimas realizadas a 1150°C, é obtida praticamente a fase alfa pura, sendo ainda observados pequenos traços de outras fases na calcinação sem agente mineralizante. Como esperado, com um aumento da temperatura de queima para 1200°C, apenas a fase alfa é obtida. A queima sem agente mineralizante e com tempo de patamar igual a zero também levou à obtenção da fase alfa, o que mostra ser desnecessário um tempo longo de patamar dependendo da temperatura do processo.

Quanto ao tamanho de partícula, para a amostra calcinada com injeção de vapor d'água é observado o aumento do tamanho com o aumento da temperatura de queima. Já para o AlF_3 , esse aumento não foi observado, o que mostra que mesmo atuando como acelerador para a conversão de fases, esse aditivo não levou à aceleração do crescimento dos grãos. Esse resultado é bastante inusitado, já que trata-se de um mineralizante, e além disso alguns autores relatam um aumento considerável no tamanho de partícula com a utilização desse aditivo [62,80,81]. O resultado aqui obtido provavelmente se deve à forma de mistura do aditivo ao hidróxido, antes da calcinação, utilizando-se moinho de bolas. O processamento do hidróxido antes da calcinação tem forte influência no tamanho final de partícula e na fase obtida [82].

A micrografia do hidróxido de alumínio (**FIGURA 74**) mostra a presença de grãos finos bastante aglomerados.

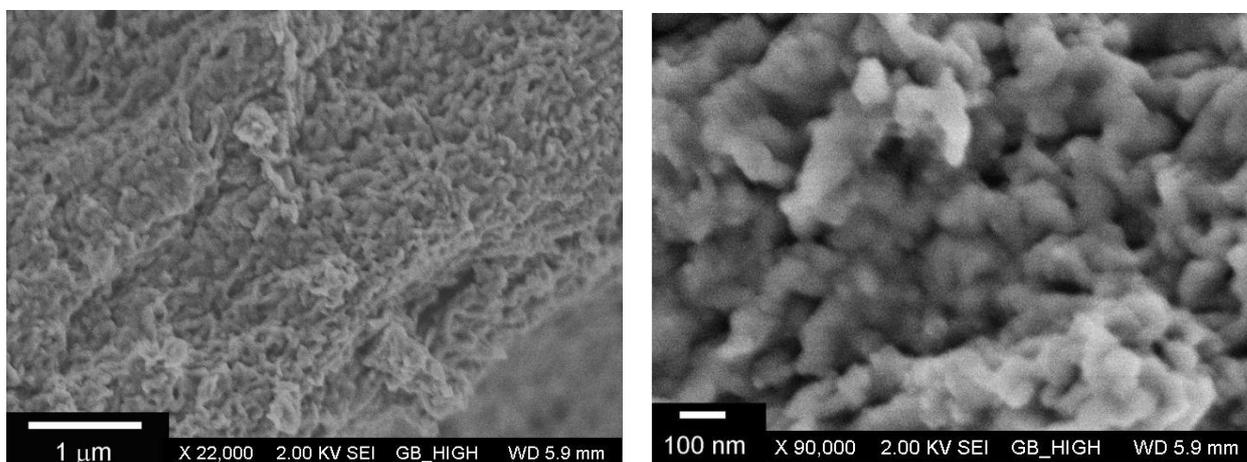


FIGURA 74: Imagens de Elétrons Secundários por Microscopia Eletrônica de Varredura – Hidróxido de Alumínio (CPqD-Magnesita Refratários SA).

As amostras calcinadas a 1050°C apresentam-se bastante aglomeradas (**FIGURA 75**), sendo possível observar partículas bem finas, por volta de 100 nm, formando estruturas micrométricas, o que explica o resultado de tamanho obtido pela técnica DLS. Não é possível perceber diferenças quanto ao grau de sinterização entre as queimas realizadas nessa temperatura, a partir das imagens obtidas.

O material calcinado a 1150°C apresenta-se bastante agregado nas três queimas realizadas (**FIGURA 76**). Aparentemente o grau de sinterização do material sem agentes mineralizantes (**FIGURA 76 a**) foi menor, e o material apresenta-se com agregados menos compactados. O material queimado com AlF_3 (**FIGURA 76 b**) apresenta o maior grau de sinterização, sendo possível observar uma estrutura compacta grande, resultante da união das partículas. Em algumas partes do material a sinterização foi tão pronunciada que as partículas menores aparecem como rugosidade na superfície das grandes partículas formadas durante a queima. Da mesma forma, as partículas do material queimado com vapor d'água (**FIGURA 76 c**) apresentam-se bastante sinterizadas.

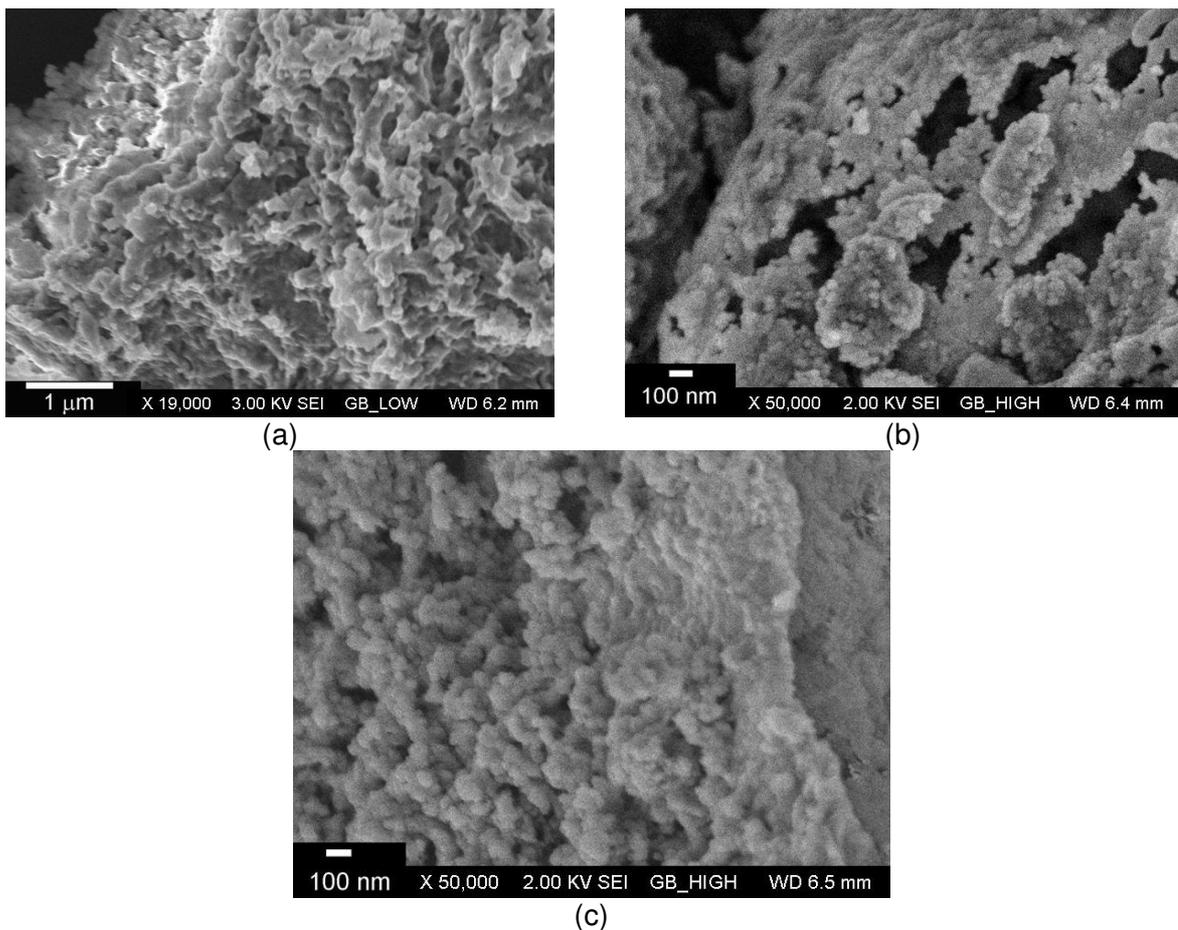


FIGURA 75: Imagens de Elétrons Secundários por Microscopia Eletrônica de Varredura – Amostra Calcinada a 1050°C / 1h (a) Sem Utilização de Agentes Mineralizantes, (b) 0,1% AlF_3 e (c) Com Injeção de Vapor D'água Durante a Queima (CPqD-Magnesita Refratários SA).

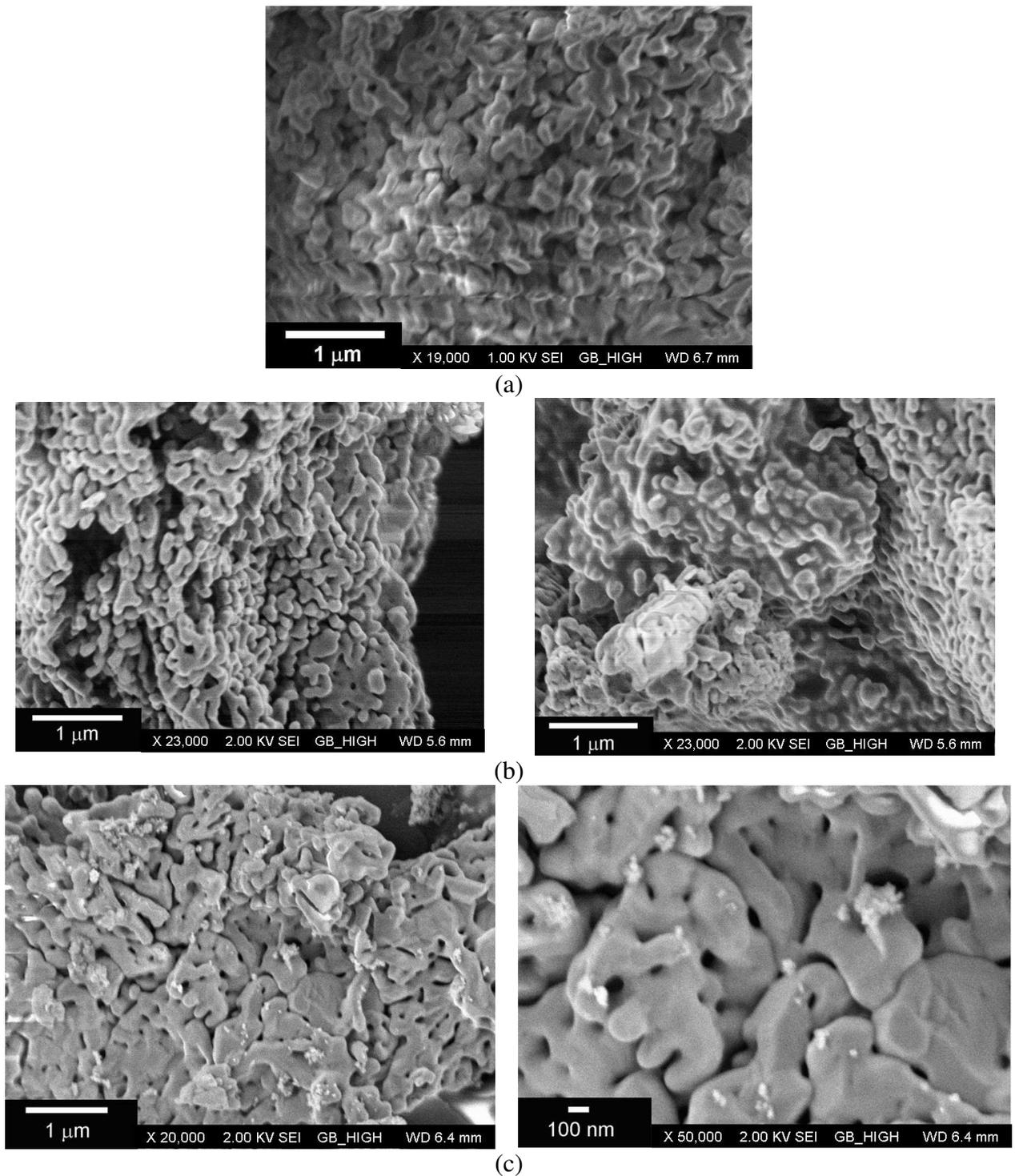


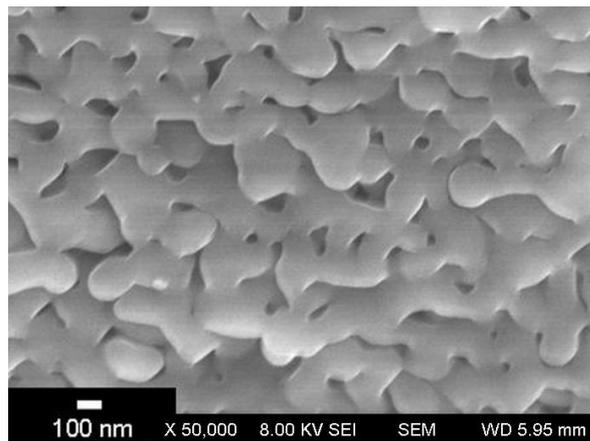
FIGURA 76: Imagens de Elétrons Secundários por Microscopia Eletrônica de Varredura – Amostra Calcinada a 1150 °C / 1h, (a) Sem Utilização de Agentes Mineralizantes, (b) 0,1% p/p AlF_3 e (c) Com Injeção de Vapor D'água Durante a Queima (CPqD-Magnesita Refratários SA).

A **FIGURA 77 a** apresenta a imagem do material calcinado por 2 horas a 1200 °C. As partículas também formam agregados, assim como no material queimado na mesma temperatura sem tempo de permanência no patamar de 1200 °C (**FIGURA 77 b**). Entretanto esse problema ocorre em menor grau para o segundo material, sendo possível observar de

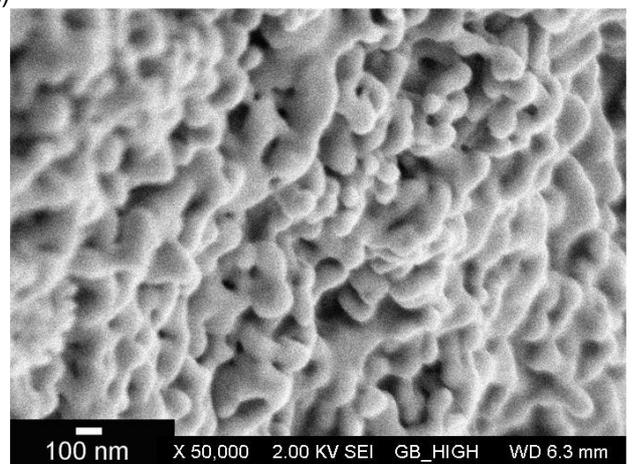
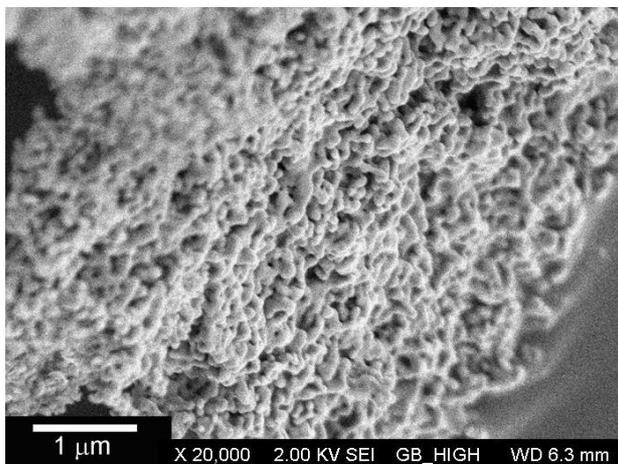
forma mais pronunciada o contorno das partículas. Além disso, o crescimento dessas foi menos pronunciado, já que em um tempo menor de queima a difusão de material que favorece o crescimento do grão é menor.

Nesta mesma temperatura de 1200°C, e com tempo de patamar de 1 h, a queima com fluoreto de alumínio levou à obtenção de grãos finos (150 nm), porém sinterizados (**FIGURA 78 a**). A queima com vapor d'água levou à obtenção de grãos maiores também sinterizados (**FIGURA 78 b**).

Os resultados dos ensaios de queima mostram a possibilidade de obtenção da fase alfa em temperaturas menores, principalmente com a utilização de fluoreto de alumínio. O problema de não agregação das partículas, entretanto, não foi contornado, o que mostra que a sinterização ainda ocorre nessas temperaturas. Logo, para trabalhos futuros, torna-se necessário um estudo mais aprofundado de todas as variáveis que possam levar à retardação desse processo, único caminho que viabilizaria a utilização da alumina SM300 para ensaios de dispersão.



(a)



(b)

FIGURA 77: Imagens de Elétrons Secundários por Microscopia Eletrônica de Varredura – Amostra Calcinaada a 1200°C, Sem Utilização de Agentes Mineralizantes: (a) Patamar de 2h e (b) Sem Patamar (CPqD-Magnesita Refratários SA).

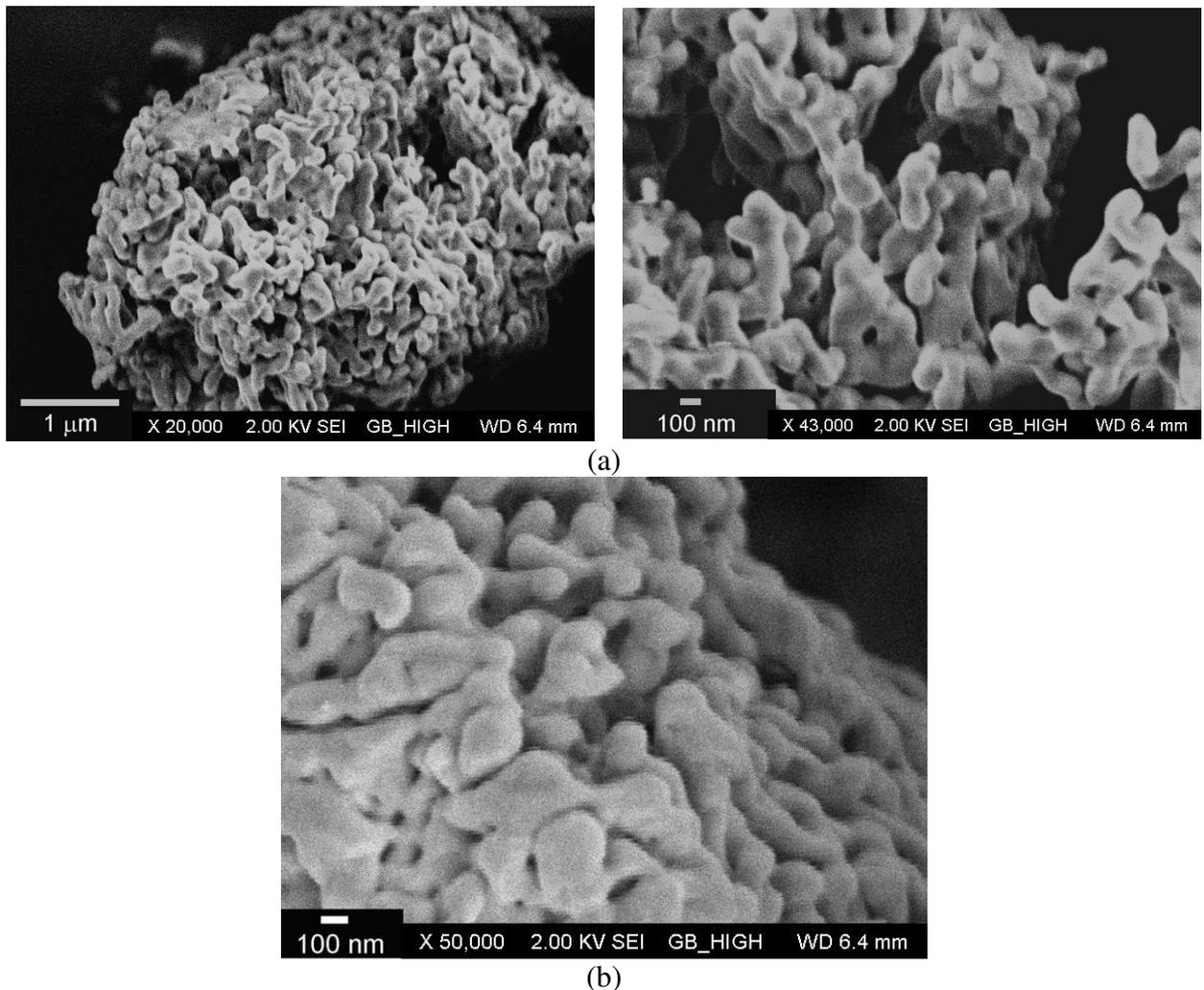


FIGURA 78: Imagens de Elétrons Secundários por Microscopia Eletrônica de Varredura – Amostra Calcinada a 1200 °C / 1h, (a) 0,1% AlF_3 e (b) Injeção de Vapor D'água Durante a Queima (CPqD-Magnesita Refratários SA).

Como a alumina CT3000-SG apresentou os melhores resultados nos ensaios de dispersão em relação à sensibilidade às variáveis, foi utilizada no planejamento experimental descrito na metodologia, de forma a determinar outras variáveis de peso no processo de dispersão.

5.2.6 Análise do Planejamento Experimental

Para cada experimento, foram analisadas quatro variáveis dependentes: a viscosidade da suspensão obtida, o tamanho de partícula em suspensão, o potencial zeta e o comportamento no teste de sedimentação.

A viscosidade da suspensão é um parâmetro muito importante para a caracterização do grau de dispersão das partículas. Porém é necessário ressaltar que no planejamento adotado, o que se deseja relacionar não é somente o valor absoluto da viscosidade, mas a

influência do tratamento na redução da mesma. Assim, é possível afirmar que determinado tratamento aumenta a dispersão das partículas se reduz a viscosidade da suspensão. O valor absoluto não se relaciona apenas à dispersão já que também é dependente do nível da carga de sólidos, como já mostrado. A suspensão da alumina CT3000-SG com 30% de sólidos e sem nenhum tratamento apresenta viscosidade igual a 28,1 mPa.s e a suspensão com 70% de sólidos igual a 2980 mPa.s, em temperatura ambiente.

A **TABELA 14** apresenta os resultados de viscosidade dos experimentos, bem como a redução da viscosidade provocada por cada tratamento na suspensão “bruta”.

TABELA 14: Resultados de Viscosidade para Cada Ensaio do Experimento Planejado.

Experimento	Viscosidade (mPa.s)	Temperatura (°C)	Varição em relação à polpa sem tratamento.
1	16,40	28,3	-99,45%
2	5,85	32,6	-79,18%
3	1,67	29,1	-94,06%
4	1,62	31,8	-94,23%
5	13,70	38,6	-51,25%
6	18,50	30,6	-99,38%
7	2100,00	25,5	-29,53%
8	1520,00	24,2	-48,99%

Primeiramente foram analisadas a influência de cada tratamento no valor absoluto de viscosidade. A **FIGURA 79** apresenta o gráfico de pareto para os efeitos das variáveis independentes nesse parâmetro.

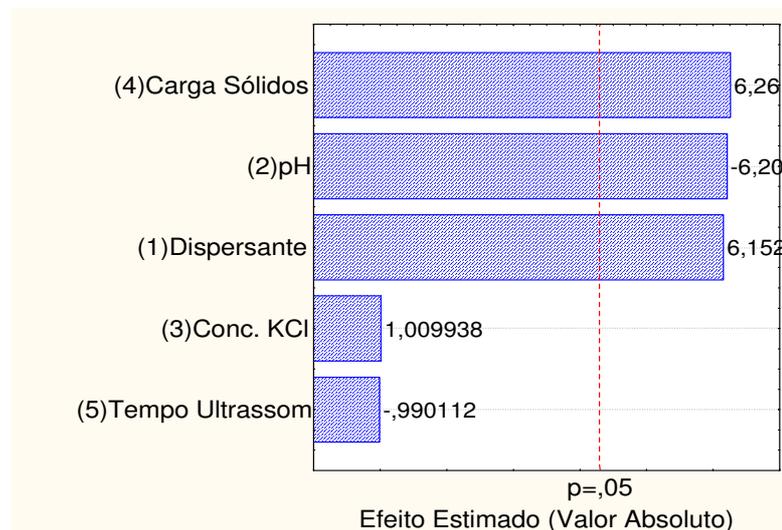


FIGURA 79: Gráfico de Pareto para os Efeitos de Cada Variável na Viscosidade.

A carga de sólidos, como esperado, é o fator que mais influi no comportamento reológico da suspensão. Em seguida, as variáveis que também têm influência significativa são o pH e o dispersante, que influem diretamente no grau de dispersão das partículas, afetando a viscosidade. A **TABELA 15** apresenta a análise de variância para a variável dependente

‘viscosidade da suspensão’, que mostra que apenas as três variáveis apresentam valor p menor que o nível de significância de 0,05. Essas variáveis apresentam os maiores valores de F, como esperado. Como discutido no **APÊNDICE B**, o parâmetro F é a razão entre a média quadrática dos tratamentos e a média quadrática do erro aleatório. Essa razão apresenta uma distribuição de Fisher, e valores de F maiores que o tabelado (para o número de graus de liberdade do sistema) significam que a média de determinado tratamento tem influência significativa no resultado estudado.

TABELA 15: Tabela ANOVA para a Variável Viscosidade.

Fator	Variável: Viscosidade / $R^2=0,98328$.				
	SS	df	MS	F	p
(1)Dispersante	1592077	1	1592077	37,86	0,025
(2)pH	1621224	1	1621224	38,55	0,025
(3)Conc. KCl	42895	1	42895	1,02	0,419
(4)Carga Sólidos	1648982	1	1648982	39,21	0,025
(5)Tempo Ultrassom	41228	1	41228	0,98	0,426
Erro	84110	2	42055		
Total SS	5030517	7			

SS= Soma Quadrática; df= Graus de Liberdade; MS= Média Quadrática.

A **FIGURA 80** apresenta o gráfico de Pareto para redução da viscosidade em relação à suspensão sem tratamento como variável dependente. O pH é o fator que mais influi na redução da viscosidade das suspensões. As outras variáveis não apresentam peso significativo.

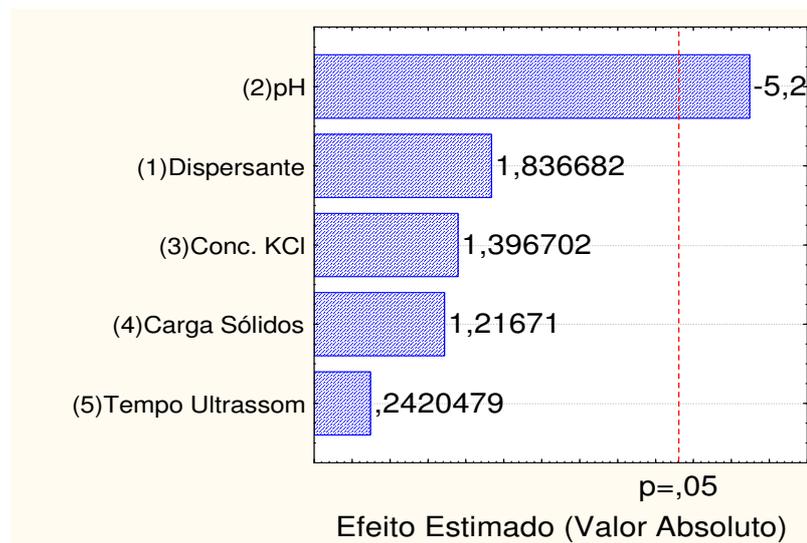


FIGURA 80: Gráfico de Pareto para os Efeitos de Cada Variável na Redução da Viscosidade em Relação à Polpa sem Tratamento.

É importante ressaltar que o fator dispersante aqui utilizado é uma variável qualitativa, que se refere apenas ao estudo do tipo de dispersante utilizado. A quantidade de dispersante, variável chave na dispersão dos materiais, foi previamente otimizada, sendo usado para os

testes 0,2% em peso de alumina, que é o valor ótimo para ambos os dispersantes. O que se conclui em relação ao dispersante nessa análise é que o tipo de dispersante, entre os dois estudados, não é uma variável significativa para a dispersão, porém a presença do mesmo é imprescindível. Na **TABELA 16** é apresentada a análise de variância para a redução de viscosidade com os tratamentos, mostrando a significância da variável pH, que apresenta menor valor p e o maior valor do parâmetro F.

TABELA 16: Tabela ANOVA para a Variável Redução da Viscosidade em Relação à Polpa sem Tratamento.

Variável: Redução da Viscosidade / R²=0,94494.					
Fator	SS	df	MS	F	p
(1) Dispersante	0,048750	1	0,048750	3,37	0,208
(2) pH	0,396807	1	0,396807	27,46	0,035
(3) Conc. KCl	0,028191	1	0,028191	1,95	0,297
(4) Carga Sólidos	0,021393	1	0,021393	1,48	0,348
(5) Tempo Ultrassom	0,000847	1	0,000847	0,06	0,831
Erro	0,028903	2	0,014451		
Total SS	0,524891	7			

SS= Soma Quadrática; df= Graus de Liberdade; MS= Média Quadrática.

Na **TABELA 17** são apresentados os resultados para o Potencial Zeta.

TABELA 17: Resultados de Potencial Zeta para cada Ensaio do Experimento Planejado.

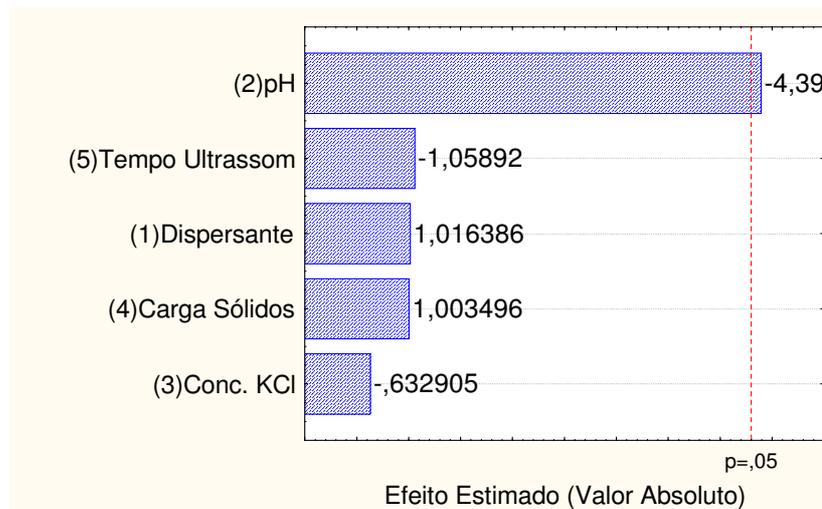
Experimento	pH	Potencial Zeta (mV)
1	7,85	-41,4
2	5,08	-1,9
3	7,20	-44,0
4	7,10	-37,5
5	7,50	-27,1
6	7,50	-40,3
7	7,35	+7,7
8	5,00	-5,4

A partir do gráfico de Pareto (**FIGURA 81**) e análise de variância (**TABELA 18:** Tabela) é possível concluir que o pH é o fator de maior influência no valor de potencial zeta, apresentando o maior efeito, menor valor p e maior valor de F. Esse resultado já era conhecido pela própria teoria da dinâmica de cargas superficiais: com a variação do pH é possível mudar completamente as características elétricas da superfície de materiais suspensos em meio aquoso, mesmo que haja moléculas adsorvidas. A idéia nesse trabalho era analisar se algum tratamento específico poderia influenciar essa dinâmica, mudando o grau de dependência do potencial zeta com o pH.

TABELA 18: Tabela ANOVA para a Variável Potencial Zeta.

Variável: Potencial Zeta / R²=0,91966.					
Fator	SS	df	MS	F	p
(1) Dispersante	124,346	1	124,346	1,03	0,416
(2) pH	2326,984	1	2326,984	19,33	0,048
(3) Conc. KCl	48,216	1	48,216	0,40	0,592
(4) Carga Sólidos	121,212	1	121,212	1,00	0,421
(5) Tempo Ultrassom	134,972	1	134,972	1,12	0,400
Erro	240,739	2	120,369		
Total SS	2996,470	7			

SS= Soma Quadrática; df= Graus de Liberdade; MS= Média Quadrática.

**FIGURA 81:** Gráfico de Pareto para os Efeitos de Cada Variável no Potencial Zeta.

A **TABELA 19** apresenta os resultados de tamanho de partícula. De acordo com o gráfico de Pareto (**FIGURA 82**) e a análise da variância (**TABELA 20**) nenhum dos parâmetros tem influência significativa no tamanho das partículas em suspensão. Comparando as variáveis, novamente o pH tem a maior influência, seguido aqui pelo tempo de ultrassom.

TABELA 19: Resultados de Tamanho de Partícula para cada Ensaio do Experimento Planejado.

Experimento	Tamanho de Partícula (nm)
1	372
2	2144
3	336
4	321
5	1018
6	537
7	1498
8	896

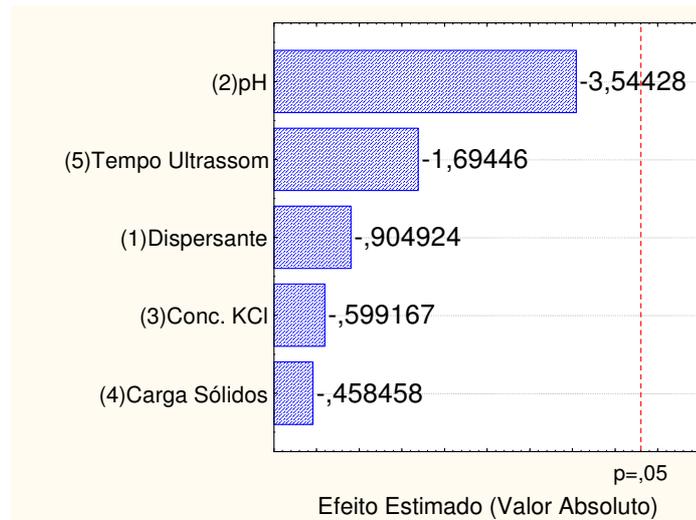


FIGURA 82: Gráfico de Pareto para os Efeitos de Cada Variável no Tamanho de Partícula.

TABELA 20: Tabela ANOVA para a Variável Tamanho de Partícula.

Variável: Tamanho de Partícula / $R^2=0,89374$.					
Fator	SS	df	MS	F	p
(1)Dispersante	129719	1	129719	0,82	0,461
(2)pH	1989913	1	1989913	12,56	0,071
(3)Conc. KCl	56869	1	56869	0,36	0,610
(4)Carga Sólidos	33295	1	33295	0,21	0,692
(5)Tempo Ultrassom	454820	1	454820	2,87	0,232
Erro	316817	2	158409		
Total SS	2981432	7			

SS= Soma Quadrática; df= Graus de Liberdade; MS= Média Quadrática.

Os testes de sedimentação apresentam resultados qualitativos sobre a dispersão ou não dos materiais. Como a água é um líquido de baixa viscosidade (1 mPa.s – 25°C), a presença de aglomerados de partículas leva à sedimentação das mesmas, permanecendo em suspensão somente material disperso. Logo, para suspensões em meio aquoso, esse teste é uma ferramenta importante para avaliar a eficiência de cada tratamento. A **TABELA 21** apresenta os resultados qualitativos do teste, onde foram consideradas dispersas suspensões que após o período de 24 horas não apresentaram formação de região de líquido clarificado nem formação expressiva de precipitados. Em conformidade com os resultados acima, todas as suspensões dispersas correspondem à mesma faixa de pH, variável determinada como a mais influente dentre as estudadas. Assim, para suspensões na presença de dispersante aniônico, que é o caso do ácido cítrico e do dispersante Melpers, a faixa de pH ideal é na região básica, por volta de pH 9, acima do ponto isoelétrico dos sistemas.

TABELA 21: Resultados de Sedimentação para cada Experimento.

Experimento	Dispersão
1	Sim
2	Não
3	Sim
4	Sim
5	Não
6	Sim
7	Não
8	Não

A **FIGURA 83** apresenta de forma esquemática as zonas formadas em cada proveta durante o ensaio de sedimentação, mostrando a boa dispersão das suspensões dos tratamentos 1, 3, 4 e 6, onde não ocorre formação expressiva de precipitados ou formação de zona de líquido clarificado. Como já dito anteriormente, a zona 1 corresponde à região de líquido clarificado, a zona 2 à suspensão, a zona 3 aos sedimentos em compressão e a zona 4 aos sedimentos compactados. Os experimentos 7 e 8 não foram considerados aqui, pois o alto valor de viscosidade das suspensões não possibilitou a formação de zonas. Nos experimentos 3 e 4, em que não ocorreu dispersão do material, é possível visualizar a formação da zona de líquido clarificado com grande formação de precipitados.

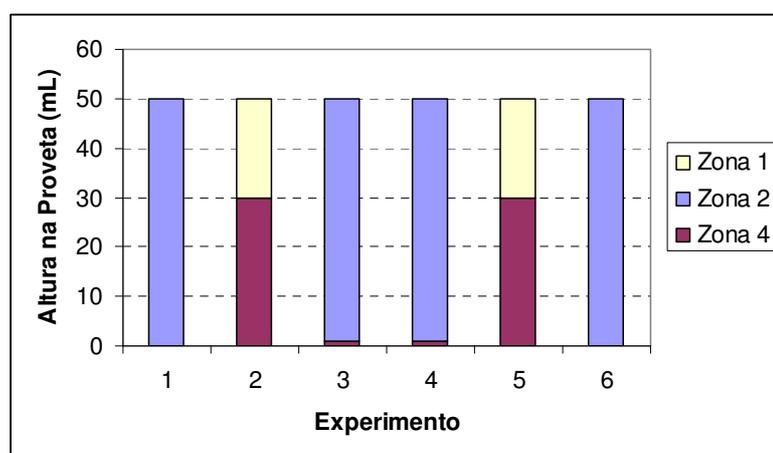


FIGURA 83: Zonas Formadas Durante o Teste de Sedimentação para os Ensaios do Experimento Planejado.

5.2.7 Dispersão em Resina

Alguns testes foram realizados com o objetivo de dispersar o material em resina. Foi utilizada a resina fenólica de baixa viscosidade 8E0002R/Dynea [-C₆H₄OHCH₂-]. Os ensaios foram feitos com a alumina CT3000-SG. Na **TABELA 22** são descritos os testes realizados, todos com 20% p/p de sólidos. Foram utilizados os dispersantes comerciais Melpers e Castament FS-60, e como aditivo Polietilenoglicol 300, todos calculados em peso sobre a

massa de alumina. O objetivo da utilização de PEG 300 é facilitar a mistura da alumina à resina.

TABELA 22: Ensaios de Dispersão para a Alumina CT3000-SG em Resina Fenólica.

Nº	Dispersante/ Aditivo	Parâmetros Ultrassom
1	Sem Dispersante	1 min 25%
2	0,3% Melpers	1 min 25%
3	0,3% Castment	1 min 25%
4	0,5% Castment	1 min 25%
5	0,5% Melpers	1 min 25%
6	1% Castment	1 min 25%
7	50% PEG	1 min 25%
8	50% PEG 0,5% Castment	1 min 25%
9	50% PEG 0,5% Melpers	1 min 25%
10	50% PEG	5 min 25%
11	50% PEG	1 min 50%
12	100% PEG	3 min 25%
13	Sem Dispersante	1 min 50%
14	Sem Dispersante	3 min 50%
15	50% PEG	3 min 50%

Os resultados do teste de sedimentação são mostrados na **FIGURA 84**. A zona 1 corresponde à região de resina sem alumina (líquido clarificado), a zona 2 à região de suspensão e a zona 4 à região de sedimentos compactados. A região de sedimentos em compressão, zona 3, não pôde ser observada. Dois testes apresentaram comportamento distinto: para 1% de Castment FS-60 e para 0,5% desse mesmo dispersante, porém com 50% de aditivo (PEG 300). Nesses testes houve completa precipitação da alumina, com formação da zona de líquido clarificado (resina sem partículas de alumina). Apesar de ser um resultado ruim em termos de dispersão, esse fato indica uma interação entre a alumina e o Castment FS-60. Como já avaliado, o Castment age principalmente por mecanismo estérico, logo, a ação desse dispersante não é afetada pela mudança para meio não aquoso. Os outros testes tiveram comportamento parecido com a suspensão sem tratamento. Torna-se necessária a otimização da quantidade de dispersante. Esse valor encontra-se abaixo de 0,5%, dado que para a suspensão com 0,3% não houve completa sedimentação. Um outro dado interessante é a influência dos parâmetros de agitação no comportamento da suspensão. Todos os ensaios em que foram aumentados somente o tempo ou amplitude de ultrassom mostram melhor comportamento, com menor formação de sedimentos. As suspensões em meio aquoso são menos sensíveis a essa variação. A presença do aditivo melhora o contato dispersante-alumina, facilitando a dispersão das partículas.

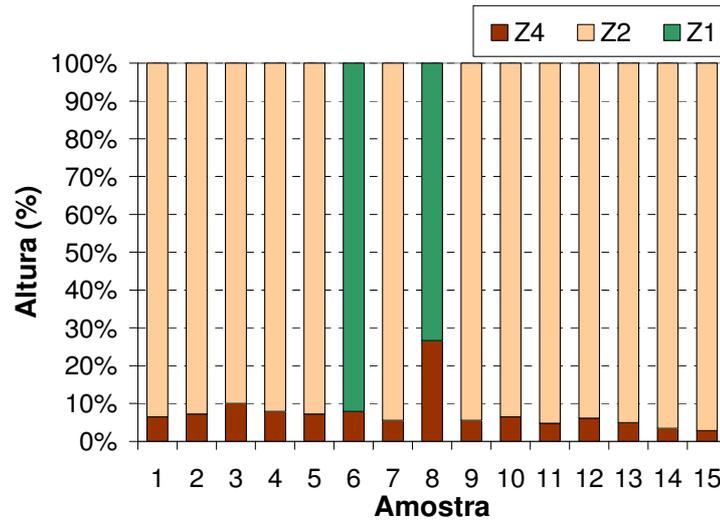


FIGURA 84: Teste de Sedimentação para os Ensaios de Dispersão em Resina.

A **FIGURA 85** apresenta as fotografias algumas suspensões de alumina. Fica claro que visualmente não é possível notar diferenças entre as suspensões preparadas com e sem dispersante. Possivelmente na suspensão com Castament as partículas encontram-se mais dispersas. Como a viscosidade das resinas é superior à viscosidade da água, o grau de sedimentação não é uma ferramenta adequada para avaliar a dispersão dos materiais, dado que os aglomerados podem permanecer suspensos.

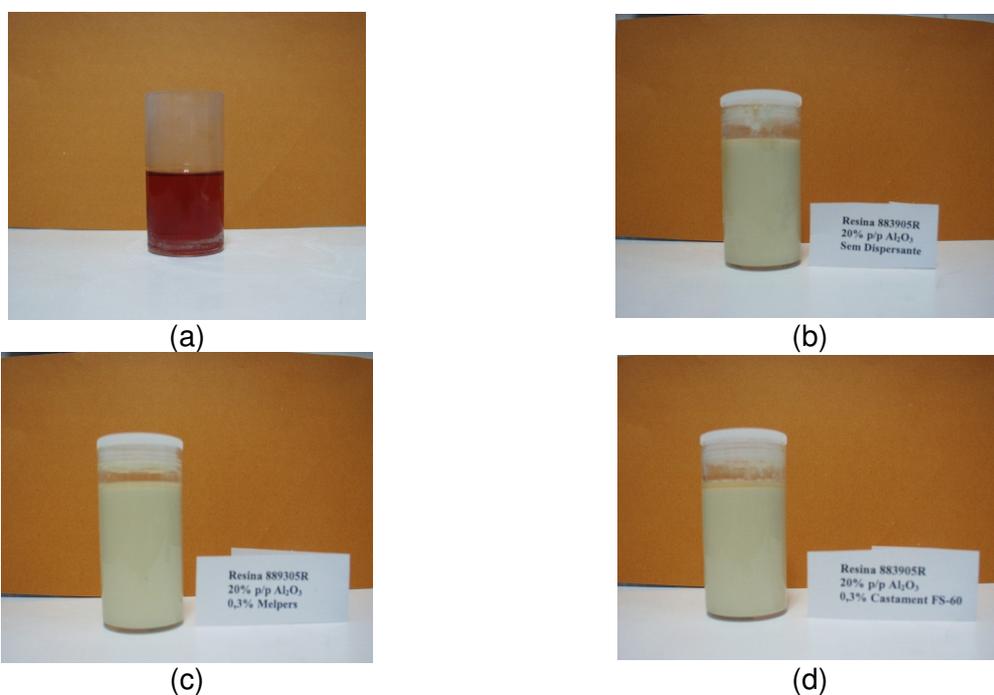


FIGURA 85: Fotografias (a) Resina 8E002R e Suspensões da Alumina CT3000, 20% p/p de Sólidos (b) Sem Dipersante, (c) 0,3% Melpers e (d) 0,3% Castament FS-60 (% p/p – Base Seca).

5.3 Viabilidade Econômica

Vários dispersantes apresentaram comportamento satisfatório, e os fatores econômicos tornam-se o caminho natural na escolha do melhor sistema. A viabilidade econômica é determinante para a aplicação em larga escala dos materiais estudados. Na **TABELA 23** são apresentados os dados de custo para os materiais.

TABELA 23: Preço de Mercado dos Materiais Estudados.

Material	Custo R\$
Alumina CT3000-SG	6.600,00/T
Alumina CL370-C	3.700,00/T
Alumina SM300	1.000,00/Kg
Alumina MH	2.500,00/Kg *
Poliacrilato de Sódio	11.000,00/Kg
Darvan CN	24.000,00/T
Ácido Cítrico	14.500,00/T
Citrato de Potássio	650,00/Kg
Castment FS-60	33.320,00/T

*Incluindo consultoria e caracterização DRX e MET.

Utilizando as porcentagens previamente otimizadas dos dispersantes, os diagramas de custo por kg de suspensão foram obtidos (**FIGURA 86**). O custo para as aluminas SM300 e MH é bem superior ao das aluminas CT3000-SG e CL370-C.

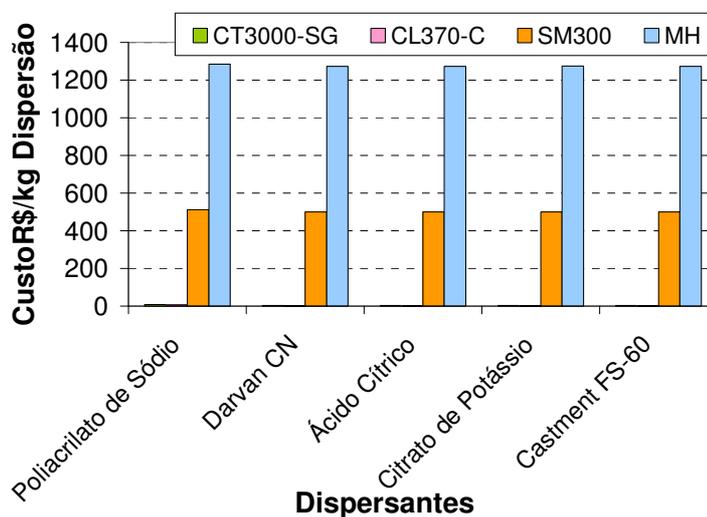


FIGURA 86: Custo de Matéria-Prima por kg de Dispersão (Suspensões 50% p/p).

Na **FIGURA 87** são apresentados os diagramas de custo individuais para as aluminas, mostrando o custo da dispersão com o aumento da carga de sólidos.

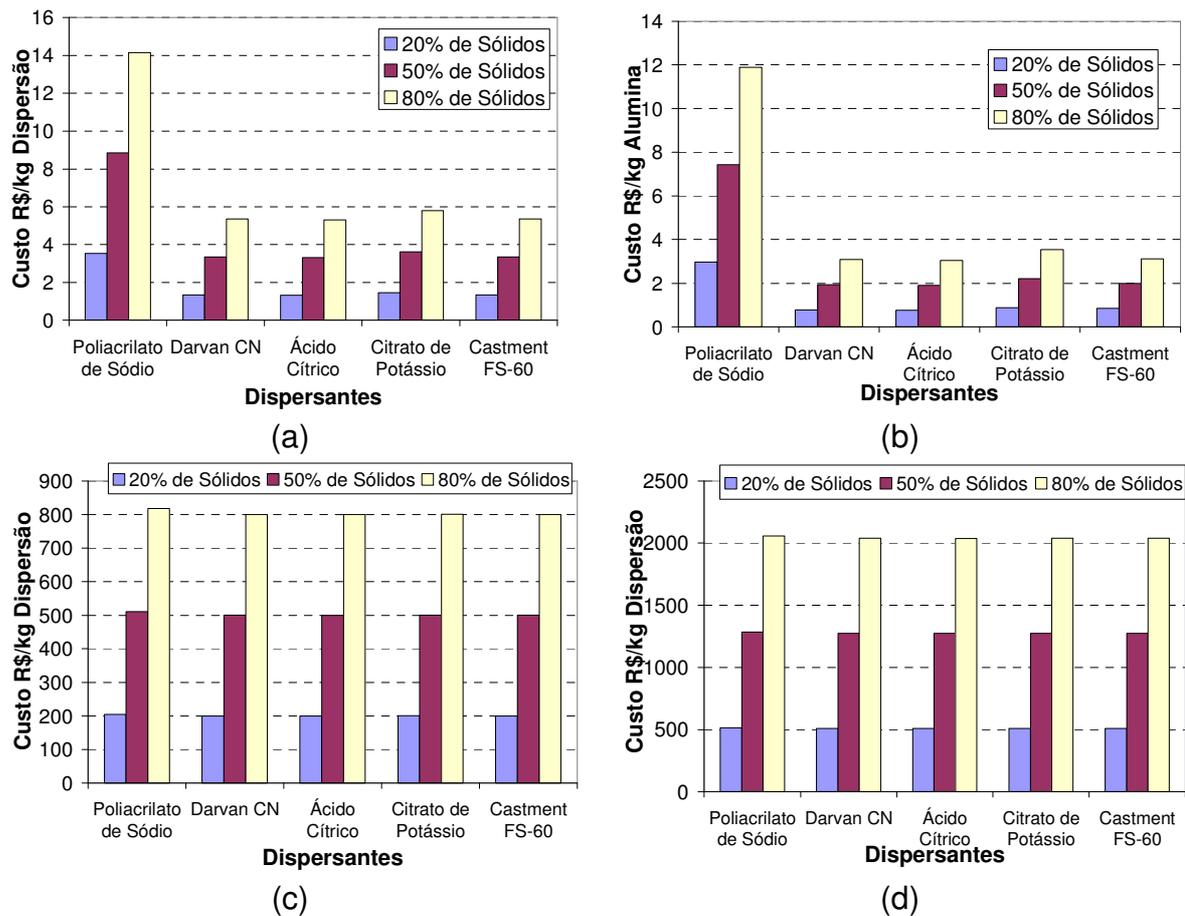


FIGURA 87: Custo em Função do Tipo de Dispersante em Suspensões com Diferentes Cargas de Sólidos: Aluminas (a) CT3000-SG, (b) CL370-C, (c) SM300 e (d) MH.

A análise para a alumina CL370-C é apenas ilustrativa, já que esse material, dentro das técnicas estudadas, não apresentou grande variação entre as suspensões com e sem dispersante. A utilização das dispersões concentradas é de interesse para a indústria cerâmica, já que uma massa maior de material pode ser introduzida em um menor volume de água. O ácido cítrico é o dispersante mais viável economicamente. Entretanto, é importante ressaltar que para suspensões com elevada carga de sólidos, a quantidade de dispersante por volume de água presente é grande. O ácido cítrico desloca muito o pH do sistema, e em suspensões acima de 50% de sólidos é interessante a utilização de Darvan CN, que tem custo pouco maior, porém elimina a necessidade de uma etapa de ajuste de pH.

6 Resumo dos Resultados

Caracterização

- As aluminas estudadas apresentam elevado grau de pureza, entretanto a alumina CL370-C apresenta a fase β , que corresponde a um aluminato, o que indica presença de íons (provavelmente Na^+) na rede cristalina. Essa constatação torna essa alumina menos interessante já que a resistência do material formado diminui com a presença de aluminatos de sódio, que possuem menor ponto de fusão.
- As aluminas possuem densidades próximas, o que elimina essa variável na comparação do comportamento das mesmas em suspensão.
- A utilização de diferentes técnicas de determinação de tamanho de partícula leva à obtenção de resultados completamente diferentes; muito cuidado deve ser tomado na interpretação dos dados, pois cada técnica se adequa a uma faixa de tamanho específica. Além disso, o grau de aglomeração do material influencia bastante os resultados dependendo da técnica utilizada.
- A distribuição de tamanho da alumina SM300 sofreu muito pouca variação com a agitação, o que mostra que o material provavelmente encontra-se agregado, e não aglomerado, o que foi confirmado pela microscopia de varredura. Isso explica o tamanho obtido pela técnica DLS.
- A alumina CT3000-SG possui o menor grau de aglomeração dado que a variação de tamanho entre as técnicas é a menor para esse material.
- As aluminas CL370-C e CT3000-SG são mesoporosas, com área superficial igual a 1,6 e 7,6 m^2/g , respectivamente.
- A alumina SM300 apresenta uma isoterma de adsorção que não se enquadra em nenhum tipo da classificação IUPAC, o que é explicado pela presença de agregados. A área superficial do material caiu de 18 para 5 m^2/g com o processamento em moinho de bolas, devido à diminuição do volume dos espaços entre as partículas do agregado, sendo visualmente observada grande diferença na densidade aparente do material.

Parte Experimental

- As aluminas apresentam grande diferença nas curvas de potencial zeta em função do pH; apenas a CT3000-SG e a MH apresentaram ponto isoelétrico na faixa esperada para alumina alfa, o que mostra que a CL370-C e a SM300 apresentam alguma impureza ou modificação na superfície que influencia no potencial. Logo, os

parâmetros eletrostáticos de dispersão são completamente distintos; a região de instabilidade das primeiras corresponde à básica e das últimas à ácida.

- Os dispersantes usados levaram à modificação do potencial de superfície dos materiais, o que confirma a adsorção. O dispersante comercial Melpers apresentou a maior capacidade de modificação.
- O dispersante comercial Melpers é aniônico e adsorve especificamente, pelo fato de deslocar a curva de potencial zeta para a região ácida, assim como o citrato de potássio, o ácido cítrico, o polimetacrilato de amônio e o poliácrlato de sódio (aniônicos).
- O dispersante comercial Castament FS-60 é aniônico mas não tem tendência à adsorção específica, pois leva principalmente à diminuição em magnitude do potencial de superfície, salvo para a alumina SM300. Entretanto, esse dispersante leva à redução de viscosidade das polpas, agindo pelo mecanismo estérico de estabilização.
- A quantidade ótima de dispersante, otimizada a partir dos dados de potencial zeta para a alumina MH é igual a 0,3% p/p para todos os dispersantes estudados.
- As aluminas CT3000-SG e SM300 apresentam grande variação no comportamento com a adição de dispersante, tendo a viscosidade consideravelmente reduzida;
- A quantidade ótima para a alumina CT3000-SG é de 0,1% p/p de citrato de potássio, poliácrlato de sódio e Melpers, de 0,2% p/p de ácido cítrico e de 0,3% p/p de Castament FS-60, de acordo com os dados de viscosidade. Entretanto os dados de sedimentação mostraram que suspensões com poliácrlato de sódio são mais estáveis para 0,2% p/p adicionado.
- Os valores ótimos para a alumina SM300 foram: 0,2% p/p Castament FS-60, e 0,1% p/p citrato de potássio, poliácrlato de sódio e Melpers, de acordo com os dados de viscosidade.
- A alumina CL370-C mostrou-se pouco sensível à adição de dispersante, mantendo os mesmos valores de viscosidade. Essa alumina apresenta características de material disperso mesmo na ausência de dispersante e sem ajuste de pH, logo, a polpa à base dessa alumina apresenta maior trabalhabilidade.
- As maiores viscosidades são atingidas pelas suspensões da alumina CT3000-SG, cujas suspensões chegam a 65% em peso de sólidos com viscosidade próxima a 3000 mPa.s. Dispersando o material é possível atingir 80% de sólidos com viscosidade inferior a 300 mPa.s.

- Mesmo suspensões com dispersante são fortemente influenciadas pelo pH, e o comportamento reológico pode variar bastante, desde pastas que não escoam até fluidos de elevada fluidez, para uma mesma carga de sólidos.

Planejamento Experimental

- O pH, dentre as variáveis estudadas, é a de maior influência na redução da viscosidade das suspensões;
- A dinâmica da camada elétrica em volta das partículas se mostrou pouco sensível às outras variáveis estudadas além do pH.
- O tamanho de partícula não apresentou nenhuma dependência significativa, sendo que o pH e o tempo de ultrassom são as variáveis mais influentes.
- Os testes de sedimentação confirmam a dependência da dispersibilidade com o pH, e apontam a região básica como ideal para dispersão utilizando-se dispersantes aniônicos.

Dispersão em Resina

- O dispersante comercial Castament FS-60 apresentou interação com a alumina suspensa em resina. Possivelmente esse dispersante leva à dispersão do material, porém novos testes devem ser realizados de forma a confirmar a suposição e determinar a quantidade ótima de dispersante.
- O dispersante Melpers aparentemente não interage com a alumina em meio não aquoso.

Ensaio de Queima

- A utilização de fluoreto de alumínio como mineralizante no processo de conversão do hidróxido para a fase alfa realmente leva à aceleração da transição, ou seja, obtenção da fase alfa em temperaturas menores que 1200°C; as linhas de difração relacionadas à fase alfa já se encontram visíveis a partir de 1050°C.
- O vapor d'água não mostrou-se uma boa saída para obter a fase alfa em temperaturas mais baixas, apresentando resultados de difração de raios X parecidos com a queima ao ar.

- O tamanho de partícula das amostras misturadas ao fluoreto de alumínio é menor que as outras amostras calcinadas à mesma temperatura durante o mesmo tempo, provavelmente devido à forma de mistura dos materiais, em moinho de bolas;
- Os grandes valores de tamanho de partícula para todas as amostras obtidos por DLS são explicados pela agregação das mesmas devido ao processo de sinterização;
- A sinterização das partículas ocorre antes que toda a transformação para a fase alfa tenha sido concluída, dado que os materiais queimados a 1050 °C já se apresentam aglomerados;
- Provavelmente o processo de sinterização ocorre durante a etapa de aquecimento, já que mesmo o material queimado a 1200 °C sem patamar já encontra-se agregado.

Viabilidade Econômica

- O ácido cítrico é o dispersante mais viável economicamente para suspensões pouco concentradas. Para suspensões com elevada carga de sólidos, o Darvan CN mostra-se como a melhor alternativa, pois elimina a necessidade de uma etapa de ajuste de pH.

7 CONCLUSÕES

A alumina CT3000-SG apresentou a melhor dispersabilidade entre as estudadas. A melhor rota para dispersão em baixa carga de sólidos (<20% p/p) corresponde a 0,2% p/p de ácido cítrico em pH 9. Já em elevada carga de sólidos (>20% p/p), a melhor rota corresponde a 0,2% p/p de polimetacrilato de amônio em pH 9. Com a correta dispersão das partículas, é possível obter uma suspensão da alumina CT3000-SG com 80% de sólidos a uma viscosidade de 300 mPa.s, sendo que para a suspensão não dispersa esse valor é acima de 3000 mPa.s para a carga de 65% de sólidos.

A alumina CL370-C é pouco sensível à adição de dispersantes, o que sugere que o material possui modificação superficial. A alumina SM300 é sensível à adição de dispersantes, porém a presença de agregados grandes é um empecilho à dispersão do material.

As diferentes aluminas comerciais apresentam diferentes propriedades de superfície, o que torna necessário um estudo individual de cada material para definição dos parâmetros de dispersão.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AMAVIS, R. *Refractories for the steel industry*. Londres: Elsevier Applied Science, 1990. 309 p.
- [2] ARAÚJO, L. A. *Manual de Siderurgia*. São Paulo: Arte Ciência, 1997. 512 p. v.2.
- [3] ARAÚJO, L. A. Refratários para Siderurgia. In: *Siderurgia*. São Paulo: F. T. D., 1967. p. 455-483.
- [4] CARNIGLIA, S. C.; BARNA, G. L. *Handbook of Industrial Refractories Technology*. New Jersey: Noyes Publications, 1992. 627 p.
- [5] AGÊNCIA FAPESP DE DIVULGAÇÃO CIENTÍFICA. Disponível em: <www.agencia.fapesp.br/secao/1/noticias>. Acesso em: 25 de ago. 2007.
- [6] LABORATÓRIO INTERDISCIPLINAR DE ELETROQUÍMICA E CERÂMICA. Disponível em: <www.liec.iq.unesp.br/portal/noticias>. Acesso em: 25 de mar. 2007.
- [7] REVISTA QUÍMICA. Reportagens Siderurgia. Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/revista/qd435/ceramicas4.htm>>. Acesso em: 25 de ago. 2007.
- [8] ANDERSON, M. Better refractories through nanotechnology: new cement-free refractories capitalize on advances in nanotechnology to provide higher strength, improved permeability and porosity, and better oxidation and acid resistance than their cement-bonded counterparts. (SPECIAL FOCUS: REFRACTORIES). *Ceramic Industry*, 2005.
- [9] LENZ E SILVA, G. F. B. Refratários para siderurgia. In: MOURÃO et al. *Introdução à Siderurgia*. 1. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007. v. 1. 428 p.
- [10] KASHCHEEV, I.; ZEMLYANOV, K. Additives to Control the Rheological Properties of Unshaped Castables. *Refractories and Industrial Ceramics*, v. 46, n. 5, p.325-28, 2005.
- [11] PIVINSKII, Y. E. et al. Pressure-Molded High-Alumina Ceramic Castables. *Refractories and Industrial Ceramics*, v. 47, n. 2, p. 132-138, 2006.
- [12] KHOROSHAVIN, L. B.; PEREPELTSYN, V. A. On the Nanotechnology of Refractories. *Refractories and Industrial Ceramics*, v. 40, n. 12, p. 553-557, 1999.
- [13] ISMAEL, M. R. et al. Colloidal Silica as a nanostructured binder for refractory castables. *Refractories Applications and news*, v. 11, n. 4, p. 16-20, 2006.
- [14] ANEZIRIS, C. G.; KLIPPEL, U. Thermal Shock Behaviour of Carbon Bonded MgO-C Refractories with Inorganic Micro- and Nano-additions. *Ceramic Forum International*, v. 83, n. 10, p. E50-E52, 2006.

- [15] GHOSH, S.; LODHA, R. et al. Improvement of Thermal Characteristics of Refractory Castable by Addition of Gel-Route Spinel Nanoparticles. *Materials and Manufacturing Processes*, v. 22, p. 81-90, 2007.
- [16] HOMANN, H. H. et al. Industrial converting of nanoparticles in real world products-unfolding the innovation potential. *Buhler Publication*, 2006.
- [17] MÜLLER, F. et al. Dispersing nanoparticles in liquids. *International Journal of Mineral Processing*, v. 74, p. 531-541, 2002.
- [18] CESARANO, J.; AKSAY, I. A. Stability of Aqueous α -Al₂O₃ Suspensions with poly(methacrylic acid) polyelectrolyte. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 71, n. 4, p. 250-55, 1988.
- [19] BHATTACHARJEE, S.; SINGH, B. P.; BESRA, L. Effect of additives on electrokinetic properties of colloidal alumina suspension. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 254, n. 1, p. 95-100, 2002.
- [20] SINGH, B. P.; BHATTACHARJEE, S.; BESRA, L. Influence of surface charge on maximizing solids loading in colloidal processing of alumina. *Materials Letters*, v. 56, p. 475-480, 2002.
- [21] SINGH, B. P. et al. Evaluation of dispersibility of aqueous alumina suspension in presence of Darvan C. *Ceramics International*, v. 30, p. 939-946, 2004.
- [22] SINGH, B. P. et al. M. Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 291, p. 181-186, 2005.
- [23] SINGH, B. P. et al. Characterization of concentrated ceramics suspension: a new approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 300, p. 163-168, 2006.
- [24] STUDART, A.; AMSTAD, E.; GAUCKLER, L. Colloidal stabilization of nanoparticles in concentrated suspensions. *Langmuir*, v. 23, n. 3, p. 1081-1090, 2007.
- [25] SALES, L. M. et al. Influência do pH sobre a estabilidade de suspensões de alumina estabilizadas eletroestericamente. *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 70-74, 2007.
- [26] PALMQVIST, L. et al. Dispersion mechanisms in aqueous alumina suspensions at high solids loadings. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 274, p. 100-109, 2006.
- [27] LU, K. Theoretical Analysis of Colloidal Interaction Energy in Nanoparticle Suspensions. *Ceramics International*, v. 34, n. 6, p. 1353-1360, 2007.
- [28] TARICO, D. J. Dispersion of alumina powder in secondary butyl alcohol with a phosphate ester surfactant. 1990. 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Arizona, Arizona.

- [29] LYCKFELDT, O.; PALMQVIST, L.; CARLSTRÖM, E. Stabilization of alumina with polyelectrolyte and comb copolymer in solvent mixtures of water and alcohols. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, p. 1069–1076, 2009.
- [30] BOUHAMED, H.; BOUFI, S.; MAGNIN, A. Alumina interaction with AMPS-MPEG copolymers produced by RAFT polymerization: Stability and rheological behavior. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 333, p. 209–220, 2009.
- [31] JIANG, J.; OBERDÖRSTER, G.; BISWAS, P. Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. *J. Nanopart. Res.*, v. 11, p. 77–89, 2009.
- [32] ROMDHANE, M. et al. A new processing aid for dry pressing: A copolymer acting as dispersant and binder. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, p. 2687–2695, 2007.
- [33] ORTEGA, F. S. et al. Defloculação e propriedades reológicas de suspensões de alumina estabilizadas com dispersantes poliacrílicos. *Cerâmica Industrial*, v. 2, n. 5/6, p. 34–37, 1997.
- [34] MUKHERJEE, A. et al. I - Dispersibility of robust alumina particles in non-aqueous solution. *Ceramics International*, v. 34, p. 523–529, 2008.
- [35] HANEMANN, T. Influence of particle properties on the viscosity of polymer-alumina composites. *Ceramics International*, v. 34, p. 2099–2105, 2008.
- [36] HAZAN, Y. et al. Interactions and dispersion stability of aluminum oxide colloidal particles in electroless nickel solutions in the presence of comb polyelectrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 323, p. 293–300, 2008.
- [37] SANTHIYA, D. et al. Surface chemical studies on the competitive adsorption of poly (acrylic acid) and poly (vinyl alcohol) onto alumina. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 216, p. 143–153, 1999.
- [38] SANTHIYA, D. et al. Surface chemical studies on alumina suspensions using ammonium poly (methacrylate). *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 164, p. 143–154, 2000.
- [39] PASHLEY, R. M.; KARAMAN, M. E. *Applied Colloid and Surface Chemistry*. Nova York: John Wiley & Sons, 2004. 188 p.
- [40] HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 3. ed. rev. e ampl. Nova York: Marcel Dekker, 1997. 650 p.
- [41] REED, J. S. *Principles of Ceramics Processing*. 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1995. 658 p.

- [42] ADAMSON, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*. 3. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1976. 698 p.
- [43] SHAW, D. J. *Introduction to colloid and surface chemistry*. 4. ed. Grã-Bretanha: Butterworth Heinemann, 1992. 306 p.
- [44] PANDOLFELI, V. C. et al. *Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico*. São Paulo: Fazendo Arte, 2000. 195 p.
- [45] NÚCLEO DE APOIO AO ENSINO DA QUÍMICA – UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL. Disponível em: <www.ucs.br/ccet/defq/naeq>. Acesso em: 20 de abr. 2007.
- [46] FACULDADE DE ENGENHARIA - MICHIGAN STATE UNIVERSITY. Disponível em: <www.egr.msu.edu>. Acesso em: 15 de abr. 2009.
- [47] MALVERN INSTRUMENTS. *Zetasizer Nano Series: User Manual*. Inglaterra: Malvern Instruments Ltd., 2004. 288 p.
- [48] BRANDÃO, P. *Determinação de potencial zeta*. Magnesita Refratários (Material Interno), Contagem - MG, 2009.
- [49] BRANDÃO, P. *Determinação de tamanho de partícula por espalhamento de luz*. Magnesita Refratários (Material Interno), Contagem - MG, 2008.
- [50] FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA – UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. Disponível em: <www.enq.ufsc.br/disci/eqa5415>. Acesso em: 15 de mai. 2009.
- [51] VAN VLACK, L. H. *Princípios de Ciência e Tecnologia de Materiais*. Rio de Janeiro: Elsevier, 2003. 567 p.
- [52] CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*. 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 705 p.
- [53] SHACKELFORD, J. F. *Introduction to Materials Science for Engineers*. 6ª ed. Nova Jersey: Pearson Education Inc., 2005. 878 p.
- [54] VAN VLACK, L. H. *Propriedades dos materiais cerâmicos*. São Paulo: E. Blucher: USP, 1973. 318p.
- [55] MSINSTRUMENTOS. Disponível em: <www.msinstrumentos.com.br>. Acesso em: 15 de jun. 2009.
- [56] REVISTA GLOBAL. Disponível em: <www.revistaglobal.com.br>. Acesso em: 15 de jun. 2009.
- [57] HOMMER, H.; WUTZ, K. The Effect of Organic Dispersants in Castables. *Journal of the Technical Association of Refractories*, v. 26, n. 4, p. 290-296, 2006.

- [58] OLIVEIRA, I. R. et al. Cinética de Hidratação de Ligantes à Base de Alumina Hidratável ou Aluminato de Cálcio. *Cerâmica*, v. 53, p. 20-28, 2007.
- [59] OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, V. C. Reologia de Concretos Refratários na Presença de Diferentes Tipos de Aditivo e Ligante Hidráulico. *Cerâmica*, v. 53, p. 263-269, 2007.
- [60] KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. *Encyclopedia of Chemical Technology*. v.2. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1978. 84 v.
- [61] LYNCH, C. T. *Practical handbook of materials science*. Boca Raton, 1989. 636p.
- [62] GALLO, J. *Estabilidade de suspensões aquosas de alumina alfa*. 2003. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil.
- [63] MACÊDO, M. I.; BERTRAN, C. A.; OSAWA, C. C. Kinetics of the $\gamma \rightarrow \alpha$ -alumina phase transformation by quantitative X-ray diffraction. *Journal of Materials Science*, v. 42, n. 8, p. 2830-2836, 2007.
- [64] HUCKEL, W. *Structural Chemistry of Inorganic Compounds*. New York: Elsevier, 1951. p. 675-960.
- [65] DU, X. et al. Thermal decomposition of grinding activated bayerite. *Materials Research Bulletin*, v. 44, p. 660–665, 2009.
- [66] DUDNIK, E. et al. Low temperature synthesis of α -Al₂O₃. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, v. 47, n. 7/8, p. 379-383, 2008.
- [67] KIM, H. J. et al. Influence of precursor and additive on the morphology of nanocrystalline α -alumina. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 69, p. 1521–1524, 2008.
- [68] LENZ E SILVA, G. F. B. *Nanotecnologia: avaliação e análise dos possíveis impactos à saúde ocupacional e segurança do trabalhador no manuseio, síntese e incorporação de nanomateriais em compósitos refratários de matriz cerâmica*. 72 f. Monografia (Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- [69] NEL, A. et al. Toxic Potential of materials at the nanolevel. *Science*, v. 311, p. 622-627, 2006.
- [70] KIPEN, H. M.; LASKIN, D. L. Smaller is not always better: nanotechnology yields nanotoxicology. *Am J Physiol Lung Cell Mol Physiol*, v. 289, p. L696–L697, 2005.

- [71] MURASHOV, V. Comments on “Particle surface characteristics may play an important role in phytotoxicity of alumina nanoparticles” by Yang, L., Watts, D. J., *Toxicology Letters*, 2005, 158, 122-132. *Toxicology Letters*, v. 164, p. 185-187, 2006.
- [72] THOMAS, K.; SAYRE, P. Research Strategies for Safety Evaluation of Nanomaterials, Part I: Evaluating the Human Health Implications of Exposure to Nanoscale Materials. *Toxicological Sciences*, v. 87, n. 2, p. 316-321, 2005.
- [73] HOLSAPPLE, M. P. et al. Research Strategies for Safety Evaluation of Nanomaterials, Part II: Toxicological and Safety Evaluation of Nanomaterials, Current Challenges and Data Needs. *Toxicological Sciences*, v. 88, n. 1, p. 12-17, 2005.
- [74] BALSHAW, D. M.; PHILBERT, M.; SUK, W. A. Research Strategies for Safety Evaluation of Nanomaterials, Part III: Nanoscale Technologies for Assessing Risk and Improving Public Health. *Toxicological Sciences*, v. 88, n. 2, p. 298–306, 2005.
- [75] TSUJI, J. S. et al. Research Strategies for Safety Evaluation of Nanomaterials, Part IV: Risk Assessment of Nanoparticles. *Toxicological Sciences*, v. 89, n. 1, p. 42–50, 2006.
- [76] BORM, P. Research Strategies for Safety Evaluation of Nanomaterials, Part V: Role of Dissolution in Biological Fate and Effects of Nanoscale Particles. *Toxicological Sciences*, v. 90, n. 1, p. 23–32, 2006.
- [77] POWERS, K. W. et al. Research Strategies for Safety Evaluation of Nanomaterials. Part VI. Characterization of Nanoscale Particles for Toxicological Evaluation. *Toxicological Sciences*, v. 90, n. 2, p. 296–303, 2006.
- [78] THOMAS, T. et al. Research Strategies for Safety Evaluation of Nanomaterials, Part VII: Evaluating Consumer Exposure to Nanoscale Materials. *Toxicological Sciences*, v. 91, n. 1, p. 14–19, 2006.
- [79] BOUMAZA, A. et al. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 182, p. 1171–1176, 2009.
- [80] SCHEPERS et al. *Method for producing coarsely crystalline alumina*. Patente – Alemanha, 1978.
- [81] FU, G. et al. Influence of AlF_3 and hydrothermal conditions on morphologies of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, v. 18, 2008.
- [82] DU, X. et al. Thermal decomposition of grinding activated bayerite. *Materials Research Bulletin*, v. 44, p. 660–665, 2009.

[83] LOWEL, S. et al. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density*. 4. ed. Springer, 2004. 347 p.

[84] MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; CALADO, V. *Estatística Aplicada e Probabilidades para Engenheiros*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 463 p.

[85] BOX, G. E.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. *Statistics for Experimenters: an introduction to design, data analysis and building*. Nova York: Wiley & Sons, 1978. 653 p.

APÊNDICE A

Adsorção Gasosa

A técnica de adsorção gasosa é utilizada para determinar a área superficial específica do material através da adsorção física de um gás na superfície das partículas, em temperatura criogênica. Para um material poroso, a área superficial depende do tamanho da molécula adsorvida em relação ao tamanho dos poros. Usualmente nitrogênio é usado como adsorvato. [41]

As interações de Van der Waals é que fazem com que as moléculas de gás adsorvam fisicamente na superfície das partículas, em temperaturas abaixo do ponto crítico, levando à formação de multicamadas de moléculas adsorvidas. No caso de adsorção química, ocorre a formação de uma monocamada. O processo de adsorção física é reversível, ocorrendo a dessorção no caso de diminuição de pressão e aumento de temperatura.

Os poros contidos no material influenciam muito no fenômeno de adsorção. São classificados em: *microporos*, com diâmetro de poro menor que 2 nm; *mesoporos*, com diâmetro de poro entre 2 e 50 nm; e *macroporos*, com diâmetro de poro maior que 50 nm. Em materiais mesoporosos, a isoterma de adsorção apresenta uma histerese, devido à condensação do gás no poro, o que faz com as moléculas dessorvam a pressões relativas mais altas. [83]

A forma das isotermas de adsorção (obtidas coletando-se os dados de quantidade de gás adsorvido em função da pressão relativa) dependem fortemente das características do material e do tipo de interação entre a superfície e a molécula de gás. De acordo com a IUPAC, são classificadas como mostrado na **FIGURA 88**.

As isotermas do tipo I correspondem à isoterma de Langmuir. Aplicam-se a monocamadas, como no caso da ocorrência de quimissorção. As isotermas do tipo II são típicas de materiais não porosos ou macroporosos. O tipo III relaciona-se aos casos em que a interação entre o adsorvato e o adsorvente é fraca. As isotermas do tipo IV são típicas de materiais mesoporosos, e diferenciam-se das do tipo V somente pela parte inicial da isoterma, que nas últimas indica fraca interação adsorvato-adsorvente. O tipo VI é um caso especial em que ocorre adsorção em material não poroso de mais de uma camada, em etapas. [83]

A obtenção da área superficial do material é feita com a utilização de modelos matemáticos que se enquadram à isoterma obtida. A correlação entre a quantidade de gás adsorvida e a seção de choque da molécula leva à área superficial.

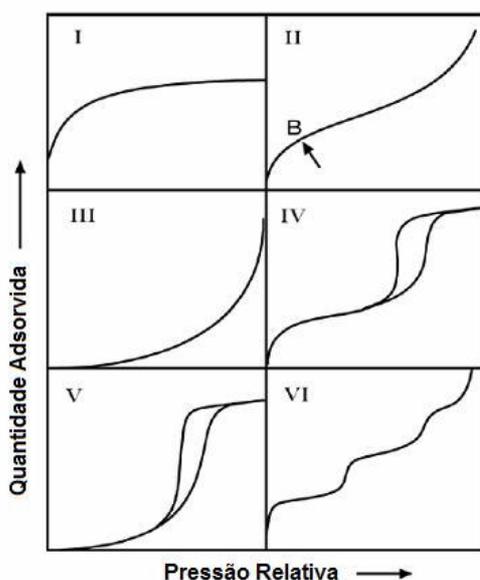


FIGURA 88: Classificação IUPAC para Isotermas de Adsorção [83].

A isoterma de Langmuir para a adsorção considera a formação de uma monocamada de moléculas de gás:

$$\frac{P}{W} = \frac{1}{b W_m} + \frac{P}{W_m}$$

Onde W é a quantidade de gás adsorvido na pressão P , W_m é a quantidade de gás necessária para formação da monocamada e b é uma constante para um sistema e temperatura particulares.

A isoterma BET (Brunauer, Emmett e Teller) é um modelo para a adsorção de multicamadas de gases, obtida a partir da isoterma de Langmuir:

$$\frac{1}{W[P/P_0 - 1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{(C-1)}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Onde P_0 é a pressão de saturação de vapor e C é uma constante relacionada à energia de adsorção. A equação BET pode ser usada para os casos de adsorção de multicamadas quando $0,05 < P/P_0 < 0,35$. [41, 83]

A área superficial pode ser associada ao tamanho de partícula através da relação:

$$a = \frac{\psi_A / \psi_V}{S \cdot \rho},$$

Onde ψ_A / ψ_V é o fator relacionado à forma da partícula e é considerado igual a 6 para a maioria dos casos. S é a área superficial específica e ρ a densidade do material.

APÊNDICE B

Estatística: Planejamento de experimentos

A realização de determinado experimento, motivada pela busca da solução de um problema ou descoberta de novas tecnologias e materiais, envolve o contato com diversas variáveis com diferentes graus de influência sobre o resultado final. A validade estatística dos resultados obtidos é fundamental para que conclusões corretas sejam atingidas, ou seja, para que se possa afirmar com certo grau de confiança o que se conclui do experimento. Experimentos estatisticamente planejados levam à objetividade científica.

Muitos experimentos dependem de diversas variáveis controláveis, sendo possível, através de técnicas estatísticas, determinar as mais influentes e ainda refinar a informação obtida através do ajuste correto dessas variáveis.

O fator de um experimento corresponde a uma variável da qual o resultado é dependente. Diferentes níveis do fator, ou tratamentos, correspondem aos diferentes valores estabelecidos para determinado fator em um experimento exploratório, de modo a estudar a variação causada nos resultados. Cada tratamento é feito então com um determinado número de replicatas (ou observações). Um experimento é completamente aleatorizado quando as medidas são realizadas de forma aleatória, sem divisão quanto ao fator ou nível do mesmo. Essa aleatoriedade é de extrema importância para que não sejam obtidos dados tendenciosos. [84,85]

Técnicas estatísticas, como análise de variância e de regressão, são muito importantes em experimentos planejados, sendo possível obter modelos ajustados relacionando os fatores de um experimento, além de permitir análises significativas em relação aos níveis de um mesmo fator.

Análise de variância

A análise de variância pode ser aplicada para verificar a significância estatística das diferenças observadas para os dados de tratamentos diferentes. Essa técnica é útil para estimar a variabilidade do efeito de cada tratamento no resultado final e pode ser usada para testar a igualdade dos efeitos dos tratamentos. [84]

Para um experimento com um único fator, a comparação de a níveis envolve a técnica de análise de variância. A resposta para a níveis do mesmo fator é uma variável aleatória. Um modelo pode ser expresso para relacionar o resultado observado para cada tratamento (ou nível) com a média geral obtida: $y_{ij} = \mu + \tau_i + e_{ij}$, onde y_{ij} corresponde a ij -ésima observação, μ é um parâmetro comum a todos os tratamentos (média global), τ_i é o efeito do i -ésimo tratamento e e_{ij} é um componente do erro aleatório. [84]

Os efeitos de cada tratamento são desvios da média global μ , de forma que $\sum_{i=1}^a \tau_i = 0$.

Para um dado conjunto de observações dos a níveis de determinado fator, y_i representa a soma de todas as n observações de determinado nível. Logo, a média para esse tratamento é y_i/n . O símbolo $y_{..}$ representa a soma total de todos os fatores, e a média global é então $y_{..}/an$.

Para testar a variabilidade das médias dos a tratamentos faz-se duas hipóteses: $H_0: \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_a = 0$ e $H_1: \tau_i \neq 0$ para no mínimo um i .

Para realizar esse teste é calculada a variabilidade total dos dados, dada pela soma quadrática total: $SQ_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_{..})^2$. A soma quadrática dos tratamentos é dada por:

$$SQ_{\text{Tratamentos}} = n \sum_{i=1}^a (\bar{y}_i - \bar{y}_{..})^2. \text{ A soma quadrática do erro é dada por: } SQ_E = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2.$$

Examinando os valores esperados para $SQ_{\text{Tratamentos}}$ e SQ_E , tem-se:

$$E(SQ_{\text{Tratamentos}}) = (a-1)\sigma^2 + n \sum_{i=1}^a \tau_i^2 \text{ e } E(SQ_E) = a(n-1)\sigma^2. \text{ A média quadrática dos tratamentos,}$$

$MQ_{\text{Tratamentos}} = SQ_{\text{Tratamentos}}/(a-1)$, é um estimador não tendencioso da variância se a hipótese nula for verdadeira. Já a média quadrática do erro, $MQ_E = SQ_E/a(n-1)$, é um estimador não tendencioso de σ^2 independente de H_0 .

Como o número de observações é igual a an , o número total de graus de liberdade é $an-1$. $SQ_{\text{Tratamentos}}$ tem $a-1$ graus de liberdade e dentro de cada tratamento existem $n-1$ graus de liberdade. Supondo que cada população correspondendo a cada nível existente tenha uma distribuição normal, a razão $F_0 = MQ_{\text{Tratamentos}}/MQ_E$ tem uma distribuição F , com $a-1$ e $a(n-1)$ graus de liberdade. Como $MQ_{\text{Tratamentos}}$ é maior que σ^2 , no caso da hipótese nula ser falsa, temos que H_0 deve ser rejeitada para altos valores de F_0 , mais especificamente se $f_0 > f_{\alpha, a-1, a(n-1)}$. Assim é possível afirmar com determinado grau de confiança, α , que cada tratamento têm efeitos diferentes no resultado final.

No caso de experimentos em que o número de observações de cada tratamento não é o mesmo para todos os níveis, diz-se que o experimento está desbalanceado, e o tamanho de cada conjunto de amostras deve ser levado em conta separadamente.

Quando vários fatores são de interesse em um experimento, deve ser feito um planejamento fatorial do mesmo. Em um planejamento fatorial, todas as combinações possíveis dos fatores são investigadas em cada replicata.

O efeito de um fator corresponde à variação causada no resultado com a mudança de nível do fator, e é denominado efeito principal. Se esse efeito varia para diferentes níveis dos outros fatores do experimento, significa que existe uma interação entre os fatores. Um experimento fatorial é a única forma de descobrir interações entre as variáveis. A análise de variância pode ser usada para testar hipóteses sobre os efeitos principais dos fatores e a interação entre eles.

Para um experimento com dois fatores A e B, com níveis a e b respectivamente, o modelo estatístico linear é dado por: $y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk}$, para $i = 1, \dots, a$; $j = 1, \dots, b$; $k = 1, \dots, n$. Nessa relação μ corresponde a média global, τ_i o efeito do i-ésimo nível do fator A, β_j o efeito do j-ésimo nível do fator B, $(\tau\beta)_{ij}$ o efeito da interação entre A e B e ε_{ijk} um componente do erro aleatório.

O teste de análise de variância é usado para verificar o efeito de cada fator bem como a interação entre eles. Assim como no procedimento para um fator, obtém-se a média de cada nível, de cada fator, e a média global. Assim são obtidas as somas quadráticas e posteriormente as médias quadráticas, sendo $SQ_T = SQ_A + SQ_B + SQ_{AB} + SQ_E$. O número total de graus de liberdade é $abn - 1$. Em cada fator existe $a - 1$ e $b - 1$ graus de liberdade, e para o efeito de interação existe $(a-1)(b-1)$. Os graus de liberdade para o erro são $ab(n-1)$. As expressões para a soma quadrática são:

$$SQ_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}^2 - \frac{y_m^2}{abn}$$

$$SQ_A = \sum_{i=1}^a \frac{y_{i..}^2}{bn} - \frac{y_m^2}{abn}$$

$$SQ_B = \sum_{j=1}^b \frac{y_{.j.}^2}{an} - \frac{y_m^2}{abn}$$

$$SQ_{AB} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \frac{y_{ij.}^2}{n} - \frac{y_m^2}{abn} - SQ_A - SQ_B$$

$$SQ_E = SQ_T - SQ_{AB} - SQ_A - SQ_B$$

Três hipóteses são testadas:

- Quanto ao efeito principal do fator A: $H_0: \tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_a = 0$ e H_1 : no mínimo um $\tau_i \neq 0$.
- Quanto ao efeito principal do fator B: $H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_b = 0$ e H_1 : no mínimo um $\beta_i \neq 0$.
- Quanto à interação: $H_0: (\tau\beta)_{11} = (\tau\beta)_{12} = \dots = (\tau\beta)_{ab} = 0$ e H_1 : no mínimo um $(\tau\beta)_{ij} \neq 0$.

As médias quadráticas são estimadores não tendenciosos de σ^2 no caso das hipóteses nulas serem verdadeiras. Seguindo o mesmo raciocínio para o experimento com um único fator temos:

- $F_0 = MQ_A/MQ_E$, onde a hipótese nula é rejeitada com um nível de significância α se $f_0 > f_{\alpha, a-1, ab(n-1)}$

- $F_0 = MQ_B/MQ_E$, onde a hipótese nula é rejeitada com um nível de significância α se $f_0 > f_{\alpha, b-1, ab(n-1)}$

- $F_0 = MQ_{AB}/MQ_E$, onde a hipótese nula é rejeitada com um nível de significância α se $f_0 > f_{\alpha, (a-1)(b-1), ab(n-1)}$

A partir dessa análise é possível verificar se o efeito da interação é significativo, o que é de extrema importância já que quando há interações os efeitos principais de cada fator não têm muito valor prático na interpretação dos dados. A análise é estendida para experimentos com mais de dois fatores.

Quando sabe-se que as médias de determinado tratamento diferem, o método de comparação múltipla pode ser usado para comparar médias individuais. Cada média tem um desvio padrão σ/\sqrt{n} . Se as médias fossem iguais, se comportariam como se tivessem sido retiradas de uma distribuição normal com média μ e variância σ^2/n . σ pode ser estimado a partir de MQ_E e o teste verifica se médias de níveis diferentes pertencem realmente a populações diferentes.

Métodos estatísticos mais precisos para comparar médias individuais são os contrastes ortogonais e o método de Fisher da mínima diferença significativa.

No método de contrastes ortogonais é possível definir qual tratamento realmente leva à variação no resultado. Assim, são testadas quais médias são efetivamente diferentes. O contraste é dado por: $c = \sum_{i=1}^a c_i y_i$. O contraste vem da combinação linear dos tratamentos.

Para um fator com quatro tratamentos, três contrastes são obtidos:

$$c = y_1' - y_2' - y_3' + y_4'$$

$$d = y_1' - y_2' + y_3' + y_4'$$

$$e = -y_1' + y_2' - y_3' + y_4'$$

A soma quadrática dos contrastes é dada por: $SQ_C = \frac{\left(\sum_{i=1}^a c_i y_i \right)^2}{n \sum_{i=1}^a c_i^2}$.

A análise é incorporada à análise da variância e testa-se quais médias diferem efetivamente.

O método de Fisher faz uma comparação de todos os pares de médias com hipóteses nulas

$H_0: \mu_i = \mu_j$, para $i \neq j$, usando a estatística t: $t_0 = \frac{\bar{y}_{i'} - \bar{y}_{j'}}{\sqrt{\frac{2MQ_E}{n}}}$. Assim, as médias μ_i e μ_j são

diferentes se $|\bar{y}_{i'} - \bar{y}_{j'}| > MDS$, onde a mínima diferença significativa, MDS, é dada por:

$MDS = t_{\alpha/2, a(n-1)} \sqrt{\frac{2MQ_E}{n}}$, para amostras de tamanhos iguais. [84,85]

ANEXO A

ENSAIOS DE CONFIABILIDADE

Padrão NBS-78a – Fluorescência de Raios X									
Ensaio	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂	%MgO	%CaO	%Fe ₂ O ₃	%TiO ₂	%P ₂ O ₅	%Na ₂ O	%K ₂ O
1	72,530	19,400	0,660	0,130	1,290	3,190	1,180	0,080	1,230
2	72,400	19,550	0,590	0,130	1,230	3,240	1,200	0,090	1,230
3	72,430	19,440	0,680	0,130	1,260	3,210	1,210	0,090	1,240
4	72,290	19,570	0,690	0,130	1,260	3,210	1,210	0,090	1,250
5	72,350	19,510	0,700	0,130	1,240	3,220	1,210	0,100	1,240
6	72,620	19,390	0,660	0,140	1,220	3,150	1,200	0,090	1,220
7	72,460	19,310	0,710	0,130	1,310	3,210	1,220	0,080	1,230
8	72,565	19,485	0,600	0,116	1,284	3,177	1,242	0,095	1,207
9	72,197	19,499	0,710	0,122	1,299	3,338	1,253	0,081	1,238
10	72,484	19,374	0,718	0,120	1,286	3,229	1,246	0,070	1,226
Média	72,433	19,453	0,672	0,128	1,268	3,217	1,217	0,087	1,231
Limite Inferior	71,892	19,117	0,493	0,102	1,141	3,007	1,128	0,059	1,181
Limite Superior	72,974	19,788	0,851	0,154	1,395	3,428	1,306	0,114	1,281

Perda ao Fogo – LECO TGA		
Ensaio	Padrão ACQU-003 (%PF)	Padrão AQU-004 (%PF)
1	46,98	23,58
2	47,00	23,57
3	46,99	23,55
4	46,99	23,60
5	46,99	23,55
6	46,98	23,57
7	46,98	23,61
8	46,98	23,58
9	46,99	23,62
10	47,02	23,59
Média	46,99	23,58
Limite Inferior	46,81	23,37
Limite Superior	47,17	23,79