

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,  
METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGE3M**

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO DO CARVÃO  
CANDIOTA E AVALIAÇÃO REOLÓGICA DO SEU USO COMO DEFLOCULANTE  
EM UMA SUSPENSÃO DE ALUMINA**

**FABIANA DE SOUZA**

**TESE DE DOUTORADO**

**PORTO ALEGRE - RS**

**2017**

**FABIANA DE SOUZA**

Mestre em engenharia

**EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO DO CARVÃO  
CANDIOTA E AVALIAÇÃO REOLÓGICA DO SEU USO COMO DEFLOCULANTE  
EM UMA SUSPENSÃO DE ALUMINA**

Tese apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

**Orientador:**

Prof. Dr. Saulo Roca Bragança

**Banca Examinadora:**

Dr. Jailton Joaquim da Rosa

Aquaflot Ambiental

Dr. Ricardo Thomé da Cruz

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Luis Alberto Loureiro dos Santos

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**PORTO ALEGRE - RS**

**2017**

## LISTA FIGURAS

Figura 1. Categorização da matéria orgânica do solo em SH, substâncias não-húmicas, fracionamento das SH e variação das propriedades com as frações.....	18
Figura 2. Estrutura proposta para o AH.....	21
Figura 3. Modelo da dupla camada elétrica e potencial zeta.....	30
Figura 4. Diagrama de interação entre duas partículas.....	32
Figura 5. Comportamento reológico dos fluidos: (1) newtoniano; (2) Bingham; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante; (6) dilatante com tensão de escoamento. ....	33
Figura 6. Curva de defloculação para suspensão de caulim e alumina com 30 % de sólidos. Poliacrilato de sódio como defloculante.....	36
Figura 7. Formação de uma estrutura em rede. ....	38
Figura 8. Estrutura da alumina- $\alpha$ . ....	40
Figura 9. Mecanismos de estabilização. ....	43
Figura 10. Fluxograma de atividades ....	54
Figura 11. Distribuição de tamanho de partícula do carvão. ....	56
Figura 12. Etapas na extração de AH de carvão.....	58
Figura 13. DRX da alumina utilizada.....	60
Figura 14. Análise granulométrica da alumina (a) e MEV (b) conforme recebida. ....	61
Figura 15. Aspecto do AH após secagem a $\sim 60$ °C em estufa. ....	65
Figura 16. FTIR do AH: (a) sem tratamento térmico, (b) com tratamento térmico a 100 °C, e (c) com tratamento térmico a 400 °C. ....	68
Figura 17. TG/DTA para o AH. ....	71
Figura 18. Potencial Zeta de solução de AH em função do pH. O desvio padrão corresponde à média de três leituras. ....	72
Figura 19. Curva de turbidez em função do pH para o AH extraído.....	73
Figura 20. MEV do AH em meio ácido após secagem. ....	75
Figura 21. MEV do AH em meio alcalino após secagem. ....	76
Figura 22. Solução de AH 3 g/L.....	78
Figura 23. Potencial Zeta em função do pH. Suspensão de $Al_2O_3$ (círculos fechados, 0,01 % em massa) e suspensão de AH - $Al_2O_3$ (círculos abertos, AH 0,1 % em massa). Cada valor corresponde à média de três leituras.....	79

Figura 24. Viscosidade aparente da suspensão de alumina (60 % em massa, pH 11) em função da adição de AH ou poliacrilato de sódio (soluções 3 g/L). Taxa de cisalhamento constante de $13,2 \text{ s}^{-1}$ . .....	83
Figura 25. Curvas de fluxo. Suspensão 60 % em massa de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e de AH- $\text{Al}_2\text{O}_3$ com 0,016 % em massa de AH. pH 11. Viscosímetro Brookfield. ....	86
Figura 26. Curvas de viscosidade (em escala log). Suspensão 60 % em massa de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e de AH- $\text{Al}_2\text{O}_3$ com 0,016 % em massa de AH. pH 11. Viscosímetro Brookfield. ....	87
Figura 27. Curva de fluxo e de viscosidade em reômetro em modo CR. Suspensão 60 % em massa, 0,016 % AH, pH 11. Reômetro Haake. ....	89
Figura 28. Variação da viscosidade aparente em função do tempo de agitação. Suspensão 60 % em massa de $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e de AH - $\text{Al}_2\text{O}_3$ com 0,016 % em massa de HA. Suspensão após 48 horas de repouso. Viscosímetro Brookfield. ....	90
Figura 29. Viscosidade aparente em função do tempo de repouso para suspensão de alumina com e sem AH. Viscosímetro Brookfield.....	91
Figura 30. Teste de sedimentação da suspensão de alumina defloculada com AH em meio alcalino (esquerda) e ácido (direita). Uma semana de repouso absoluto.....	92
Figura 31. Processo de colagem e obtenção de corpo a verde de alumina. Colagem em molde de gesso (a), tempo de formação de parede (b), tempo de secagem em temperatura ambiente e retração no molde (c) e remoção do corpo a verde do molde (d).....	96
Figura 32. Peça de alumina após queima a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , com destaque para a fratura após queima. Secagem em estufa a $\sim 105 \text{ }^\circ\text{C}/24\text{h}$ . ....	97
Figura 33. Peça submetida à queima (a) e após sinterização (b). Secagem em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . ....	98
Figura 34. MEV da superfície da peça queimada (a, b) e sinterizada (c).....	100
Figura 35. MEV da superfície mostrando a densificação na sinterização. ....	100

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estrutura química dos principais dispersantes para suspensão de alumina.....	44
Tabela 2 - Análise imediata do carvão .....	55
Tabela 3 - Análise elementar do carvão .....	56
Tabela 4 - Custo estimado para a extração de AH a partir de carvão Candiota .....	66
Tabela 5 – Análise elementar do AH.....	67
Tabela 6 – Viscosidade aparente das suspensões concentradas de alumina na defloculação ..	82
Tabela 8 - Propriedades da peça colada.....	98

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AH	Ácido húmico
AF	Ácido fúlvico
SH	Substâncias húmicas
Hu	Humina
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
TG	Análise termogravimétrica
DTA	Análise térmica diferencial
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PCZ	Ponto de carga zero
PIE	Ponto isoelétrico
APA	Ácido poliacrílico
APMA	Ácido polimetacrílico
pKa	Constante de acidez
HCl	Ácido clorídrico
HF	Ácido fluorídrico
NaOH	Hidróxido de sódio
KOH	Hidróxido de potássio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina
pH	Potencial hidrogeniônico

## AGRADECIMENTOS

Deixo meu agradecimento a todos que, ao longo desta trajetória, participaram de forma direta ou indireta para que esta tese pudesse ocorrer. Em especial, agradeço:

À UFRGS, ao PPGE3M e ao LACER pela oportunidade concedida;

Ao meu orientador, Prof. Saulo Roca Bragança, pela amizade, confiança, ensinamentos e apoio durante todo o processo;

Aos laboratórios parceiros que permitiram a execução de diversas análises;

Às pessoas que, ao longo do caminho foram valiosas fontes de informação e auxílio;

Às grandes amizades iniciadas no laboratório e certamente levadas para a vida;

Ao meu marido, André, pela paciência enquanto eu estava longe, e pelo apoio incondicional em todos os momentos durante estes quatro anos;

Muito obrigada!

“Há um tempo em que tudo pode ser mudado. Esse tempo é agora. É tempo de investir em novos sonhos. É tempo de ir em frente. É tempo de não perder tempo. É tempo de viver.”

Lis Fernandes

## RESUMO

O carvão mineral Candiota tem elevado teor de cinzas e baixo rank, portanto não apresenta aplicação na metalurgia e sua utilização fica destinada à geração de energia. No entanto, carvões sub-betuminosos apresentam grande potencial de utilização na extração de ácidos húmicos (AH), cuja pesquisa se intensificou nas últimas décadas. No presente trabalho o carvão Candiota foi utilizado para extração alcalina de ácido húmico, o qual foi caracterizado de acordo com suas propriedades físico-químicas e superficiais. Os AHs são moléculas orgânicas de alto peso molecular e possuem atributos de polieletrólito. A caracterização do AH em pH alcalino mostrou grande quantidade de carga superficial negativa e baixa turbidez em suspensão. O AH apresentou a melhor condição para atuação como defloculante pelo mecanismo eletroestérico, devido à conformação estendida de sua molécula em pH alcalino, contrastando com a forma aglomerada em pH ácido, como comprovado pela análise microestrutural em MEV. A avaliação do AH como defloculante foi realizada em suspensão de alumina (60 % em massa). A quantidade ótima de AH foi determinada na curva de defloculação (viscosidade em função da concentração de defloculante), de modo que a adição de 0,016 % de AH (em pH 11) foi suficiente para obtenção de viscosidade baixa e adequada para os estudos reológicos. Nas curvas de fluxo e de viscosidade, a suspensão defloculada com AH mostrou comportamento pseudoplástico e levemente tixotrópico. O comportamento reológico em cisalhamento constante foi considerado adequado para baixas taxas de cisalhamento, e as propriedades da suspensão em repouso mostraram uma excelente estabilidade coloidal. De maneira geral, o comportamento do AH na defloculação foi similar ao do defloculante comercial poliacrilato de sódio utilizado no presente estudo a fim de se comparar os dados obtidos. Ambos defloculantes apresentaram efetiva redução e estabilização da viscosidade da suspensão. Os resultados sugerem uma barbotina adequada para processamento por colagem com características similares às utilizadas industrialmente. Como comprovação, foi realizada a colagem em molde de gesso. Após sinterização a 1600°C, a peça obtida não apresentou falhas visíveis, e a caracterização tecnológica mostrou que a dispersão e estabilização da suspensão promoveram uma microestrutura homogênea e com alta densificação (98,7 % do valor teórico).

## ABSTRACT

The Candiota coal is a low rank and high ash content material, so it does not present application in metallurgy and its use is destined to the generation of energy. However, sub-bituminous coal present great potential for the use in humic acid extraction (HA), whose research was intensified in the last decades. In the present work the Candiota coal was used as raw-material for alkaline extraction of humic acid, which was characterized according to its physicochemical and superficial properties. AHs are organic molecules of high molecular weight and attributes of polyelectrolyte. The characterization of HA at alkaline pH showed large amount of negative surface charges and low turbidity in suspension. The HA presented the best condition for deflocculation of ceramics suspensions by the electrosteric mechanism, due to the extended configuration of its molecule at alkaline pH, in contrast to the agglomerated form at acidic pH, as evidenced by microstructural analysis in SEM. The evaluation of HA as a deflocculant was performed in alumina suspensions (60 % by weight). The optimal amount of HA was determined in the deflocculation curve (viscosity x deflocculant concentration), so that the addition of 0.016 % HA (at pH 11) was sufficient to obtain low and suitable viscosity for the rheological studies. In the flow and viscosity curves, the suspension deflocculated with HA showed a pseudoplastic and slightly thixotropic behavior. The rheological behavior at constant shear was considered suitable for low shear rates and the properties of the slurry at rest showed an excellent colloidal stability. In general, the behavior of the HA on deflocculation was similar to the commercial deflocculant sodium polyacrylate, used in the present study in order to compare the obtained data. Both deflocculants presented effective reduction and stabilization of the suspension viscosity. The results suggest that the slurry is suitable for processing by slip casting method with characteristics similar to industrially processed slurries. After sintering at 1600 °C, the cast piece showed no visible defects, and the technological characterization showed that the dispersion and stabilization of the suspension promoted a homogeneous microstructure with high densification (98.7 % of theoretical value).

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>17</b>
3.1	SUBSTÂNCIAS HÚMICAS .....	17
3.2	ÁCIDOS HÚMICOS.....	19
<b>3.2.1</b>	<b>Composição, estrutura e propriedades do AH .....</b>	<b>20</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Metodologia de extração de ácido húmico .....</b>	<b>23</b>
<b>3.2.3</b>	<b>O carvão mineral como fonte de ácido húmico .....</b>	<b>24</b>
3.3	SUSPENSÕES CERÂMICAS .....	26
<b>3.3.1</b>	<b>Relação entre estabilidade da suspensão e sedimentação .....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Dupla camada elétrica e potencial zeta .....</b>	<b>29</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Teoria DLVO .....</b>	<b>31</b>
<b>3.3.4</b>	<b>Reologia das suspensões cerâmicas.....</b>	<b>32</b>
3.4	SUSPENSÕES DE ALUMINA .....	39
<b>3.4.1</b>	<b>Estrutura da alumina.....</b>	<b>39</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Propriedades da suspensão.....</b>	<b>40</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Defloculantes utilizados .....</b>	<b>42</b>
3.5	APONTAMENTOS SOBRE O PROCESSO DE COLAGEM .....	47
3.6	ÁCIDO HUMICO COMO DEFLOCULANTE EM SUSPENSÃO DE ALUMINA	49
<b>4</b>	<b>MATERIAL E METODOLOGIA.....</b>	<b>54</b>
4.1	FLUXOGRAMA DE ATIVIDADES .....	54
4.2	EXTRAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO .....	54
<b>4.2.1</b>	<b>Matéria-prima .....</b>	<b>54</b>
4.2.1.1	Análises de caracterização do carvão .....	55
<b>4.2.2</b>	<b>Extração e purificação do ácido húmico .....</b>	<b>57</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Caracterização do AH.....</b>	<b>58</b>
4.3	SUSPENSÃO DE ALUMINA DEFLOCULADA COM AH .....	59

4.3.1	Caracterização da matéria-prima.....	59
4.3.2	Medidas de Potencial Zeta.....	61
4.3.3	Preparo das suspensões de alumina com AH.....	62
4.3.4	Caracterização reológica das suspensões .....	62
4.3.5	Testes de sedimentação .....	63
4.3.6	Colagem de peça de alumina defloculada com AH .....	63
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>65</b>
5.1	OBTENÇÃO E RENDIMENTO DO ÁCIDO HÚMICO.....	65
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO .....	67
5.2.1	Análise Elementar .....	67
5.2.2	Espectroscopia de Infravermelho - FTIR .....	68
5.2.3	Análise termogravimétrica do AH.....	70
5.2.4	Propriedades superficiais do AH .....	71
5.3	ESTUDO REOLÓGICO DA SUSPENSÃO DEFLOCULADA COM ÁCIDO HÚMICO.....	77
5.3.1	Desenvolvimento e preparo do AH como defloculante de barbotinas.....	77
5.3.2	Influência do AH no potencial zeta da suspensão .....	78
5.3.3	Curvas de defloculação .....	83
5.3.4	Reologia da suspensão defloculada .....	85
5.3.5	Teste de sedimentação.....	91
5.3.6	Colagem de peça de alumina .....	95
6	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>102</b>
	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>105</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>106</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A maior parte da produção de peças cerâmicas com formato complexo e fino acabamento são realizados pelo processo de colagem de barbotina. As excelentes propriedades da alumina tais como alta resistência mecânica, resistência ao choque térmico e ao desgaste, não oxidabilidade e baixa condutividade térmica e elétrica fazem com que ela seja um dos materiais mais estudados e utilizados na indústria cerâmica para uma série de aplicações. Entretanto, a obtenção de peças cerâmicas bem acabadas e com as propriedades desejadas pelo método de colagem precisa passar por um complexo estudo a fim de obter as condições ideais de dispersão e estabilização da suspensão para o processamento adequado. As propriedades do pó assim como a dos aditivos na suspensão e a interação entre eles e com a solução, entre outros fatores, determinam as características reológicas finais da suspensão.

Desta forma, o estudo da reologia é fundamental para analisar o comportamento da suspensão durante o cisalhamento ou o repouso, e prever sua estabilidade mediante certas condições utilizadas na indústria. Por exemplo, o mecanismo de colagem ocorre em baixas taxas de cisalhamento ( $\sim 10 \text{ s}^{-1}$ ), enquanto o bombeamento da barbotina pelas tubulações ocorre em taxas muito altas ( $\sim 1000 \text{ s}^{-1}$ ). Nesse sentido, torna-se necessário estudar o comportamento dependente do tempo da suspensão, assim como a ocorrência de fluidez ou dilatância nestas.

De acordo com a natureza coloidal da suspensão de alumina, a interação entre as partículas é aumentada de forma que mecanismos adicionais de dispersão precisam ser utilizados. Os defloculantes fazem o papel de aumentar a força repulsiva entre as partículas evitando a aglomeração e a sedimentação da suspensão. Os desafios encontrados na defloculação decorrem dos diversos parâmetros que interferem na adsorção destes dispersantes na superfície do óxido, especialmente o pH do meio e as características do pó e do próprio dispersante. Disto resulta que cada dispersante possui um ponto ótimo no qual as condições reológicas são ideais e, portanto, um estudo deve ser feito caso a caso. Na literatura são encontradas suspensões com concentrações de sólidos de baixa ( $\sim 20 \%$  em massa) a muito alta ( $\sim 80 \%$  em massa), aluminas com tamanhos de partículas variados e diferentes defloculantes. Definida a condição ótima de defloculação são obtidas suspensões com alto teor de sólidos e fluidez, capazes de permanecer estável por um longo período até que seja processado na colagem. Uma

barbotina bem dispersa e estabilizada promove um bom empacotamento de partículas na formação do corpo a verde, melhorando as propriedades tecnológicas da peça após a sinterização.

Os defloculantes geralmente utilizados em suspensão de alumina pertencem à classe dos sais de ácido acrílico e metacrílico, cujas propriedades superficiais os classificam como polieletrólitos. A característica comum dos polieletrólitos é a presença de mais de um grupo de superfície ionizável, portanto nestes dispersantes, a presença de cargas superficiais dependentes do pH propiciam uma barreira eletrostática à aglomeração das partículas. Ao mesmo tempo, o tamanho da cadeia molecular determina que eles atuem também pelo mecanismo estérico de dispersão. Devido à grande quantidade de cargas superficiais nestes polieletrólitos, o efeito eletrostático de repulsão predomina, e o efeito estérico passa a ser mais pronunciado em casos de alta concentração de sólidos. Contudo, em geral são utilizadas grandes quantidades de dispersante, o que demanda um elevado custo associado à obtenção destes através de grandes empresas que dominam o mercado.

De acordo com a natureza polieletrólítica do ácido húmico (AH), ele pode ser utilizado como defloculante em suspensões cerâmicas. Atualmente, os estudos envolvendo a obtenção e caracterização da molécula húmica têm como objetivo sua utilização como fertilizante ou no tratamento de águas residuais, entre outros. Isto ocorre devido às características superficiais do AH, como a presença de grupos funcionais carboxílicos e fenólicos em um esqueleto carbônico. Em suspensão, tais grupamentos se ionizam, resultando em cargas negativas em um amplo intervalo de pH. Estas cargas superficiais são as responsáveis pela interação do AH com a superfície de diferentes óxidos. A respeito destas características da molécula, ou seja, da natureza polieletrólítica do AH com um mecanismo de ação que se assemelha ao dos poliacrilatos e polimetacrilatos, o AH exibe grande potencial como defloculante aumentando a repulsão eletrostática entre as partículas de óxido, ao passo que sua conformação estendida propicia uma barreira adicional à aglomeração da suspensão. Este efeito é esperado especialmente em meio alcalino, condição na qual a densidade de carga superficial negativa do AH é aumentada, e a superfície da alumina encontra-se totalmente desprotonada.

Os ácidos húmicos podem ser extraídos de diversas fontes de matéria orgânica, entre elas o carvão mineral. As pesquisas envolvendo a extração de AH de carvão

mineral de diferentes graus de maturação têm sido intensificadas na última década. O carvão gaúcho proveniente da mina de Candiota contém alto teor de cinzas (> 50 % em massa), e encontra sua maior utilização na geração de energia sendo pouco nobre para aplicação em metalurgia. Desta forma, ele passa a ter relevância em estudos de utilização na carboquímica, especialmente considerando sua abundância e baixo custo de obtenção. Através da extração alcalina e aparatos relativamente simples e baratos e infraestrutura básica de laboratório pode-se obter AH a partir do carvão nacional, e utilizá-lo na estabilização de suspensões coloidais reduzindo a dependência de dispersantes comerciais.

Neste trabalho, o carvão Candiota foi utilizado na extração de AH, e este por sua vez foi caracterizado e empregado como defloculante em uma suspensão de alumina. A reologia da suspensão foi estudada para obter as condições ideais de defloculação e para caracterizar o comportamento da suspensão. Mostrou-se que o AH de fato atua mantendo a suspensão de alumina estabilizada, com resultados promissores na sua utilização. Além disso, este trabalho prima pela originalidade e pioneirismo, uma vez que não foi verificada até este momento a utilização de AH de carvão mineral como único agente defloculante para a estabilização e estudo da reologia de suspensão de alumina assim gerada.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Objetivou-se a caracterização físico-química do ácido húmico, extraído do carvão mineral proveniente da jazida de Candiota-RS, e o estudo de sua aplicação como agente defloculante em uma suspensão de alumina, avaliando-se o comportamento reológico e relacionando-o com as propriedades superficiais do ácido húmico.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para obtenção do objetivo geral exposto, são propostos os seguintes objetivos específicos:

- Realizar a extração alcalina e purificação dos ácidos húmicos;
- Caracterizar os ácidos húmicos quanto às principais propriedades superficiais;
- Avaliar o rendimento de extração do AH de carvão;
- Testar AH como defloculante em suspensão de alumina;
- Comparar resultados reológicos de defloculação com AH com um dispersante comercial (poliacrilato de sódio);
- Realizar estudos reológicos e de estabilidade da suspensão defloculada;
- Realizar a colagem de peça da barbotina estabilizada com AH.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

A matéria orgânica normalmente encontrada no solo é formada pela decomposição biológica e enzimática de vegetais e/ou animais presentes no ambiente [1]. Coletivamente chamada de *húmus*, inclui biomoléculas e substâncias húmicas (SH). Estas últimas são muito reativas quimicamente, contudo são recalcitrantes com relação à biodegradação [2]. Isso se deve ao fato de serem misturas complexas e heterogêneas de materiais polidispersos, formadas por reações químicas e bioquímicas durante a decomposição e transformação de plantas e restos microbianos, no processo chamado de humificação. A lignina das plantas e seus produtos de transformação, bem como polissacarídeos, melanina, cutina, proteínas, lipídios, ácidos nucleicos etc, são componentes importantes que participam neste processo [2].

Substâncias húmicas são consideradas como polieletrólitos de ácido fraco [1], e são os maiores componentes da matéria orgânica natural no solo e na água, bem como em depósitos orgânicos geológicos como sedimentos de lagos, turfa e carvões de baixo *rank*\*. Elas compõem a maior parte da cor marrom característica de detritos de plantas em decomposição e contribui para a cor marrom ou preta em solos superficiais [2]. Polieletrólitos são macromoléculas que, quando dissociadas em solução, não apresentam uma distribuição uniforme de cargas positivas e negativas na solução, mas sim com íons de carga oposta à macromolécula ligadas a ela, e íons de mesma carga difundindo na solução [3].

As substâncias húmicas são divididas em: ácido fúlvico (AF), AH e humina (Hu), baseadas na sua solubilidade. A Figura 1 apresenta o fracionamento das SH com base na sua solubilidade, bem como as propriedades de cada fração. A matéria orgânica do solo é constituída de 60 a 90 % de substâncias húmicas e de 10 a 40 % de substâncias inertes (Hu) [4]. Hu é a fração insolúvel em meio alcalino; AH é a fração escura extraída geralmente em meio alcalino e insolúvel em meio ácido diluído; AF é a

---

\* Os parâmetros utilizados para indicar o *rank* de um carvão mineral incluem o teor de carbono, hidrogênio, matéria volátil e poder calorífico. Também é comum associar carvões de baixo *rank* com altos teores de cinzas.

fração colorida alcalino-solúvel que se mantém em solução após a remoção dos AH por acidificação [3].

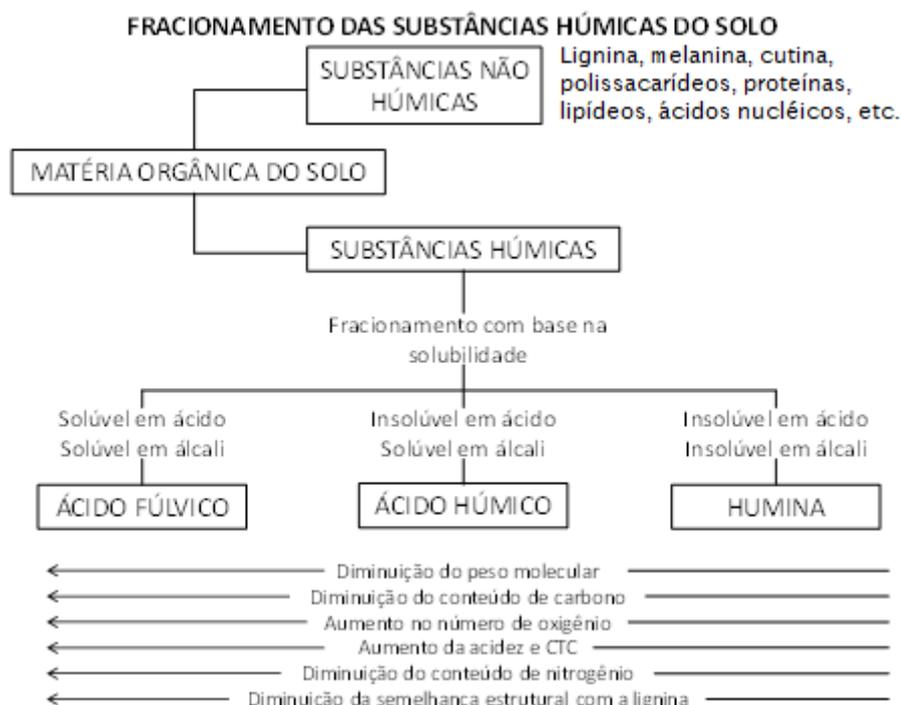


Figura 1. Categorização da matéria orgânica do solo em SH, substâncias não-húmicas, fracionamento das SH e variação das propriedades com as frações.

Fonte: [5]; adaptado.

As macromoléculas húmicas geralmente atingem dimensões que permitem classificá-las como coloides, ou seja, apresentam pelo menos uma de suas dimensões no intervalo entre 1 – 1000 nm, e como consequência, nas interfaces manifestam-se fenômenos superficiais característicos, tais como efeito de adsorção e dupla camada elétrica. Dessa forma, várias reações químicas e físicas que dependem da superfície específica são intensificadas em sistemas coloidais [3].

As SH encontram aplicações na agricultura, indústria, meio ambiente, veterinária e medicina com habilidades biologicamente ativas e antitóxicas [6, 7, 8]. Sua principal utilização é na produção de fertilizantes organominerais devido às suas propriedades relacionadas com a complexação, transporte e biodisponibilidade de metais, conservação do solo, interação com pesticidas, etc [9] e formação de um complexo coloidal argilo-húmico [4]. Além destas, os ácidos húmicos apresentam grande potencial de utilização como defloculantes em suspensões cerâmicas.

Polieletrólitos aniônicos orgânicos, podem fornecer a estabilização de uma suspensão por mecanismos elétricos e estéricos, graças ao seu comportamento superficial quanto ao pH da suspensão [5].

As SH são superestruturas com grandes tamanhos aparentes, que são automontados de moléculas heterogêneas relativamente pequenas mantidas unidas principalmente por forças dispersivas hidrofóbicas [11]. Já que se trata de uma supraestrutura, não apresentam estrutura e propriedades precisas e bem definidas, e estas dependem da fonte que as gerou e das condições específicas de extração [12, 13]. No entanto, as propriedades médias de AH, AF e Hu de diferentes fontes são semelhantes [2], o que permite estimar a reatividade do AH com relação à maturação do carvão que lhe deu origem, por exemplo [14, 15].

### 3.2 ÁCIDOS HÚMICOS

O AH é uma mistura complexa, que pode conter desde moléculas pequenas a largas moléculas polidispersas [16]. Ele pode ser extraído de diversas fontes de matéria orgânica, como solos, lodo de esgoto, carvão vegetal, deposições geológicas de origem orgânica como turfa e linhito oxidado (carvão de baixo poder calorífico) [4, 7, 17, 18] e carvão mineral de alto *rank* [19].

Na busca por informações da característica química, física e estrutural dos diferentes AH, técnicas semelhantes são utilizadas por autores buscando comparar com outros AH de diferentes origens e reatividade. Na análise elementar (C, H, N, O, S) é possível comparar os AH e estimar o grau de condensação destes através das razões atômicas [20, 21]. A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) fornece a composição através das vibrações de ligações dentro da molécula. Nesta análise pode-se prever a predominância de grupamentos funcionais e caráter alifático/aromático, bem como a ligação da molécula com impurezas e formação de complexos metálicos [21, 22]. O AH é largamente estudado por análises termoanalíticas (TG/DTA/DSC), nas quais a variação em uma propriedade física da amostra é acompanhada com relação a uma referência. Nestas curvas se pode inferir a estabilidade dos AH frente à aplicação de temperatura bem como sua composição provável [12, 23-26]. Devido à presença de grupos carregados em sua superfície, a reatividade em razão do pH da suspensão pode ser acompanhada por medidas de turbidez e potencial zeta; enquanto sua microestrutura

pode ser avaliada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estas técnicas juntas fornecem informações que auxiliam no entendimento sobre a atividade superficial do AH, explicada em forma de tensão superficial e agregação com a variação do pH da solução [27].

### 3.2.1 Composição, estrutura e propriedades do ácido húmico

#### Composição

O AH é constituído principalmente por carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio, e pequenas quantidades de outros elementos (enxofre, fósforo, silício, etc.) [9], variando em quantidade de acordo com a matéria-prima que os originou e do método de extração. Para o AH proveniente de carvão mineral o intervalo de composição para o C fica entre 45-70 % e para o H fica entre 4-6 % [16] enquanto para O<sub>2</sub> está entre 35-46 %; a de N<sub>2</sub> entre 0,5-3 % [28]. Essas composições diferem de AH para AF: os ácidos húmicos são mais ricos em carbono e nitrogênio e mais pobres em oxigênio, hidrogênio e enxofre do que os ácidos fúlvicos [29].

A grande reatividade química do AH é conferida pelos grupos funcionais formados na humificação [9], que são aqueles contendo oxigênio, como carboxila e hidroxila alcoólica e fenólica. A presença de tais grupos na estrutura fornece a acidez característica do AH, sendo os grupos carboxílicos principalmente responsáveis por esta acidez [3, 29, 30]. Já o nitrogênio está presente na forma de estruturas heterocíclicas e como nitrilas [31].

Quando comparado com o AF, o AH possui maior quantidade de carbono e menor quantidade de O<sub>2</sub>, o que reflete na menor quantidade de grupos funcionais nestes e, portanto, na menor solubilidade do AH em relação ao AF [1, 29].

A fórmula química aproximada para o AH é C<sub>187</sub>H<sub>186</sub>O<sub>89</sub>N<sub>9</sub>S, e para o AF é C<sub>135</sub>H<sub>182</sub>O<sub>95</sub>N<sub>5</sub>S<sub>2</sub>, das quais se pode deduzir que há um substancial grau de insaturação, o que parcialmente contribui para sua estabilidade e natureza biológica refratária [3]. De acordo com Schulten e Schnitzer [31], carboidratos e materiais proteináceos são componentes do AH para objetivos analíticos, já que estão adsorvidos ou ligados covalentemente ao AH. Assim, sua presença pode afetar a análise elementar e de grupos funcionais no AH, resultando em algumas diferenças de valores.

### Estrutura

De acordo com Schulten, Plage e Schnitzer [32], a maior parte da rede estrutural das SH, entre elas o AH, consiste em anéis aromáticos que são unidos por estruturas alquila de cadeia longa para formar uma rede flexível. Os autores apresentaram um esqueleto de carbono proposto para o AH, com predominância de estruturas alquil-benzênicas, mais tarde publicado como uma versão mais completa desta estrutura, contendo átomos de oxigênio, hidrogênio e nitrogênio [31]. Tal estrutura é apresentada na Figura 2.

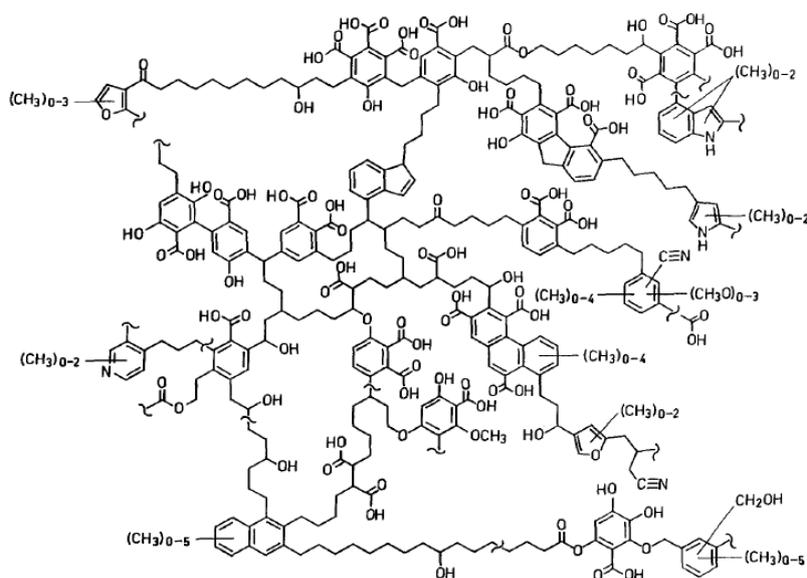


Figura 2. Estrutura proposta para o AH

Fonte: [31].

Os grupos funcionais estão ligados na porção alifática, e/ou substituindo anéis aromáticos. As várias unidades alifáticas e aromáticas substituídas seriam agregadas aleatoriamente em uma matriz em grande parte desordenada, e unidas, principalmente, por fortes ligações C-C, as quais compõem a espinha dorsal molecular das SH [5]. Nesta configuração o AH pode alcançar um intervalo de massa molecular que varia de 2 a 1300 kDa [30]. Entretanto, o peso molecular exato do AH não é determinado e, portanto, não pode ser utilizado como comparação de valores obtidos por diferentes métodos de análise e para diferentes matérias-primas, principalmente devido à sua polidispersão [33].

Piccolo [11] propôs uma estrutura supramolecular para os AH, isto é, uma agregação de pequenas moléculas húmicas que se auto-organizam em conformações supramoleculares. Nestas superestruturas, as pequenas moléculas não estariam

associadas por ligações covalentes, mas estabilizadas somente por forças de interação hidrofóbicas dispersivas e ligações de hidrogênio, sendo estas últimas mais importantes a pH baixos [11]. Neste contexto, os AH podem mudar sua conformação molecular em resposta às condições da solução em que se encontra, como pH e força iônica [28].

Os ácidos húmicos são materiais de carga variável em que os grupos funcionais se dissociam progressivamente com o aumento do pH, resultando em uma conformação estendida da molécula [30]. A carga negativa resultante dá origem a sítios de troca catiônica e inúmeras interações inter- e intramoleculares [1].

Para extrair AH é necessário remover os cátions de insolubilização e romper várias associações intra e intermoleculares e interações de superfície. Geralmente, os cátions responsáveis pela insolubilidade do AH são uma combinação de íons di- e trivalentes (por exemplo,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ ), bem como  $\text{H}^+$ . Todos esses íons são fortemente mantidos nos sítios de troca de orgânicos, então existe apenas uma pequena quantidade de dissociação e, em consequência, muito pouca repulsão de carga intramolecular. Estes cátions também podem simultaneamente satisfazerem os sítios em diferentes locais ou entre moléculas, formando pontes catiônicas. Estes efeitos fazem a molécula orgânica adotar uma conformação condensada a partir da qual o solvente (usualmente água) é amplamente excluído, conferindo insolubilidade às moléculas. O AH pode formar associações com outras moléculas húmicas ou com diferentes macromoléculas orgânicas, tais como a lignina ou materiais vegetais parcialmente decompostos. Essas associações podem ser através de pontes catiônicas, interações polares, ligação de hidrogênio ou forças de Van der Waals. Seja qual for a sua natureza, estas interações tenderão a conferir insolubilidade na macromolécula húmica [5]. Em organizações húmicas supramoleculares, forças intermoleculares determinam a estrutura conformacional do AH [11].

### Propriedades

Os possíveis mecanismos de geração de carga no AH são a ionização e a adsorção ou dissolução de íons. A composição anfifílica lhe confere o caráter de tensoativo, podendo formar monocamadas com os grupos polares voltados para fora e os grupos apolares voltados para dentro formando micelas [3, 30]. Rauen et al. [34] analisaram a influência da concentração de AH, do pH e da concentração de sais na

solução na tensão superficial de soluções contendo AH, o que reforça o caráter anfifílico da molécula.

O AH tem uma grande capacidade de interação com metais, que depende diretamente da protonação/desprotonação da superfície, ou seja, do pH, e favorecem a formação de quelatos e complexos entre o AH e metais traço e/ou metais pesados na solução. Grupos carboxila e alguns grupos fenólicos podem formar sais metálicos, e estes grupos estão envolvidos na formação destes complexos [16]. Ocorre um aumento nos valores de capacidade de ligação do AH com o Pb com o aumento da temperatura, isto é, com a diminuição do  $pK_{app}$  (mais grupos ácidos) [21]. Isto se explica porque a ligação metal-AH é endotérmica ( $\Delta H > 0$ ) e espontânea ( $\Delta G < 0$ ), formando um sistema coloidal polidisperso, enquanto a ligação do AH com próton ou hidroxila é espontânea ( $\Delta G < 0$ ) e exotérmica ( $\Delta H < 0$ ) [28].

Um íon metálico em solução aquosa contém moléculas de água ligadas, orientadas de uma maneira que o final negativo (oxigênio) do dipolo da água é direcionado ao íon metálico carregado positivamente. Um complexo surge quando as moléculas de água ao redor do íon metálico são trocadas por outras moléculas ou íons com a formação de compostos de coordenação [1]. A diferença na habilidade de adsorção de um íon metálico particular nos AH pode ser conforme a série:



O AH é instável acima de 300 °C [23]. Em geral até 100°C ocorre a perda da umidade, e o AH é totalmente decomposto abaixo de ~700 °C [26]. A exposição do AH a temperaturas de 200-1000°C em atmosfera de N<sub>2</sub> mostrou que os ácidos carboxílicos se degradam a temperaturas inferiores (200-400 °C), enquanto grupos fenólicos degradam em temperaturas maiores (acima de 600 °C) [36].

### 3.2.2 Metodologia de extração de ácido húmico

A extração e purificação do AH ocorre basicamente em 4 etapas:

Na primeira etapa, a humina é separada do AH pela diferença de solubilidade (Hu é insolúvel em meio alcalino). Álcalis aquosos diluídos são mais favorecidos, uma vez que são seletivos em dissolver apenas material ácido, deixando as substâncias do carvão maduro e a matéria inorgânica mineral não dissolvida [16]. NaOH e KOH são os solventes largamente utilizados e em diferentes concentrações, e a eficiência de extração

de um em relação ao outro ainda não está bem definida, pois na literatura encontram-se resultados diversos. Para Rocha et al., 1998, o menor raio hidratado e maior mobilidade iônica do  $K^+$  em relação ao  $Na^+$  foram determinantes para o maior rendimento de extração encontrado com KOH. Porém, para Kucerik et al. [37] o NaOH 0,5M é o melhor extrator. Quanto mais alcalina a solução, e maior o tempo de extração, melhor serão as trocas químicas, porém, em condições alcalinas ocorre a auto-oxidação de alguns constituintes orgânicos, o que pode ser minimizado ao conduzir todos os passos na presença de um gás inerte [1], como nitrogênio [7, 17, 38], ou então o uso de frascos hermeticamente fechados para evitar o contato do  $CO_2$  do ar com a amostra [4, 18].

Na segunda etapa, o sobrenadante alcalino é submetido à acidificação. O AH é insolúvel em meio ácido e irá precipitar, separando-se do AF, o qual é solúvel no mesmo meio. Para tanto, utiliza-se HCl [7, 21, 39] ou  $H_2SO_4$  [20, 40, 41], mantendo-se o pH da solução entre 1-2.

Após a separação dos AH e AF, na terceira etapa, faz-se necessário a purificação do AH, pois este ainda contém grande quantidade de contaminantes inorgânicos. A purificação é realizada com uma solução de HF ou com solução HCl:HF em diferentes concentrações [4, 7, 15], na qual o objetivo principal é a diminuição no teor de cinzas do AH. A efetividade do HF em reduzir o conteúdo de cinzas do AH pode ser explicada pela sua habilidade em dissolver minerais de argila hidratados e formar complexos com cátions di e tri-valentes [3]. Alguns autores têm também empregado a diálise [18, 38, 42] com o objetivo de purificar e remover íons  $Cl^-$  residuais. Com a finalidade de diminuir íons metálicos e carbonatos, pode-se também realizar uma etapa de lavagem ácida com HCl previamente à extração dos AH [17].

Com o AH extraído e purificado, a última etapa é a secagem. Esta é realizada em estufa, variando de 60 °C [21, 38, 40] a 105 °C [43] ou por liofilização [7, 17, 39, 44]. Altas temperaturas de secagem não são indicadas, pois acima de 100°C os AH perdem grupos funcionais e sua habilidade de se dissolverem em soluções alcalinas diluídas [45]. Os AH secos são mantidos em dessecador.

### **3.2.3 O carvão mineral como fonte de ácido húmico**

O carvão é proveniente de depósitos de restos de plantas e árvores que se acumularam em pântanos sob uma lâmina d'água há milhões de anos. Com o passar do

tempo, estes depósitos foram cobertos por argilas e areias, ocorrendo um soterramento gradual, que provocou aumento de temperatura (~200 °C) e pressão sobre a matéria orgânica depositada com subsequente decomposição e consolidação, expulsando o oxigênio e o hidrogênio e concentrando o carbono (processo de carbonificação). Existem quatro estágios na formação do carvão mineral: turfa, linhito, hulha (carvão sub-betuminoso e betuminoso) e antracito [16, 46]. Nestes, há um aumento de maturidade, e conseqüentemente no *rank* do carvão. Porém, carvões de mesmo *rank* podem variar seus constituintes petrográficos, de acordo com os diferentes tipos e partes da planta da qual o carvão derivou [16]. O conteúdo de carbono, tamanho, peso molecular, grau de condensação e aromaticidade aumentam com o *rank* do carvão, enquanto o conteúdo de oxigênio diminui progressivamente, e o de hidrogênio permanece constante [14]. Por outro lado, a quantidade de AH extraíveis diminui com a maturidade do carvão [21, 47].

Os carvões minerais são os materiais mais difíceis de extrair o AH, devido ao grau de maturação. O conteúdo de carbono aumenta e o de oxigênio diminui progressivamente no AH com o aumento do *rank* do carvão, ao passo que o conteúdo de hidrogênio se mantém constante, com razões atômicas que sugerem estruturas mais condensadas com o aumento do *rank* do carvão [14], ou partindo de solos/turfas para carvões [20].

As etapas principais citadas no item 3.2.2 são frequentemente utilizadas na extração de AH de várias origens. Porém, para carvão mineral pode ser necessário uma etapa de oxidação anterior à extração alcalina. Isso porque carvões de alto *rank* são insolúveis em meio alcalino pela falta de grupamentos ácidos. Assim, esta etapa é indispensável para carvões de alto *rank*, mas também tem sido largamente utilizada em turfás e carvões de baixo *rank* (e em solos) para aumentar o rendimento de extração de AH. Esta estratégia tem sido muito utilizada por diferentes autores [7, 37, 38, 40, 48]. A oxidação manipula a solubilidade do AH fornecendo grupos ácidos ao carvão que o torna mais facilmente atacado pela solução alcalina durante a extração [41]. Esse processo gera ácidos húmicos chamados “regenerados”. Os agentes oxidantes mais utilizados incluem oxigênio (ar), ácido nítrico, permanganato alcalino, cloro, peróxido de hidrogênio e ácido perfórmico. O permanganato alcalino introduz substâncias inorgânicas, particularmente dióxido de manganês, que pode ser difícil de remover dos produtos [16]. O ácido nítrico introduz nitrogênio extra nos produtos, confirmado nos

espectros FTIR, gerando ácidos “nitrohúmicos” [19], devido à incorporação de grupos  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}_3$  do ácido nítrico no AH [18]. Ar atmosférico não introduz elementos estranhos, mas sua reação é demorada e requer aplicação de temperaturas mais elevadas [16], o que pode causar alterações no produto. O  $\text{HNO}_3$  além de um agente oxidante efetivo pode ser reutilizado uma vez com bons rendimentos de extração, reduzindo dramaticamente na segunda reutilização [41].

O uso de procedimentos de oxidação do carvão representa um processo diagenético inverso ideal, resultando num maior conteúdo de matéria húmica extraível [39]. No linhito, mais de 80 % do oxigênio dos AH estão presentes na forma de carboxilas e hidroxilas fenólicas, enquanto na hulha o  $\text{O}_2$  ativo existe em duas formas, fenol e carbonila [45]. O grupo carbonil ( $\text{C}=\text{O}$ ) se transforma em grupo  $\text{COOH}$  em condições oxidantes [43], melhorando as características de solubilidade e favorecendo ao aumento no rendimento de extração de AH. Dick et al. [15] sugerem que o *rank* do carvão não influencia em grande extensão as características químicas e moleculares de seus ácidos húmicos.

#### O carvão mineral nacional como fonte de AH

No Brasil, há pouca pesquisa conduzida para obter e estudar ácidos húmicos provenientes do carvão mineral. Existem, por exemplo, pesquisas envolvendo turfas de São Paulo [42] e as que utilizam carvão mineral da região sul [7, 15, 44, 48]. Porém, as pesquisas que existem com o carvão nacional estão voltadas à extração e caracterização das SH para utilização no solo.

Silva et al. [44] quantificaram a produção de AH e AF de turfas e carvões sub-betuminosos a betuminosos da região sul, e verificaram a possibilidade para a produção comercial de AH, entre eles o carvão Candiota. O efeito positivo de rochas expostas ao intemperismo contribuindo para elevar os teores de SH, como decorrência de reações de oxidação química e biológica, já foi verificada na literatura [4].

### 3.3 SUSPENSÕES CERÂMICAS

A indústria cerâmica tem destaque mundial na produção de uma infinidade de peças para diferentes aplicações. Entre elas destacam-se as porcelanas, com produção de

material sanitário, louças de mesa, faianças; os cerâmicos estruturais, os de revestimento e decoração, além de peças utilizadas para aplicações avançadas (peças de engenharia).

Os materiais cerâmicos são formados por elementos metálicos e não metálicos compostos principalmente por óxidos, nitretos e carbetos, nos quais as ligações interatômicas são predominantemente iônicas.

Uma suspensão cerâmica típica é formada por uma mistura de pós finos e fluidos, na presença de pequenas quantidades de uma variedade de aditivos orgânicos e inorgânicos. Tais aditivos modificam e controlam as propriedades interfaciais e as interações entre o pó e o fluido, portanto também modificam e controlam as propriedades reológicas da suspensão [49]. A reologia da suspensão é influenciada por fatores como teor de sólidos, distribuição de tamanho de partícula e as propriedades do pó. Devido à presença de partículas coloidais em suspensão, o contato entre estas irá ocorrer, portanto a aglomeração e sedimentação passam a ser importantes variáveis a considerar, uma vez que afetam a estabilidade da suspensão. Como resultado, a reologia da suspensão deve ser monitorada para garantir a reprodutibilidade de propriedades durante o processo de colagem de barbotina [49].

Os principais processos de conformação cerâmica em termos de produção são a prensagem, a extrusão e a colagem. A colagem de barbotina (*slipcasting*) é o método mais simples e mais utilizado para a obtenção de peças de formato complexo na indústria cerâmica [10, 50].

Na colagem, a suspensão é colocada em um molde de gesso com a forma desejada, cujos poros absorvem a água presente na barbotina formando uma camada nas paredes internas deste. A espessura da parede aumenta com o tempo de colagem e tal parâmetro deve ser determinado experimentalmente, uma vez que varia para cada formulação e condições da suspensão. Em geral são obtidas espessuras de alguns milímetros, e o tempo pode variar para cada material, podendo chegar a horas [10, 50]. Após a espessura desejada, o restante da barbotina é vertido para fora do molde, permitindo que a peça colada seque parcialmente. Neste processo ocorre uma retração que facilita a remoção da peça crua (corpo a verde). As etapas seguintes incluem uma completa secagem em estufa e um reparo nas deformidades para então sofrer uma pré-queima (Chamotagem) e finalmente a sinterização [51].

### 3.3.1 Relação entre estabilidade da suspensão e sedimentação

Em um sistema coloidal estável, as partículas se mantêm em unidades individuais discretas e o movimento browniano e a difusão operam para contrabalancear as forças de sedimentação [52].

O elevado teor de sólidos é uma característica básica em suspensões cerâmicas coloidais. Na colagem de barbotina, altos teores de sólidos são altamente desejáveis, pois facilitam o processamento, uma vez que a fase líquida é substancialmente reduzida [49]. Entretanto, em sistemas concentrados o contato entre as partículas é aumentado, e as condições de cisalhamento também favorecem este contato. Desta forma, a aglomeração das partículas na suspensão ocorre devido à ação de forças atrativas de longo alcance, inerente a estas partículas, conhecidas como forças de Van der Waals. Devido ao contato entre estes aglomerados origina-se a coagulação e inicia um processo de sedimentação da suspensão.

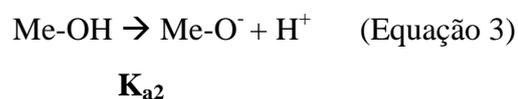
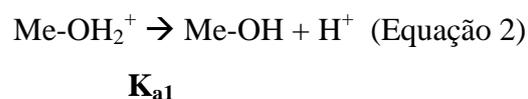
A fim de evitar a sedimentação, são utilizados aditivos que atuam na suspensão modificando a interação entre as partículas e com o meio. Neste processo, a repulsão entre as partículas passa a ser máxima e a reologia muda, mantendo o sistema disperso (estável). Barbotinas bem dispersas conseguem manter a estabilidade por dias sem sedimentar [53].

Em geral, além dos estudos reológicos, a estabilidade de uma suspensão é avaliada por testes de sedimentação [54, 55]. Nestes testes, o parâmetro avaliado é a altura de sedimentação. Assim sendo, quanto menor a coluna líquida formada quando a suspensão é mantida em repouso, maior a altura de sedimentação (ou maior o volume de dispersão) e mais estável é a suspensão [56, 57].

Para uma suspensão de alumina, a interface que separa o sobrenadante do sedimento é facilmente distinguível para sistemas floculados uma vez que gera uma coluna límpida acima do sedimento, devido ao melhor empacotamento das partículas. Porém, essa interface pode ser difícil de distinguir em sistemas relativamente bem dispersos [54].

### 3.3.2 Dupla camada elétrica e potencial zeta

Quando um óxido metálico é imerso em água, a superfície deste reage para produzir grupos hidroxila (Equação 1). Como um sítio anfotérico, o grupo hidroxila da superfície por sua vez reage com ácido (Equação 2) ou base (Equação 3) em baixo e alto pH, respectivamente, por reações de ionização [58].



Onde Me-O representa um óxido metálico, e  $K_{a1}$  e  $K_{a2}$  representam as constantes de dissociação. Estas constantes determinam o ponto de carga zero (PCZ) do óxido, que é único para cada material. No PCZ, a maioria dos sítios superficiais é neutra, e a carga líquida é nula. Acima do PCZ, as cargas são positivas, e abaixo dele negativas [58].

De maneira geral, os óxidos em suspensão encontram-se carregados gerando um potencial na superfície. Contraíons (íons de carga oposta) adicionados são capazes de blindar a superfície, pois serão atraídos pelo óxido e ficarão unidos a ele por ligações fracas de ordem eletrostática. Da mesma forma, as moléculas de água, sendo polares, se orientam e ficam aderidas à superfície do óxido, e ambos visam manter a neutralidade do sistema [49].

No modelo de dupla camada elétrica, uma camada de água e contraíons adsorvidos formam uma monocamada próxima à superfície, denominada camada de Stern. Os demais contraíons formam uma camada difusa ao redor da partícula diminuindo sua concentração de forma exponencial com a mesma [59].

Quando a partícula migra, a camada de água junto com os íons na camada de Stern migra junto. Contudo, a interação elétrica entre partículas adjacentes depende do potencial na ligação entre a camada de Stern com a camada difusa, conhecido como

potencial zeta -  $\zeta$  [52]. Desta forma, o potencial zeta é o potencial no plano de cisalhamento entre as duplas camadas elétricas como mostrado na Figura 3.

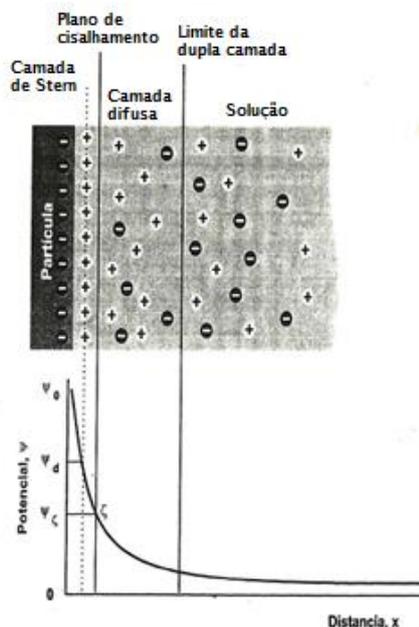


Figura 3. Modelo da dupla camada elétrica e potencial zeta.

Fonte: [59].

O potencial zeta é essencial na estabilização de sistemas coloidais. Quando partículas eletricamente carregadas se aproximam e têm a mesma carga, estas tendem a se repelir. Nas suspensões cerâmicas concentradas a sobreposição das duplas camadas elétricas ocorre frequentemente [60], portanto um elevado potencial zeta é requerido para promover a repulsão. A repulsão é mais intensa quanto maior o valor absoluto do potencial zeta, o que também se traduz em uma maior dispersão das partículas na defloculação [59]. Se dois sistemas com diferentes valores de potencial zeta forem comparados, mantendo-se todos os outros fatores iguais, espera-se que o sistema com maior valor absoluto seja mais estável com respeito à flocculação [61].

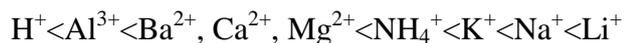
O pH em que o potencial zeta é zero é chamado de ponto isoelétrico (PIE). Na ausência de adsorção específica à superfície do óxido o PIE e PCZ coincidem [62].

Cada mineral apresenta um ponto isoelétrico específico, o que torna necessária a caracterização específica para sua utilização, já que é um parâmetro que irá influenciar nas interações entre as partículas e, portanto, na reologia da suspensão [56]. O PIE do córindon (alumina  $\alpha$ ) está entre pH 7,7-9,2 [63], mas podem ser encontrados diferentes valores de acordo com a matéria-prima utilizada. Por exemplo, o PIE de uma alumina

com maior área específica ocorreu em pH mais alcalino, enquanto que para partícula com menor área específica ocorreu em pH quase 1,5 unidades inferiores [63].

O potencial zeta é o primeiro passo no estudo da estabilização de sistemas coloidais, no qual é investigado o PIE do óxido, assim como a interação deste com os aditivos na suspensão. Os defloculantes deslocam o PIE do óxido para pH's inferiores [64, 65], e quanto mais aditivo adicionado, maior a distância do PIE do óxido puro [52, 66]. Contudo, a adição de eletrólitos em excesso irá reduzir a espessura da dupla camada e, assim, também irá reduzir o potencial zeta resultando em aglomeração [55].

Cátions com grande raio hidrodinâmico e baixa densidade de cargas proporcionam um potencial zeta elevado, devido a sua elevada capacidade para reduzir o potencial elétrico nas proximidades das partículas, o que equivale a um grande poder defloculante. O poder defloculante do cátion aumenta da esquerda para a direita na seguinte série [59]:



### 3.3.3 Teoria DLVO

A interação entre as partículas em uma suspensão segue a teoria DLVO (Derjaguin e Landau, e Verwey e Overbeek) da estabilidade coloidal, na qual a energia total de interação é a soma da energia de atração ( $E_a$ ) e de repulsão ( $E_r$ ) [63]. À medida que as partículas se aproximam as forças atrativas de Van der Waals passam a operar. Estas forças decorrem das interações eletrodinâmicas entre dipolos instantâneos flutuantes nos átomos do material [58].

Em uma suspensão estabilizada, as partículas se mantêm separadas por um filme líquido a uma distância relativamente grande, ou seja, não há aglomeração. Neste ponto é atingida a metaestabilidade que corresponde a um mínimo secundário na curva (Figura 4). Porém, se vencida uma barreira energética, as partículas podem atingir um ponto termodinamicamente mais estável, o mínimo primário (Figura 4), resultando em aglomeração. Assim, a barreira de energia deve ser suficientemente alta a fim de manter a suspensão no mínimo secundário, ou seja, estabilizada. Fatores controláveis que facilitam o processo são: o potencial zeta, a concentração de íons na solução e o

tamanho de partícula [61]. A Figura 4 mostra a variação da energia total de interação com a distância de separação entre duas partículas.

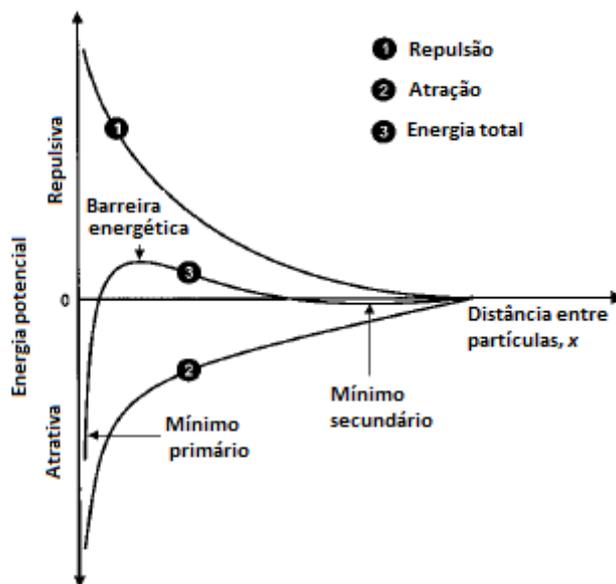


Figura 4. Diagrama de interação entre duas partículas  
Fonte: [59], adaptado.

No mínimo primário ocorrem forças atrativas tão intensas que, uma vez vencida a barreira potencial, o aglomerado formado é tão rígido que não pode ser rompido por técnicas convencionais de mistura. O mesmo não acontece com os aglomerados formados no mínimo secundário: estes ocorrem tanto no repouso quanto a baixas taxas de cisalhamento, e são facilmente destruídos pela mistura da suspensão (cisalhamento). Este comportamento origina a tensão de escoamento do fluido viscoso e o comportamento pseudoplástico do sistema [63]. Desta forma, estabilizar a suspensão coloidal significa criar um ambiente no qual o potencial interpartícula é suficientemente alto para prevenir a aglomeração [67].

### 3.3.4 Reologia das suspensões cerâmicas

A obtenção de produtos cerâmicos com microestrutura homogênea e alta resistência mecânica requer a eliminação de aglomerados, que além de interferir na conformação ainda geram porosidade comprometendo a densificação do material. Na indústria cerâmica utilizam-se processos anteriores à conformação da peça, buscando a dispersão e homogeneização das partículas na suspensão [63].

Em suspensões cerâmicas concentradas, é necessário um estudo para encontrar a formulação ideal para o processo utilizado. A análise do potencial zeta geralmente é ponto de partida, pois baliza a tomada de decisão na confecção da formulação. Contudo, são os ensaios reológicos posteriores que mostram a característica única de cada barbotina, encontrando o ponto ótimo entre utilização de aditivos e baixas viscosidades ao mesmo tempo com altas concentração de sólidos.

Nesse sentido, o estudo da reologia de suspensões concentradas fornece informações mais próximas daquelas necessárias para a dispersão e estabilização da suspensão e obtenção de peças coladas com homogeneidade das propriedades mesmo após a sinterização do produto [53].

A principal propriedade reológica de um fluido é a viscosidade ( $\eta$ ), ou a facilidade com que este irá escoar quando cisalhado. Quando a viscosidade varia com as condições de cisalhamento, temos os fluidos não newtonianos. Dentre os fluidos não newtonianos se enquadram as suspensões cerâmicas, o que origina em uma “viscosidade aparente” [59]. Os diferentes comportamentos reológicos dos fluidos são mostrados na Figura 5.

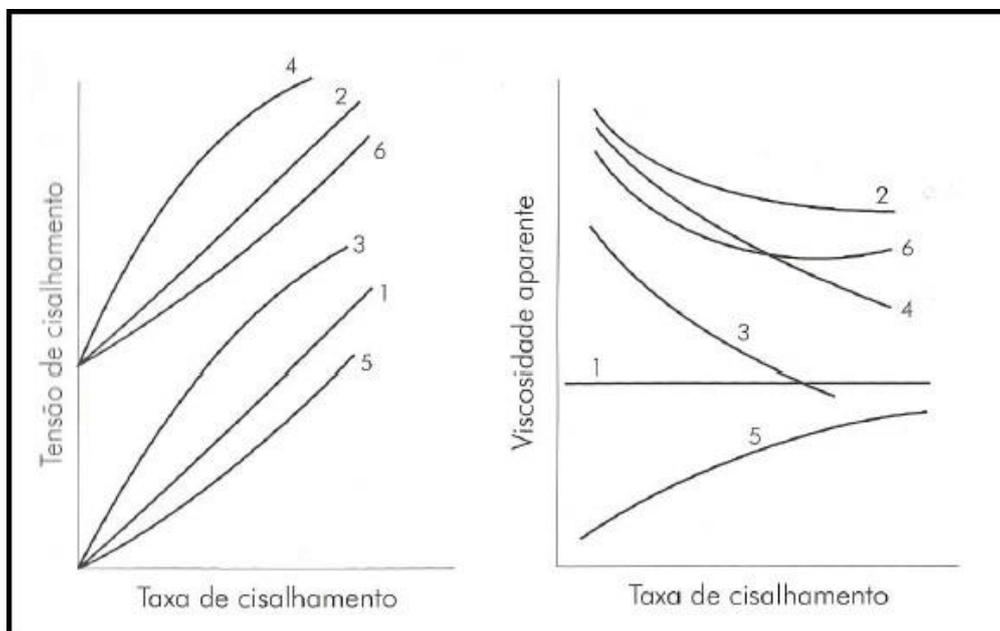


Figura 5. Comportamento reológico dos fluidos: (1) newtoniano; (2) Bingham; (3) pseudoplástico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante; (6) dilatante com tensão de escoamento.

Fonte: [63].

O modelo de fluido não newtoniano de Bingham (Figura 5, curva 2) difere do modelo newtoniano por introduzir um novo conceito, o ponto de fluxo ou tensão de escoamento (*yield stress*), condição necessária que deve ser superada para que a suspensão comece a fluir [53, 62]. De maneira geral a existência de tensão de escoamento na suspensão é observada quando a curva de fluxo não parte do ponto zero no eixo das ordenadas.

A tensão de escoamento é comum em suspensões cerâmicas, e caracteriza os comportamentos reológicos mais comuns em sistemas concentrados: pseudoplásticos (*shear-thinning*) e dilatantes (*shear-thickening*) com tensão de escoamento (Figura 5, curvas 4 e 6 respectivamente).

Uma certa tensão de escoamento nos corpos cerâmicos é desejável para que os produtos mantenham suas formas após conformados [49]. Devido a este fator, bem como aos comportamentos reológicos associados à tensão de escoamento, alguns autores se dedicam a estudar a ocorrência e/ou magnitude deste fenômeno. Porém, a determinação da tensão de escoamento não é trivial, especialmente porque requer aparatos mais precisos que operam em esforço controlado (*Controlled Stress* - CS) na zona de baixa velocidade. Além disso, o ponto de fluxo não é um valor exato, mas sim uma zona de transição elástico/viscosa [68].

Nos fluidos pseudoplásticos a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, portanto também são chamadas de suspensões fluidificantes. Já nos fluidos dilatantes a viscosidade aparente aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento, e estes também são conhecidos como espessantes [49, 62].

Em geral as suspensões cerâmicas apresentam caráter pseudoplástico, com intensidades que variam de acordo com as condições da suspensão [54, 69, 70]. Uma leve pseudoplasticidade é desejada para operações por colagem de barbotina.

Em alguns casos a suspensão apresenta uma transição de regime de pseudoplástico para dilatante, que somente é observada em altas taxas de cisalhamento durante o teste reológico [54, 55]. Por isso é importante conhecer as taxas máximas de cisalhamento às quais as suspensões serão submetidas na indústria cerâmica. A colagem envolve taxa de cisalhamento  $<10^1 \text{ s}^{-1}$ , enquanto operações de mistura e homogeneização da barbotina envolvem taxas de cisalhamento entre  $10^1$ - $10^2 \text{ s}^{-1}$ , e em etapas de bombeamento as taxas chegam a  $10^3 \text{ s}^{-1}$  [62].

A ocorrência da dilatância é fortemente favorecida com o aumento do teor de sólidos na suspensão [71], na qual o aumento da viscosidade é devido às interações interpartícula mais frequentes formando novos aglomerados, e devido à transição ordem-desordem da estrutura coloidal, pela interpenetração das linhas de fluxo gerando um estado turbulento [55]. Através da reologia, problemas na indústria como o bloqueio dilatante, que compromete o funcionamento adequado das instalações de bombeamento [68], podem ser evitados.

Em sistemas fluidificantes, as suspensões cerâmicas são pseudoplásticas até o limite fornecido pelo viscosímetro [53]. Estas suspensões são desejáveis no processamento coloidal, pois são capazes de obter as melhores condições reológicas e a principal característica desejada para uma suspensão cerâmica, a saber, alta concentração de sólidos e baixa viscosidade mediante leve cisalhamento.

A reologia da suspensão defloculada muda em relação à de alumina pura: a região de alta viscosidade com formação de aglomerados para alumina pura próxima do seu PIE muda para valores de pH inferiores com a adição de defloculantes, o que também reflete na tensão de escoamento da suspensão [64]. Os defloculantes ou dispersantes agem na suspensão aumentando a repulsão e dificultando o contato interpartícula.

O aumento do teor de sólidos eleva a viscosidade da suspensão [70, 71], mas diminui o tempo de formação de parede da peça colada e reduz a retração desta [72, 73]. A utilização adequada de dispersantes e as condições reológicas obtidas na suspensão defloculada fazem com que sejam obtidas barbotinas com baixa viscosidade e teores de sólido de moderado a alto (entre 40 – 80 % em massa). Pode-se ainda utilizar ultrassom para melhorar a dispersão e alcançar boa fluidez e estabilização [74]. A alta fluidez obtida na defloculação é necessária para o escoamento da suspensão no molde e facilita o empacotamento das partículas durante a colagem [72, 73].

Porém o tipo, conformação, peso molecular e concentração do defloculante atuam como modificadores de reologia [63, 70, 75, 76], assim como também o fazem as características do pó (tamanho e distribuição de tamanho de partícula) [67, 68, 77].

Como exemplo do efeito da partícula, diversos estudos envolvendo misturas de óxidos com diferentes tamanhos promoveram um bom comportamento reológico das suspensões, atribuído ao adequado empacotamento no fluxo e na consolidação da peça

[65, 69, 71]. Pelo mesmo motivo pode-se obter uma boa densificação em suspensões de alumina pura utilizando uma distribuição bimodal de partículas [73].

Os efeitos relativos ao defloculante são vários e complexos. Contudo, o que se espera obter durante sua utilização é a repulsão eletrostática entre as partículas do óxido às quais estas moléculas estão adsorvidas, evitando a aglomeração. Os diferentes dispersantes se adsorvem na superfície do óxido produzindo carga negativa e reduzindo a viscosidade da suspensão até um mínimo [78], o que pode ser visualizado através das curvas de defloculação.

A Figura 6 mostra uma curva típica de defloculação, e o efeito da adição de defloculante em suspensões de caulim e alumina. Nesta curva a viscosidade da barbotina reduz até um ponto mínimo, onde a quantidade de dispersante é ideal. Este intervalo estreito de viscosidade mínima faz com que se utilizem na indústria teores de defloculante um pouco acima do limite mínimo de viscosidade, para se possa ajustar a massa no caso de instabilidade da suspensão [67].

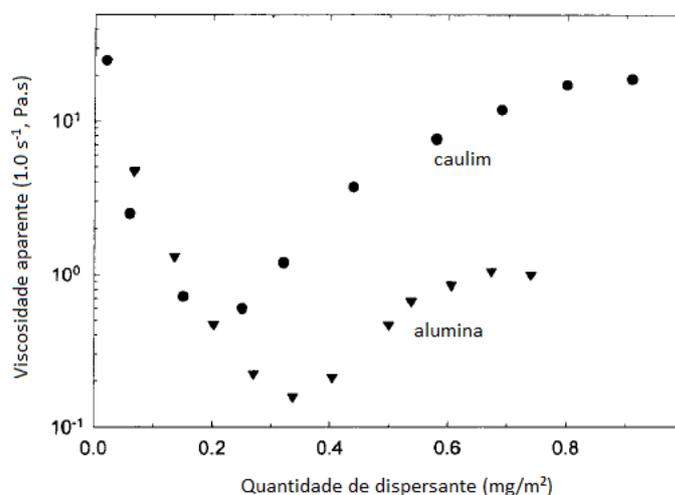


Figura 6. Curva de defloculação para suspensão de caulim e alumina com 30 % de sólidos. Poliacrilato de sódio como defloculante.

Fonte: [67], adaptado.

O ponto ótimo de defloculação ocorre nas melhores condições reológicas e onde não ocorra sedimentação, ou seja, onde haja uma correspondência entre viscosidade mínima e estabilidade da suspensão, como mostrado por Briscoe et al. [78]. Neste ponto o recobrimento da superfície do óxido é máximo formando uma monocamada de dispersante adsorvida, resultando em alto potencial zeta. Abaixo do ponto ótimo o recobrimento incompleto leva à formação de redes interpartícula aumentando a viscosidade. Acima do ponto ótimo ocorre a chamada sobredefloculação [78-80].

Qualquer quantidade acima do ponto ótimo de defloculação leva ao excesso de contraíons, os quais ficam em solução e agem comprimindo a dupla camada elétrica, reduzindo a atuação da força de repulsão. [78, 79]. Em suspensões altamente concentradas o efeito da sobredifloculação é ainda dependente do peso molecular do polímero, pois tem influência da conformação e do raio hidrodinâmico da molécula [63, 81]. Estes fatores resultam no aumento de viscosidade da suspensão.

Outro fator a se considerar devido à conformação do dispersante é o *Bridging effect*. Neste efeito ocorre a formação de pontes poliméricas entre duas ou mais partículas da suspensão, e como resultado ocorre o aumento da viscosidade desta. O *Bridging effect* é especialmente importante para polímeros de moderado a alto peso molecular [82] que se encontram altamente dissociados (em ambiente alcalino). A inibição deste efeito pode ser alcançada pelo aumento da força iônica da suspensão, pelo aumento da concentração do polímero (o aumento da porcentagem de superfície recoberta desfaz as pontes), ou ainda a utilização de pHs inferiores (pH 6, por exemplo). Em todos os casos o enovelamento parcial e redução de carga superficial é o responsável por desfazer as pontes poliméricas [55, 63, 82]. De acordo com Ortega et al. [82], defloculantes com baixo peso molecular são mais efetivos em dispersar a suspensão, além de não serem sensíveis à adição de excesso de defloculante, e portanto, não influenciam tanto na reologia da suspensão.

Assim sendo, a obtenção de uma barbotina com propriedades reológicas adequadas é complexa, e depende de fatores como concentração, peso molecular e natureza do dispersante, pH e força iônica do meio [57, 71, 75, 76, 78, 83]. Todas estas variáveis analisadas se aplicam para a maioria das suspensões com concentração baixa a moderada de sólidos. Em sistemas altamente concentrados (> 80 % em massa), o contato entre as partículas é muito favorecido e a fase líquida diminuída e assim a influência dos parâmetros anteriormente citados podem ter efeitos ainda mais evidentes [80]. Este fato é confirmado pela redução no intervalo de viscosidades mínimas da suspensão conforme a concentração de sólidos aumenta [63, 81]. Quanto mais partículas em suspensão menor a fase líquida presente, então o excesso de polieletrólito é inevitável, principalmente em meio alcalino onde a adsorção de alta afinidade é reduzida. Já em pHs inferiores o efeito do excesso de polieletrólito é evitado devido ao comportamento de adsorção de alta afinidade [81].

Encontrada a condição ideal para uma formulação, uma barbotina deve ser capaz de manter suas características reológicas e permanecer estável mesmo por vários dias [53].

Em uma taxa de cisalhamento constante, a redução de viscosidade aparente com o tempo é chamada tixotropia, fenômeno comum em suspensões cerâmicas e frequentemente reversíveis. Para um material tixotrópico com tensão de escoamento, a resistência ao escoamento é maior após a suspensão permanecer em repouso e uma estrutura amorfa ter se formado [84]. Quando o cisalhamento é aplicado, estas estruturas irão se quebrar progressivamente e a viscosidade aparente irá diminuir [59]. Tanto a quebra quanto a construção da estrutura ocorrem simultaneamente, e quando estas se igualam o reograma irá exibir viscosidade constante com o tempo, e neste caso um aumento na taxa de cisalhamento não irá mais produzir uma diminuição na viscosidade. Porém, se as condições de cisalhamento forem reduzidas, a formação da estrutura é favorecida e flocos começam a ser originados [49], como é mostrado na Figura 7. Desta forma, a tixotropia é geralmente caracterizada pelo tamanho da histerese formada durante a aceleração e desaceleração do viscosímetro.

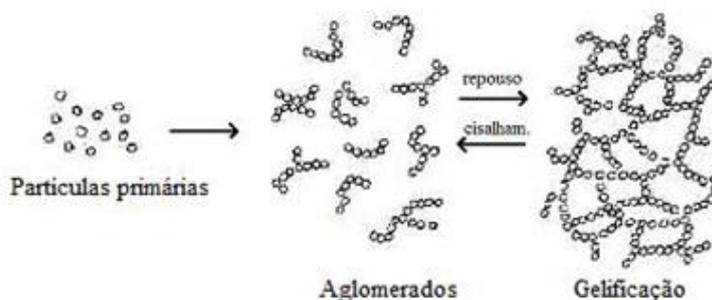


Figura 7. Formação de uma estrutura em rede.

Fonte: [85], adaptado.

A formação e quebra de aglomerados é responsável pela ocorrência do forte comportamento não newtoniano das suspensões, com aparecimento de tensão de escoamento que se manifesta no comportamento pseudoplástico [54, 55, 57, 70].

Uma suspensão de alumina pura apresenta forte aglomeração que reflete na sua instabilidade coloidal, especialmente na proximidade do PIE [54, 56]. Com a defloculação ocorre a dispersão da suspensão [56], com redução da histerese e portanto da tixotropia [70, 71, 79]. Portanto, fatores como tamanho de partícula, pH e presença

de defloculantes, que influenciam na estabilidade coloidal, também modificam o estado de aglomeração da suspensão e refletem na reologia [57, 69].

Na indústria, as barbotinas são conformadas dependendo das necessidades de produção [53], e durante este processo ocorre um envelhecimento, no qual as condições de dispersão podem ser mudadas: a conformação espacial dos polímeros adsorvidos e seu grau de adsorção na superfície das partículas, a troca iônica com outras espécies presentes no meio ou adicionadas na forma de aditivos, o pH, temperatura, etc. O armazenamento deve ser conduzido sob agitação: não lenta demais, para evitar a sedimentação; nem rápida demais, para evitar a formação de bolhas. Por esse motivo, se faz necessário certo grau de tixotropia, de maneira que a suspensão em repouso ou a baixos cisalhamentos seja suficientemente viscosa, o que reduz a sedimentação, e a altos cisalhamentos, a viscosidade seja tal que permita que a suspensão seja transferida pelas tubulações (bombeamento) [57, 62, 68].

### 3.4 SUSPENSÕES DE ALUMINA

#### 3.4.1 Estrutura da alumina

A alumina é um dos materiais cerâmicos mais importantes e sua grande utilização deriva de suas propriedades, como alta temperatura de fusão (2054 °C), estabilidade química e baixa reatividade, dureza e resistência à abrasão, alta resistência elétrica e transparência óptica. Estas excelentes propriedades levam às mais diversas aplicações como componentes de alta temperatura, substratos catalíticos e implantes biomédicos, materiais abrasivos e ferramentas de corte, componente em isolantes elétricos, entre outras [86].

O óxido de alumínio, ou alumina, pode existir em diversas fases cristalográficas, porém, a forma mais comum e também a mais estável é a alumina- $\alpha$ , também conhecida como “corundum” ou “córindon”. A obtenção de alumina- $\alpha$  decorre da conversão do minério bauxita através do processo Bayer. Este envolve moagem e digestão do minério em solução cáustica e aplicação de temperatura e pressão, que variam de acordo com a composição do minério. Neste processo são obtidos óxidos hidratados de alumina que depois de calcinados dão origem à alumina- $\alpha$ , que permanece estável após o resfriamento [52, 87].

Na estrutura do coríndon (Figura 8), cada íon  $\text{Al}^{3+}$  está rodeado por seis íons de oxigênio, cada íon oxigênio sendo rodeado por quatro íons  $\text{Al}^{3+}$ , alcançando a neutralidade elétrica com a fórmula  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os átomos de alumínio ocupam dois terços dos interstícios octaédricos em um arranjo hexagonal de átomos de oxigênio [86].

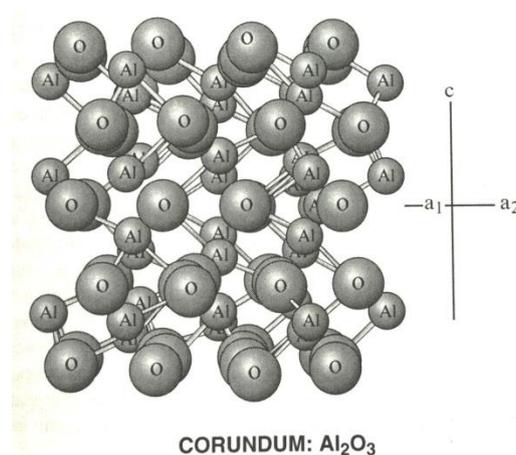


Figura 8. Estrutura da alumina- $\alpha$ .  
Fonte: [86].

As impurezas presentes na alumina incluem as oriundas do seu minério (como óxidos de ferro e de silício), além de Na e Ca provenientes do processo Bayer. Nos estudos de suspensões concentradas a pureza da alumina varia, podendo chegar a valores em torno de 99,99 % [53, 55, 65].

### 3.4.2 Propriedades da suspensão

Em uma suspensão de alumina, o pó é misturado à água e aditivos, sendo que o pó utilizado geralmente é o Corundum [57, 65]. Peças a verde em geral são peças frágeis, o que torna necessário a utilização de ligantes (como o álcool polivinílico - PVA) na formulação para que elas possam ser manuseadas e receber acabamento pré-queima sem quebrar [50]. Outros aditivos como antiespumantes podem ser utilizados na suspensão.

No preparo destas suspensões são utilizadas partículas de alumina submicrométricas, e diferentes teores de sólidos [69, 70, 75]. Em geral, o teor de sólidos assim como outros parâmetros vai ser determinado experimentalmente, e cada suspensão deve apresentar características próprias e condições ótimas de processamento.

Um parâmetro chave que influencia o comportamento da suspensão em diversas aplicações está relacionado com a interação entre a superfície do óxido de alumínio e as espécies em solução. Franks e Gan [58] fizeram uma completa investigação do comportamento das cargas na superfície da alumina. Tais fatores exercem influência na reologia da suspensão e, portanto, nas propriedades finais da peça formada.

As peças cerâmicas formadas por colagem de barbotina são avaliadas de acordo com propriedades que refletem a microestrutura formada. Dentre as principais propriedades estão a densidade aparente, porosidade e absorção de água, determinados pelo método de Arquimedes, retração linear e resistência mecânica.

A alumina apresenta característica anfótera, ou seja, tem cargas que são dependentes do pH do meio. Em meio ácido, o excesso de íons  $H^+$  promove a protonação da superfície da alumina e esta se torna carregada positivamente pela formação de espécies  $Al-OH_2^+$  (Equação 2). Entretanto, outras espécies positivas do íon alumínio foram verificadas em pH ácido, entre elas o  $Al^{3+}$ , e estas estão ligadas com a capacidade de formar complexos com outras espécies carregadas na dispersão [57].

Com a alcalinização do meio, íons hidroxila ( $OH^-$ ) vão disputar pelos íons  $H^+$  resultando em uma desprotonação na superfície da alumina gerando cargas negativas pela formação de espécies  $Al-O^-$  [58] (Equação 3).

Da escala submicrométrica da alumina decorre sua elevada área específica por unidade de volume, o que resulta que os sistemas particulados sejam influenciados por forças superficiais, dentre as quais se destaca a força atrativa de Van der Waals, originada pela interação dos dipolos elétricos, permanentes ou induzidos [63]. Tais forças atrativas sobre as partículas coloidais são favorecidas ou reduzidas pelas impurezas presentes, que contribuem para modificar a carga do óxido [51, 87]. Desta forma, se faz necessário conhecer a quantidade de cargas superficiais nas partículas de alumina, uma vez que ela mostra em quais valores de pH a suspensão tende a permanecer estabilizada.

No ponto isoelétrico, devido à quantidade nula de cargas a suspensão tipicamente flocula. Por outro lado, quanto o pH aumenta ou diminui ela tende a deflocular [49]. O grau de defloculação do sistema será ditado pela força de repulsão gerada entre as partículas devido ao desenvolvimento de cargas positivas ou negativas, permitindo que estas permaneçam sem sedimentar. Esta característica superficial está

diretamente relacionada com o valor em módulo do potencial zeta, que indica maior quantidade de carga na superfície.

O estudo do potencial zeta na dispersão coloidal é essencial como primeiro passo na determinação das condições iniciais de estabilização. Já a determinação do valor do potencial zeta da suspensão com defloculante determina a atuação do mecanismo eletrostático de defloculação. De acordo com resultados de Cesarano e Askay [81], mesmo que todas as condições de estabilização da suspensão ocorram, é necessário um mínimo de potencial zeta nas partículas, e este potencial depende da concentração de polieletrólito adsorvido, da fração dissociada do polieletrólito, e da carga na superfície da alumina. Em geral, para uma boa dispersão das suspensões o que se espera são potenciais zeta de no mínimo 20 mV em módulo, mas os valores encontrados podem ser bem maiores, chegando a ~60 mV [65, 72, 88]. O módulo do potencial zeta aumenta com o aumento da concentração de aditivos até uma concentração ótima, acima da qual começa a diminuir [10, 53, 69], como efeito da compressão da dupla camada elétrica.

### **3.4.3 Defloculantes utilizados**

Há uma abrupta diminuição na energia potencial do sistema quando as partículas se aproximam o que constitui a força motriz para a aglomeração. Como os dipolos elétricos são inerentes à matéria, as forças atrativas são sempre atuantes, e por isso, devem ser necessariamente compensadas por alguma força de repulsão que evite a aglomeração e promova a estabilização da suspensão [62, 63]. A adição de defloculantes em suspensões cerâmicas consiste em aumentar a força de repulsão das partículas coloidais mediante a modificação das cargas superficiais destas [59, 78]. Após a adição de polieletrólitos, a química da superfície é governada pelo polieletrólito adsorvido, e não apenas pela superfície exposta da alumina; e neste caso, a força motriz para a aglomeração é a adsorção incompleta [81].

Os dispersantes podem ser classificados de acordo com seu modo de ação como eletrostático, estérico e eletroestérico. Cada mecanismo de estabilização vai produzir um efeito sobre as características reológicas finais do sistema [63]. A Figura 9 mostra os mecanismos de dispersão.

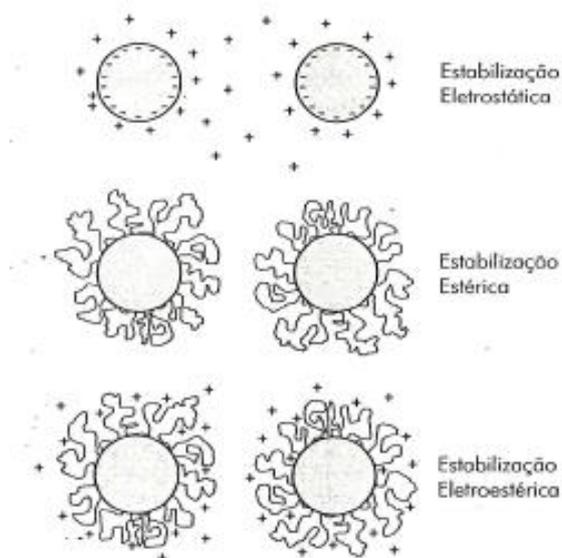


Figura 9. Mecanismos de estabilização.

Fonte: [63].

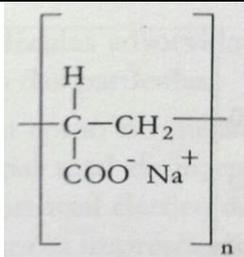
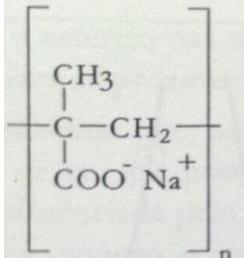
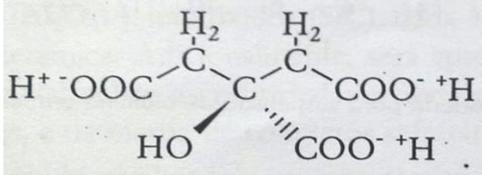
O mecanismo eletrostático é resultado do desenvolvimento de cargas na superfície da partícula em decorrência da interação desta com o meio líquido (efeito da sobreposição da dupla camada elétrica), enquanto que o mecanismo estérico refere-se à adsorção superficial de polímeros neutros de cadeia longa que dificultam a aproximação de partículas por impedimento mecânico. Já o mecanismo electroestérico refere-se à adsorção de moléculas com grupos ionizáveis (chamados de polieletrólitos) na superfície das partículas, na qual os íons provenientes da dissociação destes grupos ionizáveis somam uma barreira eletrostática ao efeito estérico [89].

As suspensões podem ser preparadas utilizando eletrólitos, como ácidos e bases com boa redução de viscosidade, contudo existem os problemas de compressão da dupla camada e da instabilidade da suspensão devido a uma concentração crítica de coagulação [90]. Em pH ácido, a presença de espécies  $Al^{3+}$  facilitam a sedimentação, uma vez que estas formam complexos estáveis com o dispersante [91]. Além disso, de acordo com Haut Jr. [92], barbotinas ácidas tendem a reduzir a vida útil do molde pela formação de pequenos buracos que aumentam pronunciadamente a cada colagem. Estes fatores fazem com que eletrólitos sejam muito pouco utilizados na estabilização coloidal.

Dentre os dispersantes mais utilizados em suspensões de alumina estão os polieletrólitos como o ácido cítrico e os poliacrilatos (APA) e polimetacrilatos (APMA) de sódio e amônio [58, 64, 69, 71]. De acordo com o tamanho da cadeia e

funcionalidade, são esperados diferenças na atuação na defloculação. A Tabela 1 mostra a estrutura química dos principais dispersantes para alumina.

Tabela 1 - Estrutura química dos principais dispersantes para suspensão de alumina

Dispersante	Características	Estrutura
Poliacrilato de sódio (APA <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polieletrólito de cadeia longa;</li> <li>• Baixo, médio e alto peso molecular</li> <li>• 100 % de dissociação em pH ~8,5</li> </ul>	
Polimetacrilato de sódio (APMA <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polieletrólito de cadeia longa;</li> <li>• Baixo, médio e alto peso molecular</li> <li>• 100 % de dissociação em pH ~8,5</li> </ul>	
Ácido cítrico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polieletrólito de cadeia curta;</li> <li>• Baixo peso molecular</li> <li>• 100 % de dissociação em pH ~6</li> </ul>	

Fonte: [63].

O ácido cítrico é considerado um polieletrólito, contudo possui tamanho de cadeia curta, na qual a atuação estérica é reduzida. Entretanto o poder de atuação eletrostática do ácido cítrico é determinado pela quantidade de grupos carboxílicos na superfície. Seus 3 grupos carboxílicos (COOH) e um grupo OH se ionizam promovendo grande densidade de cargas negativas e favorecendo a repulsão eletrostática entre as partículas. Hidber et al. [64] mostraram que a presença de um grupo OH a mais na estrutura do ácido cítrico conferiu maior poder defloculante quando comparado a um ácido tricarboxílico, devido à esse grupo OH a mais na estrutura. A repulsão eletrostática tem efeito forte na estabilização, como mostrado por Briscoe et al, em que sais orgânicos polivalentes foram mais eficientes na redução da viscosidade do que um APMA-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> [78].

Os polieletrólitos de cadeia longa, como os poliacrilatos e polimetacrilatos possuem mecanismo de atuação diferenciado do ácido cítrico ou outros de cadeia curta, uma vez que a atuação estérica passa a ter maior relevância. Em sistemas concentrados onde a interação da dupla camada ocorre, o impedimento estérico tem importância fundamental na dispersão [81].

Tsetsekou et al. [73] mostraram que polieletrólitos similares atuam com resultados bastante próximos entre si. Ou seja, para o APA e APMA são esperados resultados similares de defloculação. Contudo, pequenas diferenças de atuação são observadas, e refletem diretamente as características estruturais da molécula. O APA e o APMA possuem a um grupo funcional carboxílico por unidade de repetição na cadeia. A diferença entre eles é a presença de um grupo metila neste último, que pode ter um maior efeito estérico na dispersão. Este efeito pode explicar o melhor desempenho do APMA em alcançar a viscosidade mínima em relação ao APA [73].

Mohanty et al [79] encontraram no ácido polimaleico (APM) um defloculante excelente, similar ao APA porém com o dobro de densidade da carga por unidade de cadeia.

De acordo com a complexidade do mecanismo de interação do dispersante com a partícula de óxido, é difícil prever seu comportamento baseando-se apenas na funcionalidade, uma vez que outros fatores exercem influência na disponibilidade destas cargas em superfície. O pH do meio é um ponto chave juntamente com as características do dispersante, pois através do pH a molécula vai apresentar maior ou menor densidade de carga e diferença de conformação molecular, como mostrado por Oliveira et al. [63].

A capacidade de dissociação dos grupos funcionais no polieletrólito irá determinar sua solubilidade e conformação. Em pHs fortemente alcalinos a maioria dos grupos funcionais encontram-se dissociados. Disto resulta que a faixa ideal para a utilização de polieletrólitos é acima do pH 7,5 [83].

Em condições diferentes daquelas em pH fortemente alcalino, a ação dos grupos funcionais específicos depende da facilidade com que eles irão dissociar em determinado pH. Isto pode ser visto nos mapas de estabilidade para polieletrólitos de cadeia curta e longa, os quais mostram diferenças nas regiões de estabilidade da suspensão [63]. Dispersantes de cadeia longa são instáveis em pHs mais ácidos devido à dissociação incompleta dos grupos funcionais, que levam a alterações conformacionais.

Os grupos carboxílicos encontram-se dissociados em pH aproximadamente neutro ( $pK_a \sim 5$ ) [93], ao passo que no ácido cítrico, a dissociação do grupo OH ocorre em  $pH < 4$  [64]. Portanto em pH neutro o ácido cítrico possui um grupamento carregado a mais, que o confere maior capacidade de estabilização eletrostática pois ele atua na superfície da alumina preenchendo a mesma função dos grupos carboxílicos [64].

Para moléculas de cadeia longa, pHs baixos proporcionam a blindagem de grupos funcionais devido à protonação, tornando-os mais enovelados e menos efetivos eletrostericamente. A força iônica e o excesso de polieletrólito seguem essa mesma linha conformacional [63]. Davies e Binner [80] mostraram a importância da conformação na dispersão completa de uma suspensão concentrada de alumina. Desta forma, dispersantes eletroestéricos atuam melhor em pHs mais alcalinos, como é o caso do APA e APMA.

Devido à diferença na quantidade de carga disponíveis no dispersante em relação ao pH do meio, quanto mais alcalino o meio, mais dissociada a molécula, e mais projetadas para o centro da solução estarão suas frações. Neste caso elas tenderão a repelirem-se mutuamente e o efeito estérico será aumentado. Em ambiente alcalino a adsorção de alta afinidade é drasticamente reduzida, pois ambos, molécula e óxido encontram-se negativamente carregados, o que significa que menor quantidade de dispersante será necessária para reduzir o potencial na superfície do óxido [81].

Cesarano e Askay [81] mostraram que para suspensões concentradas, onde a distância interpartícula é mínima, a maior estabilidade é encontrada na faixa alcalina, comprovando o efeito estérico do dispersante. Da mesma forma, Oliveira et al [63], mostraram a maior eficiência de dispersantes que atuam pelo mecanismo eletroestérico, alcançando suspensões estabilizadas com grande concentração de sólidos.

O fator a ser controlado no intervalo alcalino é a ocorrência do *Bridging effect*, citado anteriormente, que pode ser evitado utilizando polieletrólitos de baixo peso molecular, aumentando a quantidade adicionada de dispersante, ou aumentando a força iônica da suspensão [63, 75, 82].

Como os mecanismos citados até agora ocorrem simultaneamente e de maneira diferenciada para cada dispersante, resulta que cada dispersante apresentará uma quantidade ideal naquelas condições estudadas, e a ser determinada experimentalmente através da reologia da suspensão defloculada [94, 95]. Conseqüentemente, a combinação de dispersantes e característica da suspensão deve ser estudada caso a caso.

O que os defloculantes mais diversos e as condições do meio têm em comum é que, para a efetiva estabilização, o total recobrimento das partículas de óxido deve ser observado [79, 80].

### 3.5 APONTAMENTOS SOBRE O PROCESSO DE COLAGEM

Em uma suspensão cerâmica, além de óxidos e água, são inseridos aditivos com finalidades específicas na formulação, como os defloculantes, ligantes e antiespumantes entre outros [50]. Estes fatores, juntamente com a concentração de sólidos, tamanho e distribuição de tamanho de partícula (DTP) exercem influência sobre a estabilidade coloidal [63, 69, 96] e interferem na reologia da suspensão cerâmica, por isso a importância de seu estudo. Para uma colagem adequada, a suspensão deve estar bem dispersa e estável.

A colagem é um método de conformação por filtração, no qual a suspensão é colocada na cavidade de um molde permeável que absorve a água por capilaridade enquanto as partículas se aderem ao molde formando uma camada, ou um corpo a verde [60]. Uma vez conformada, a peça cerâmica vai apresentar o desenvolvimento de sua microestrutura nas etapas subsequentes de queima e sinterização, respectivamente nas temperaturas de ~1000 °C e 1400-1600 °C, dependendo da formulação [10, 69]. Esta microestrutura é reflexo direto das características reológicas da suspensão e do processo de colagem. Sumita et al. [95] verificaram que a densidade obtida na sinterização da alumina depende fortemente da densidade a verde de seus compactos.

Um fator que influencia na colagem é a quantidade de sólidos na suspensão. Quanto maior a quantidade de sólidos maior é a densificação a verde e do sinterizado, diminuindo a retração linear durante a queima e produzindo espécies com melhores propriedades mecânicas [73]. Mohanty et al. [79] obtiveram crescimento homogêneo de grãos e baixa porosidade para suspensões altamente concentradas de sólidos resultando em grande resistência mecânica. Contudo, existe um ponto ótimo na dispersão coloidal que apresenta a quantidade máxima de sólidos com as melhores características reológicas.

Uma suspensão ideal para colagem apresenta uma viscosidade tal que a permita fluir bem pelo molde e liberar bolhas conforme estas sejam criadas. Além disso, a estabilidade frente ao tempo de repouso é importante uma vez que influencia na

estrutura de empacotamento desenvolvida durante a consolidação, bem como a uniformidade da microestrutura do material sinterizado [53]. O comportamento pseudoplástico e leve tixotropia da suspensão são benéficos para a consolidação do corpo a verde, pois favorecem a formação de uma estrutura em gel no repouso evitando a sedimentação. Dentro do molde as partículas então têm tempo de se rearranjarem de maneira que a próxima camada que se forma é a que oferece a menor porosidade entre as partículas, ou seja, o melhor empacotamento, resultando em corpos mais densos [49].

A presença de aglomerados na suspensão é altamente indesejável na colagem, pois compromete a densificação a verde. Um dos fatores que levam à formação de aglomerados é a falta ou o excesso de defloculantes [71], e para tanto deve-se encontrar a quantidade ótima, na qual estes aglomerados não ocorrem [69]. Molina et al. [65] verificaram que o estado de dispersão assim como a densificação do corpo a verde podem ser aumentados por aplicação de ultrassom na suspensão.

Para a colagem, o tamanho e a distribuição de tamanho de partícula também são importantes. Hotta et al., [96] verificaram que uma pequena quantidade de partículas grosseiras governa a tensão de fratura do corpo sinterizado. Já a distribuição bimodal do óxido foi responsável pelo bom empacotamento das partículas [69]. Na distribuição bimodal, partículas menores se inserem nos interstícios formados pelas partículas maiores diminuindo a quantidade de vazios na parede e, portanto, reduz a porosidade.

Diante do exposto, a barbotina ideal para formação de peças cerâmicas por colagem é aquela que fornece o melhor empacotamento de partículas. Este empacotamento segue até alcançar a espessura máxima de parede, geralmente de alguns milímetros, e é determinado pelo gradiente de fluxo de líquido através da parede formada [60]. O bom empacotamento produzido por suspensões estabilizadas e com baixa viscosidade reflete em uma microestrutura homogênea capaz de produzir corpos a verde e sinterizados com alta densificação [94]. Suspensões estáveis facilitam o processamento, uma vez que formam compactos com poros pequenos, que requerem menor temperatura para a sinterização e também reduzem o crescimento de grão [63, 95]. Além disso, os corpos conformados terão baixas retrações de secagem e de queima, o que facilita o controle dimensional das peças [63].

Durante a secagem, a água presente na composição e que não foi totalmente removida no molde é perdida, em temperaturas entre 50-100 °C. O restante da umidade

é removido durante a queima, juntamente com a perda dos componentes voláteis do conformado e com a decomposição da molécula orgânica do dispersante. Já em queimas até 1600 °C os grãos de alumina são consolidados reduzindo a presença de vazios na estrutura e a sinterização ocorre com expressiva densificação. Para peças de alumina sinterizada são encontradas densidades entre 97 a > 99 % da densidade teórica [50, 53, 69].

Quando submetido a altas temperaturas, corpos cerâmicos podem exibir fraturas. Defeitos de conformação dificilmente podem ser removidos em etapas subsequentes (secagem, pré-queima e sinterização), e se tornam origem de fraturas que reduzem as propriedades do produto ou levam a uma alta taxa de rejeição [60]. Os defeitos em cerâmicos indicam falhas no processo de dispersão ou de conformação. De acordo com Takao et al. [97], os poros são defeitos inerentes na estrutura de cerâmicos processados por colagem. Contudo, segundo o autor, existem dois tipos de poros: os de formato alongado e os de formato esférico. Os poros alongados seriam aqueles derivados do fluxo de líquido, com retração dos vazios na sinterização, e que são insensíveis às propriedades da suspensão. Já os defeitos esféricos ocorrem devido ao aprisionamento das bolhas de ar e são a causa da menor resistência mecânica de peças de alumina [97]. Quanto mais fluida a suspensão, mais fácil a saída destas bolhas, por isso a importância da baixa fluidez e defloculação da suspensão. Estas bolhas também podem ser resultado de uma secagem muito acelerada no corpo a verde, gerando bolhas que depois formam tensões que levam à fratura durante a queima. Portanto, em alguns casos uma secagem controlada pode evitar a fratura de cerâmicos.

### 3.6 ÁCIDO HÚMICO COMO DEFLOCULANTE EM SUSPENSÃO DE ALUMINA

O AH possui natureza polieletrólítica conhecida, que o permite atuar como dispersante em suspensões de alumina pelos mesmos mecanismos que os dispersantes de cadeia longa (APA e APMA). Vários processos interfaciais são comuns aos ácidos poliacrílicos e aos ácidos húmicos dissolvidos em soluções aquosas ou adsorvidos em partículas de alumina [98]. Ata et al. [99] mostraram que o AH pode atuar como dispersante e ligante em suspensões de diferentes materiais para formação de filmes finos pelo método eletroforético, onde a propriedade de interesse é a adsorção da molécula nos diferentes metais e óxidos.

O AH possui uma estrutura complexa e não totalmente esclarecida. Contudo, através do item 3.2.1 e Figura 2, pode-se estimar seu tamanho de cadeia longo devido à presença de grandes frações aromáticas nesta. Além disso, observa-se a existência de diferentes grupos funcionais que, juntamente com o tamanho de cadeia, favorecem a atuação do AH como dispersante pelo mecanismo eletroestérico de atuação.

A característica comum dos polieletrólitos é a presença de grupos ionizáveis na superfície, em geral carboxílicos, que se dissociam e são expressos como [89]:



Na presença de soluções alcalinas como é o caso da solução de hidróxido de sódio (NaOH), os íons positivos (cátions) serão hidratados e tenderão a interagir com os íons carboxilato em uma reação de neutralização, resultando em espécies  $\text{R-COO}^- \text{Na}^+$ . Portanto, a blindagem dos grupos carboxilatos pelos contraíons em solução permite que polieletrólitos de cadeia longa, como o AH, permaneçam altamente dissociados em meio alcalino, o que resulta na solubilidade deste material, e consequentemente, no método de obtenção por extração alcalina.

Na estrutura do AH são verificados diferentes grupos funcionais, entre eles alcóolicos, carboxílicos e fenólicos. Cada grupamento apresenta completa dissociação em diferentes intervalos de pH, que vão desde  $\text{pH} < 4$  para grupos OH [64] até  $\text{pHs} > 9$  ( $\text{pKa}$  9-10) para grupos fenólicos [93]. Portanto, o AH apresenta grande dissociação e geração de cargas superficiais negativas em um amplo intervalo de pH [1, 93]. Além disso, quanto mais alcalino o meio, maior a quantidade de cargas negativas na superfície da molécula, por isso as moléculas húmicas apresentariam melhor efeito eletrostático (juntamente com o estérico) em pHs mais próximos dos extremos alcalinos, onde todos os grupos funcionais estiverem dissociados.

Em condições ácidas, a protonação de tais grupos funcionais ocorre devido à quantidade de íons  $\text{H}^+$  no meio, e a molécula húmica assume uma conformação cada vez mais enovelada, até o ponto em que se torna insolúvel e precipita em pHs extremamente ácidos ( $\text{pH} \sim 3$ ) [30].

As excelentes propriedades superficiais do AH e o comportamento das cargas frente ao pH da solução conferem a estas moléculas a capacidade de interação com vários materiais e por diferentes e complexos mecanismos [99].

Em suspensões de alumina, a adsorção de AH deve sofrer influência dos fatores já citados por Oliveira et al. [63] para os dispersantes da classe dos ácidos poliacrílicos, entre eles o pH e a força iônica do meio, além da concentração de dispersante e conformação assumida nas condições estudadas.

A adsorção de um polieletrólito não ocorre com a mesma afinidade para toda extensão de pH [63, 100]. Para moléculas com sítios negativos, como o AH, a adsorção é de alta afinidade quando as partículas cerâmicas apresentam cargas positivas, o que ocorre em pH's inferiores ao PCZ destas [63]. Tomaic e Zutic [101] verificaram altas constantes de adsorção aparente para o AH com as partículas de alumina em pH ácido. Com a redução do pH as partículas de alumina encontram-se carregadas, o que favorece a interação coordenativa do grupo doador de oxigênio da alumina o grupo carbolixato na molécula orgânica [101].

Abaixo do PIE do óxido, o AH atua neutralizando as cargas positivas na superfície deste e reduzindo o potencial zeta [66]. Neste ponto a aglomeração é favorecida. Como a cadeia carbônica encontra-se cada vez mais enovelada e menos carregada, maior quantidade de AH se faz necessário para recobrir toda a superfície. Portanto, somente o excesso de moléculas em solução promove a reversão da carga e aumento do potencial zeta promovendo a dispersão da suspensão [63, 93, 98].

Em condições acídicas, a coagulação e a sedimentação também ocorrem devido à formação de complexos das espécies positivas presentes na dispersão de alumina com os grupos carregados, negativamente na cadeia aniônica polimérica [55].

No PIE do óxido, como a quantidade de carga líquida é nula, qualquer adição de AH resulta em aumento das cargas negativas globais e do potencial zeta [93].

Já em pHs superiores ao PIE do óxido, a adsorção de alta afinidade é reduzida e portanto o potencial zeta não varia significativamente. Neste caso não apenas a repulsão eletrostática ocorre, mas também o impedimento estérico devido à projeção das cadeias carregadas para o centro da suspensão [93]. Este efeito é similar ao que ocorre com materiais poliméricos interagindo com coloides, mostrados por [102]. De acordo com estes autores, o impedimento físico ocorre em pequenas distâncias de separação (5-10 nm). Sander et al [103] mostraram que para suspensões altamente concentradas, na qual a sobreposição da dupla camada é frequente, ou suspensões com alta força iônica, na qual a espessura da dupla camada é desprezível, as forças repulsivas são primariamente de origem estérica, o que demonstra a importância do impedimento físico para aumentar

a repulsão e manter as partículas longe do mínimo primário no poço de energia potencial [63].

Uma complexidade na interpretação dos mecanismos de interação da molécula húmica com óxidos metálicos como a alumina pode ser causada pela polidispersão de pesos moleculares e de composição química no AH. Contudo, espera-se uma atuação similar à dos ácidos poliacrílicos, como descrito por [98]. Além disso, polieletrólitos de diferentes classes atuam de maneira similar [73].

Para polieletrólitos baseados em polímeros sintéticos, o peso molecular pode ser controlado. Além disso, a grande quantidade de cargas superficiais devido aos grupos carboxílicos decorre da uniformidade de distribuição destas ao longo da cadeia (um grupo carboxílico por unidade de repetição) (Tabela 1). Desta forma, a completa dissociação dos grupos funcionais pode ser obtida em pH alcalino, com indicação de uso destes polieletrólitos em pHs acima de ~8,5 [63]. Para pHs inferiores, ocorre o início da protonação dos grupos funcionais além de interações de alta afinidade e de complexação de alguns grupos na cadeia com íons metálicos em solução. Essas últimas geram microdomínios hidrofóbicos no polieletrólito que, juntamente com a presença de alguns grupos carboxílicos, conferem a estas moléculas características similares às do AH [98]. Hirata et al. [88] mostraram que um ácido poliacrílico foi adsorvido na superfície da alumina como um polímero neutro em baixos pHs.

Portanto pode-se esperar no AH uma atuação semelhante à de polieletrólitos já utilizados comercialmente, e com melhor desempenho em pH altamente alcalino, no qual a total dissociação de todos os grupos funcionais, incluindo os fenólicos, atuam de maneira a aumentar a repulsão lateral entre as moléculas húmicas, favorecendo o mecanismo eletroestérico de atuação e evitando a aglomeração da suspensão. A presença de grandes porções aromáticas na estrutura do AH pode ser benéfica, uma vez que ácidos derivados de ácido benzóico foram mais eficientes na dispersão de alumina do que polímeros solúveis em água (como o APA) [95].

A partir da aplicação do AH em suspensões diluídas de óxidos, e da conhecida interação do AH com a superfície da alumina em solução [104] desenha-se uma nova possibilidade de aplicação do AH como dispersante de suspensões coloidais concentradas.

O resultado da interação da suspensão cerâmica com os AH, bem como a conformação molecular final obtida pelo polieletrólito, vão definir as propriedades

reológicas e estabilidade da suspensão defloculada, que por sua vez vão permitir a obtenção de peças conformadas com microestrutura homogênea e livre de defeitos.

Nesse sentido este trabalho está inserido, uma vez que busca a aplicação do AH como defloculante em suspensão concentrada de alumina para obtenção de peças conformadas pelo método de colagem de barbotina. Embora a literatura apresente algumas informações sobre a interação entre AH-metal ou AH-óxido, ainda restam muitas indagações sobre o mecanismo de atuação dos AH em suspensões cerâmicas concentradas, o que torna necessário sua aplicação prática e o estudo da reologia da suspensão defloculada.

## 4 MATERIAL E METODOLOGIA

### 4.1 FLUXOGRAMA DE ATIVIDADES

As atividades foram realizadas conforme o fluxograma apresentado na Figura 10.

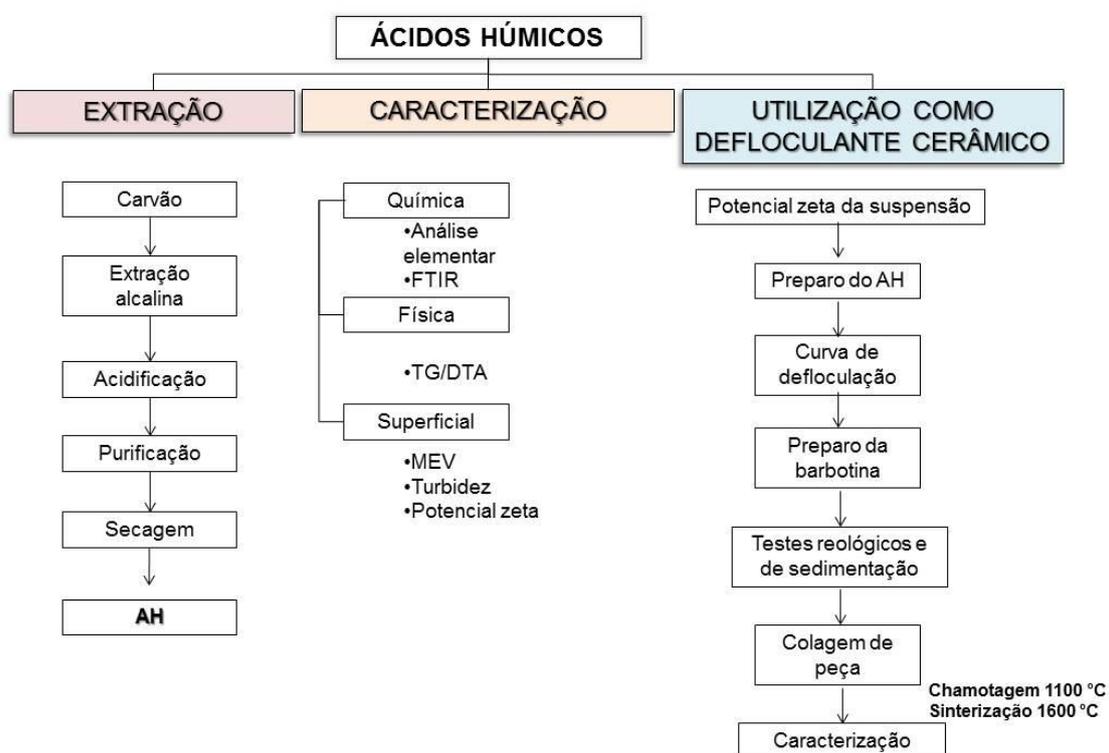


Figura 10. Fluxograma de atividades

### 4.2 EXTRAÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO

#### 4.2.1 Matéria-prima

A matéria-prima utilizada na extração do AH foi um carvão mineral proveniente da mina de Candiota, localizada no sul do Brasil, sendo o mesmo utilizado na usina termelétrica Presidente Médici de Candiota.

O carvão foi seco em estufa a 60°C, moído em moinho de bolas até ser passante pela peneira de abertura de 250 µm, mesma granulometria escolhida por [4, 7] na extração de AH de carvões da jazida de Candiota. Na literatura encontram-se valores de granulometria para diferentes matérias-primas variando entre 50 µm a 2000 µm.

O carvão mineral é conhecido como um dos materiais carbonáceos mais difíceis de extrair AH, devido ao seu grau de maturação, e quanto maior o *rank* do carvão mais difícil é a extração. O alto teor de cinzas torna necessário uma etapa de remoção destas, realizado neste trabalho pela utilização de uma solução HCl/HF após a extração do AH. O carvão Candiota especificamente apresenta baixo *rank* e alto grau de impurezas.

#### 4.2.1.1 Análises de caracterização do carvão

As análises de caracterização de carvão incluem a análise imediata (Tabela 2) e elementar (Tabela 3), realizadas no Laboratório de Processamento Metalúrgico (Laprom) na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os conteúdos de carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram determinados por analisador Elementar Vario Macro.

Tabela 2 - Análise imediata do carvão

	Metodologia Empregada	(%)
C fixo (b.s.)	ABNT NBR-8289	22,36
Cinzas (b.s.)	ABNT NBR-8289	53,36
Voláteis (b.s.)	ABNT NBR-8290	24,28
<u>Umidade</u>		
Total	ABNT NBR-8293	5
Livre	ABNT NBR-8293	-
Higroscópica	ABNT NBR-8293	3,99

b.s.= base seca

Tabela 3 - Análise elementar do carvão

Elemento	Análise elementar (% massa)	
	Base seca	Base seca e isenta de cinzas
C	32	68,61
O*	9,86	21,14
H	3,03	6,5
N	0,55	1,18
S	1,2	2,57

\*Oxigênio, obtido por diferença.

A distribuição de tamanhos de partículas (Figura 11) do carvão foi determinada por granulômetro a laser (Cilas 1180), em análise por via úmida, sendo água o líquido portador, e com o auxílio de ultrassom para dispersar as partículas. O diâmetro médio determinado por este método foi 32  $\mu\text{m}$ . O eixo X da Figura está em unidade “micrometro”, representada pelo símbolo “mu”. Cada diâmetro x, no eixo X, em micrometros, tem uma porcentagem representativa (eixo Y) de partículas analisadas na amostra. Por exemplo, o diâmetro a 10 % ( $D_{10\%}$ ) significa que 10 % das partículas na amostra analisada possuem diâmetro inferior a 2,56  $\mu\text{m}$ .

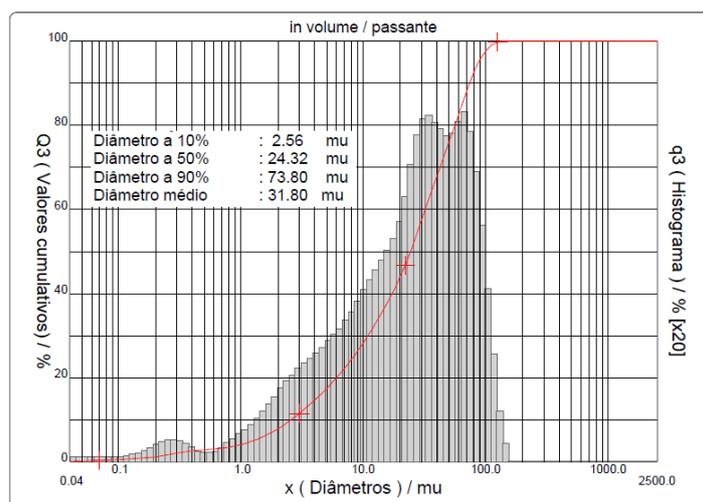


Figura 11. Distribuição de tamanho de partícula do carvão.

#### 4.2.2 Extração e purificação do ácido húmico

Os AH foram obtidos por extração alcalina com NaOH 0,5 mol/L, seguida de agitação por 3 h em agitador do tipo 360 graus, conforme metodologia apresentada por Dick et al. [15], sendo deixada em repouso por 12 h, e após este período centrifugada. A proporção utilizada foi de 1:10 (carvão:extrator). Juan et al [38] e Kucerik et al. [39] mostraram que a razão carvão:álcali não apresentou efeito significativo na extração de AH.

O sobrenadante, um líquido de coloração escura que contém as substâncias húmicas SH (ácidos húmicos e ácidos fúlvicos, AH e AF, respectivamente), foi submetido à acidificação com HCl concentrado, sob agitação constante em agitador magnético. Após o pH variar de 13 para 2 a mistura foi agitada por mais 30 min, permanecendo então em repouso por 12 h.

Para remoção de contaminantes inorgânicos, realizou-se a purificação dos AH adicionando a estes 200 mL de solução HCl/HF 5 % 1:1 (v/v) em frasco plástico fechado. Agitou-se esta mistura por 2 h em agitador de 360 graus, centrifugando em seguida. O sobrenadante foi descartado e foram feitas duas lavagens com água deionizada no precipitado. O AH foi seco em estufa a ~60 °C e mantido em dessecador à temperatura ambiente até ser caracterizado.

A extração foi realizada em triplicata, e cada extração levou cerca de 5 dias para ser finalizada. A Figura 12 mostra as etapas de extração do AH.

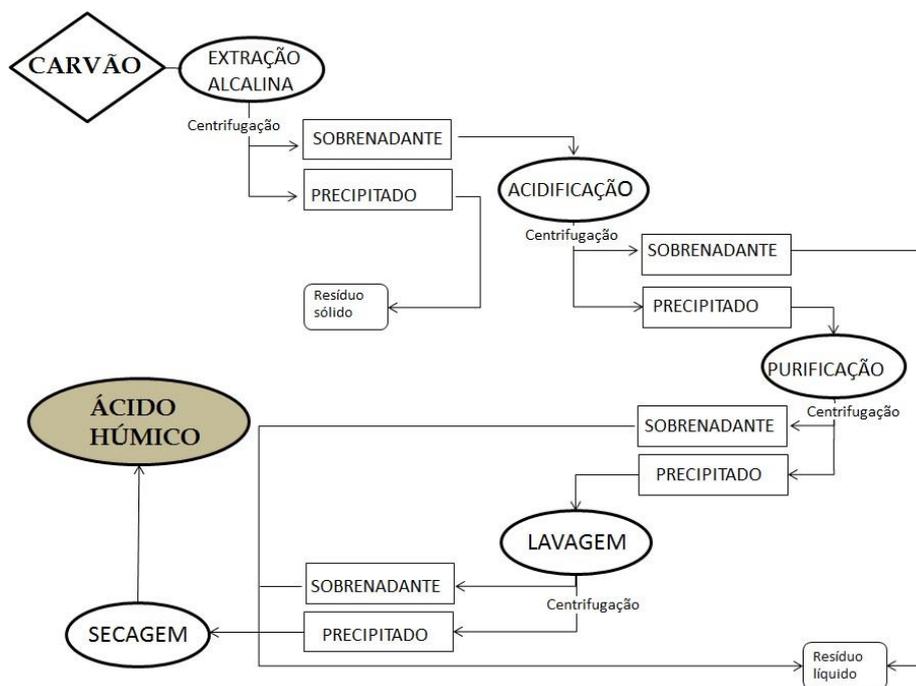


Figura 12. Etapas na extração de AH de carvão

#### 4.2.3 Caracterização do ácido húmico

A composição elementar foi determinada por analisador Elemental Vario Macro, e o oxigênio foi obtido como diferença após corrigir o C, H, N e S para base seca e isenta de cinzas. A análise de grupamentos químicos foi por FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy), realizada como a transmitância em espectrofotômetro Shimadzu IRAffinity-1 (intervalo espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ). O espectro FTIR foi comparado para o AH conforme extraído, e submetido a tratamento térmico a 100 °C e 400 °C.

O AH foi investigado quanto ao seu comportamento térmico, umidade e cinzas em termobalança Mettler Toledo TG/SDTA 851e. A atmosfera utilizada foi de ar sintético, da temperatura ambiente até 800 °C, e a taxa de aquecimento foi de 10 °C/min. Esta taxa de aquecimento permite a comparação dos resultados encontrados com os dados reportados na literatura [12, 25, 26].

A análise superficial do AH foi realizada por potencial zeta (Malvern, Zetasizer Nano Z), turbidez (MS Tecnopon Instrumentação, TB-1000) e microscopia eletrônica de varredura – MEV (Jeol JSM 6060).

A caracterização em MEV foi realizada a 10 kV, após a secagem das soluções ácidas e básicas (concentração 0,5 g/L) a 60 °C e a metalização com ouro.

Na análise de potencial zeta as cargas superficiais foram monitoradas com a variação do pH, para uma solução de AH 0,01 g/L. O pH foi ajustado com solução NaOH ou HCl e a força iônica do meio foi mantida com  $\text{KNO}_3$   $10^{-3}\text{M}$ .

Os ensaios de turbidez foram realizados com solução de AH em NaOH (0,1 mol/L) na concentração de 0,25 g/L. Inicialmente partiu-se de uma solução 0,5 g/L, mas como não foi possível obter leitura nesta concentração foi necessário reduzi-la. Uma vez que a análise de turbidez mede a presença de sólidos suspensos em uma solução, partiu-se de uma solução alcalina (situação na qual o AH encontra-se dissolvido), acidificando aos poucos com solução HCl 1 mol/L. A adição total de HCl neste experimento foi de até 3 mL. As medidas de turbidez foram realizadas imediatamente após o ajuste do pH da solução; tempo suficiente para observar a turbidez devido à floculação das moléculas de AH sem a interferência da precipitação destas.

As análises de potencial zeta e elementar foram realizadas no Laboratório de processamento metalúrgico – LAPROM e o MEV foi realizado no Centro de Microscopia Eletrônica, ambos da UFRGS. A turbidez foi medida no Laboratório de química do Instituto Federal Campus Porto Alegre.

### 4.3 SUSPENSÃO DE ALUMINA DEFLOCULADA COM ÁCIDO HÚMICO

#### 4.3.1 Caracterização da matéria-prima

Um pó de alumina comercial submicrométrica foi utilizado neste estudo (CT-3000 SG, Almatix, USA). A área de superfície específica calculada foi de  $10,66 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  utilizando o método B.E.T. por adsorção de nitrogênio. Foi realizada uma análise de difração de raios X em difratômetro Philips X'Pert MPD operando a 40 kV e 40 mA com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , passo de  $5^\circ/1\text{s}$  e intervalo de ângulos analisados de 5 a  $75^\circ$  (Figura 13). Esta análise mostra a pureza da matéria-prima utilizada sendo a principal fase presente alumina- $\alpha$ , conforme analisado no programa X'Pert High Score Plus (JCPDS 00-042-1468). A pureza da alumina é de 99,78 % de acordo com os dados fornecidos pela empresa, e entre as impurezas estão os óxidos de sódio, ferro, silício, cálcio e

magnésio. A Figura 14 mostra a distribuição granulométrica da alumina e o MEV o aspecto morfológico do pó.

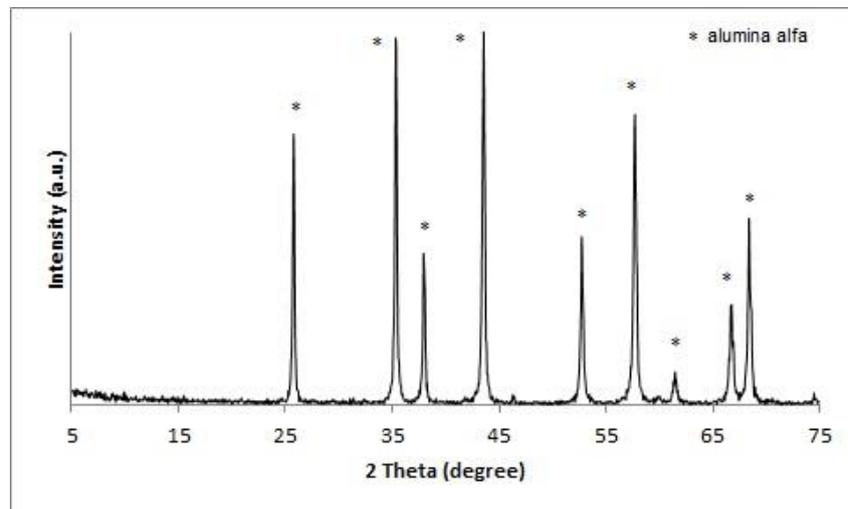


Figura 13. DRX da alumina utilizada

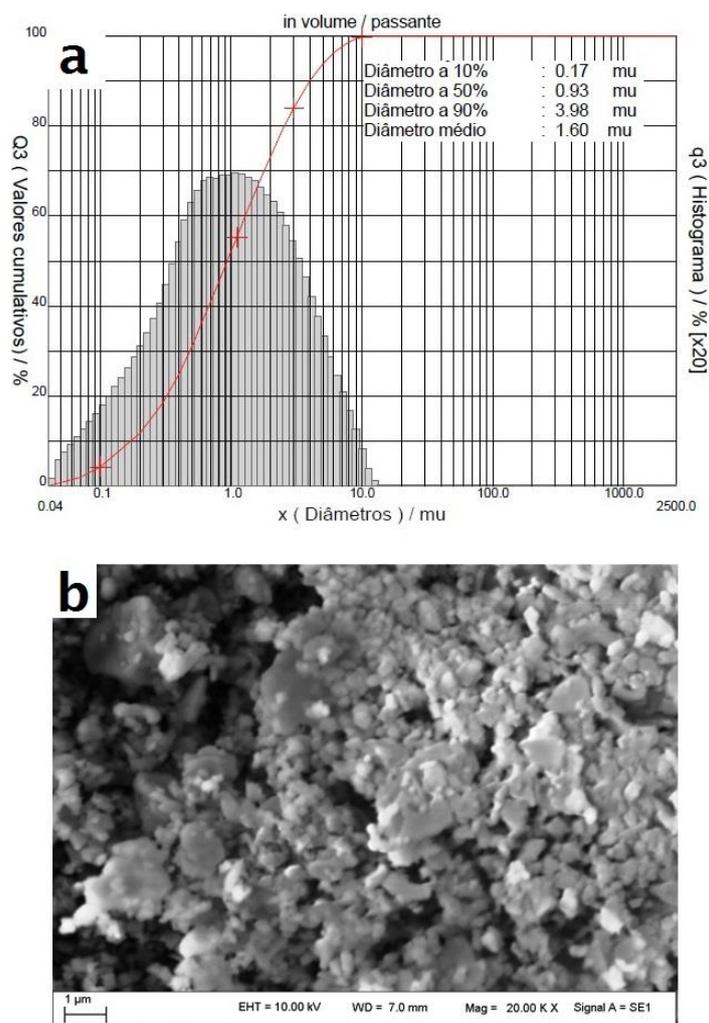


Figura 14. Análise granulométrica da alumina (a) e MEV (b) conforme recebida.

#### 4.3.2 Medidas de Potencial Zeta

O comportamento de carga da alumina com e sem AH foi analisado através de potencial zeta (Zetasizer Nano Z, Malvern, UK) para solução diluída (0,01 % em massa) em todo o intervalo de pH. O pH foi modificado utilizando HCl ou NaOH e a força iônica foi mantida com  $\text{KNO}_3$   $10^{-3}\text{M}$ . Os valores de potencial zeta apresentados representam uma média de 3 leituras realizadas. Da mesma forma foram realizadas leituras de potencial zeta para uma suspensão de alumina contendo AH (0,1 % em massa, relativo à massa seca de alumina).

### 4.3.3 Preparo das suspensões de alumina com ácido húmico

As suspensões foram preparadas com concentração de sólidos de 60 % em massa utilizando solução NaOH 0,02M, com constante agitação mecânica. O dispersante utilizado para a curva de defloculação foi o AH de carvão mineral Candiota obtido neste trabalho, na concentração de 3 g/L dissolvido em solução NaOH 0,005M. A solução defloculante possui uma apresentação de líquido marrom escuro, e nestas condições as moléculas encontram-se totalmente estendidas e com grande quantidade de cargas superficiais. Como comparação, foi utilizado um poliacrilato de sódio de baixo a médio peso molecular (Reoflux HS/B, Lamberti) na concentração de 3 g/L.

No preparo das suspensões otimizadas quanto à concentração de defloculante e ao pH, seguiu-se a seguinte ordem: o AH foi adicionado à solução NaOH 0,02M e então o pó de alumina foi adicionado aos poucos, com agitação mecânica constante. Após a mistura, o pH da suspensão foi corrigido com NaOH ou HCl e a barbotina foi homogeneizada em moinho de bolas por 1 hora. A densidade da barbotina defloculada foi medida em picnômetro de vidro. Cabe ressaltar que o AH foi o único aditivo utilizado na dispersão de partículas de alumina.

### 4.3.4 Caracterização reológica das suspensões

As propriedades reológicas da suspensão foram determinadas em duas etapas. Na primeira etapa, a barbotina de alumina foi submetida ao teste de defloculação, a fim de se determinar a concentração ótima de dispersante para alcançar uma boa fluidez. No teste de defloculação, as viscosidades aparentes foram medidas em um viscosímetro (Brookfield, RVDV-II+) equipado com adaptador para pequenos volumes (*Spindle* SC4-18) conforme a adição de defloculante. Os valores de viscosidade foram medidos em taxa de cisalhamento de  $13,2 \text{ s}^{-1}$ , após a amostra sofrer um cisalhamento em taxas maiores para facilitar a leitura no viscosímetro utilizado. A história de cisalhamento imposta nos testes de defloculação foi exatamente a mesma para cada ponto da curva.

Na segunda etapa, foram preparadas as suspensões com a quantidade otimizada de AH como dispersante, e sua reologia foi determinada em um viscosímetro Brookfield (HBDV-II+) com maiores velocidades de cisalhamento, em uma geometria cone-prato (*Spindle* CP-40).

A curva de fluxo da suspensão defloculada foi realizada com o incremento da taxa de cisalhamento até  $750 \text{ s}^{-1}$  e então diminuindo a taxa de cisalhamento novamente. As curvas de viscosidade foram geradas através do incremento da taxa de cisalhamento até  $750 \text{ s}^{-1}$ . As leituras foram realizadas após permanecer 60 segundos em cada taxa de cisalhamento.

As medidas de viscosidade com o tempo foram realizadas para uma suspensão defloculada que permaneceu em repouso por 48 horas, registrando a variação de viscosidade aparente durante 30 minutos de agitação. Da mesma forma, para analisar a reologia da suspensão defloculada sujeita ao envelhecimento, as viscosidades aparentes foram monitoradas entre 1-336 horas (duas semanas). Ambos os testes foram realizados na menor taxa de cisalhamento aplicável ( $75 \text{ s}^{-1}$ ), para simular mais aproximadamente o comportamento reológico da barbotina em condições usuais na indústria.

Adicionalmente foi realizada uma curva de fluxo e de viscosidade em modo CR (*controlled rate*) em reômetro Thermo Fisher Scientific, Haake Viscotester IQ, de 0-1000-0  $\text{s}^{-1}$  durante 7 minutos (3 minutos aceleração, 1 minuto na taxa máxima e mais 3 minutos de desaceleração), na Universidade Federal de Santa Catarina, em Florianópolis.

Todas as medidas reológicas foram realizadas em temperatura de  $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### **4.3.5 Testes de sedimentação**

O comportamento de sedimentação das suspensões contendo alumina e AH foi observada como uma função do tempo em pH 3,5 e 11. A preparação das barbotinas foi como descrita previamente (item 4.3.3). Estas foram acondicionadas em frascos de polietileno devidamente fechados para prevenir a evaporação da água, e mantidas em repouso em local protegido para a sedimentação por gravidade.

#### **4.3.6 Colagem de peça de alumina defloculada com ácido húmico**

A barbotina de alumina defloculada com AH foi conformada por colagem em molde de gesso, fornecidos por uma empresa do setor cerâmico (Jomon). Após homogeneizada, a suspensão foi vertida no molde de gesso, no qual permaneceu durante o período de formação de parede. Como o tempo de formação de parede para uma

suspensão de alumina defloculada com AH não é conhecido, este precisou ser determinado experimentalmente.

Passado o tempo de formação de parede a suspensão remanescente foi vertida para fora do molde restando apenas a camada depositada de alumina. A secagem foi realizada inicialmente em bancada à temperatura ambiente durante 24 horas, período no qual parte da água foi evaporada permitindo a retração da peça a verde, que finalmente foi removida do molde.

Após secagem em bancada por 24 horas, é necessária a secagem em estufa. A peça a verde foi seca em estufa a  $\sim 60$  °C por 24 horas. Após, realizou-se o acabamento da peça a verde com uma esponja limpa e úmida, deixando as bordas da peça arredondadas.

A queima (chamotagem) foi realizada em forno a 1100 °C ao ar, com tempo de patamar de 1 hora e taxa de aquecimento de 2,5 °C/min. A sinterização foi realizada em forno a 1600 °C ao ar, com tempo de patamar de 1 hora e taxa de aquecimento de 5 °C/min.

A peça sinterizada foi caracterizada pelo método de Arquimedes em água, no qual foram obtidos os valores de absorção de água (AA), porosidade (PA) e densidade aparente (DA). A retração linear foi obtida considerando o tamanho após sinterização e do corpo a verde. A microestrutura da peça sinterizada foi observada em microscópio eletrônico de varredura (Jeol JSM 6060; e Zeiss EVO MA 10).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 OBTENÇÃO E RENDIMENTO DO ÁCIDO HÚMICO

O AH foi extraído do carvão Candiota. O AH apresenta-se como um pó seco de coloração preta, típica de matéria orgânica, como pode ser visto na Figura 15. A estocagem foi feita em frasco plástico fechado em dessecador. Optou-se por não utilizar a liofilização, embora esta seja também largamente utilizada por diversos autores. Para as análises envolvendo variação de pH da suspensão, os AH secos foram pesados e diluídos em solução apropriada.

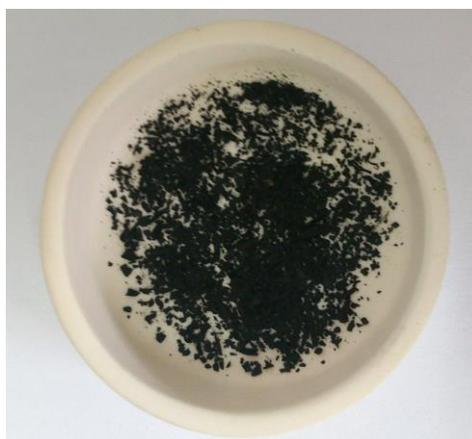


Figura 15. Aspecto do AH após secagem a ~60 °C em estufa.

O rendimento do processo de extração foi em torno de 1,2 % em massa, e foi calculado levando-se em conta a massa de carvão utilizada, descontando a umidade e cinzas, e a massa final seca de AH obtida após a extração e purificação:

$$\text{Rendimento (\%)} = [(M_{\text{AH}} * 100) / M_{\text{C}}]$$

Onde  $M_{\text{C}}$  é a massa (em gramas) inicial de carvão utilizado em base seca e isenta de cinzas, e  $M_{\text{AH}}$  é a massa (em gramas) de AH final seca a ~60 °C, obtida após a extração.

A dificuldade de extração de AH de carvão mineral é conhecida, e característica do grau de maturação do mesmo.

O rendimento de extração dos ácidos húmicos varia dependendo do material de origem e do processo envolvido, como demonstrado por diversos autores [13, 14]. Embora o rendimento tenha sido calculado em escala laboratorial, deve-se considerar que o potencial de extração em escalas maiores pode resultar em um maior rendimento de AH extraído. Neste caso, mesmo grandes quantidades de carvão mineral Candiota seriam atrativas do ponto de vista econômico devido ao seu baixo preço (o carvão Candiota tem um custo em torno de US\$ 8-10 por tonelada).

Outros estudos realizaram a oxidação do carvão Candiota, o que já se mostrou promissora na extração de AH, mantendo as características destes quando comparado com AH de carvão não oxidado [7]. Agentes oxidantes aumentam o tempo do processo e a geração de resíduos líquidos, mas podem ser utilizados para potencializar a extração na etapa alcalina, com expressivos ganhos de rendimento [41].

A fim de se ter uma ideia sobre a viabilidade financeira de utilização de AH como defloculante, foi realizado um estudo de custos relacionados à extração a partir do carvão mineral. Os dados são mostrados na Tabela 4. Nesta avaliação são considerados os custos envolvendo a matéria-prima (carvão: ~US\$ 10/ton) e reagentes. Não são considerados os equipamentos utilizados em laboratório (agitador, centrífuga, etc.), frascos e vidrarias, e água destilada. De acordo com a Tabela 4, o custo total de extração de AH é de R\$ 34,60 para cada quilograma de carvão bruto utilizado (com cinzas e umidade). Considerando o rendimento de extração (~5 gramas de AH por quilograma de carvão; ou ~12 gramas de AH por quilograma de carvão em base seca e isenta de cinzas), o custo de extração por grama de AH é de R\$ 6,92.

Tabela 4 - Custo estimado para a extração de AH a partir de carvão Candiota

	Quantidade	Custo (R\$)
Matéria-prima	1 kg de carvão (~0,5 kg d.a.f.)	0,032*
Solução NaOH 0,5 M	10 L	8,16
Solução HCl concentrada	~0,062 L	2,17
Solução HCl/HF 5% (1:1)	0,17 L HCl + 0,12 L HF	23,95
	Custo total por Kg de carvão	<b>34,60</b>
	Custo total por grama de AH seco	<b>6,92</b>

\* Preço do dólar comercial: R\$ 3,15 em 28/09/2017.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÁCIDO HÚMICO

### 5.2.1 Análise Elementar

O AH de carvão mineral é composto por carbono e oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, além de variados teores de enxofre e metais coextraídos. Carbono e oxigênio são os elementos mais abundantes em termos de massa, seguidos de hidrogênio e nitrogênio. Já o conteúdo de enxofre depende muito da matéria-prima de origem do AH. A Tabela 5 fornece a análise da porcentagem de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre do AH, e o conteúdo de oxigênio é calculado pela diferença entre 100 e os demais elementos, em base seca e isenta de cinzas.

Tabela 5 – Análise elementar do AH

Elementos (% , d.a.f.*)					Raio atômico**	
C	H	N	S	O	H/C	O/C
68,79	5,29	1,10	1,18	23,64	0,92	0,26

\*d.a.f. – dry and ash-free basis

\*\*H/C = (%H/1,00)/(%C/12,01); O/C = (%O/16,00)/(%C/12,01).

As porcentagens elementares encontradas estão próximas dos valores esperados para ácidos húmicos de diferentes fontes [30]. A análise elementar dá uma estimativa da reatividade do material, pois as substâncias húmicas em geral possuem um intervalo estreito de composições na natureza, portanto sua composição elementar, principalmente o carbono, apresenta desvio padrão muito baixo [105]. Com os dados elementares, podem-se calcular as razões atômicas H/C e O/C. Estas razões atômicas são mais utilizadas quando se pretende analisar AH extraídos por diferentes processos, e comparar, por exemplo, o grau de aromaticidade ou alifaticidade entre eles. Neste trabalho apenas uma metodologia foi utilizada para extrair AH. Entretanto, os valores das razões atômicas H/C e O/C estão próximas às encontradas para ácidos húmicos de carvão mineral de baixo *rank* nacional [7, 15, 20], e são um indicativo do caráter aromático do AH. Este caráter também pode ser visualizado pela grande quantidade de carbono (68,79 %) e baixa quantidade de oxigênio na composição elementar (Tabela 5).

O teor de oxigênio está relacionado com a presença de grupos funcionais na superfície do AH. Estes grupos são principalmente carboxílicos e fenólicos, como será mostrado no FTIR.

### 5.2.2 Espectroscopia de Infravermelho - FTIR

O AH foi caracterizado por análise do espectro de infravermelho (FTIR), identificando os principais grupos funcionais presentes na sua estrutura. O espectro do AH está de acordo com os encontrados na literatura para AH de carvão mineral [15, 35] (Figura 16 a). Adicionalmente, foram obtidos os espectros do AH com tratamento térmico a 100 °C e 400 °C (Figura 16 b, c).

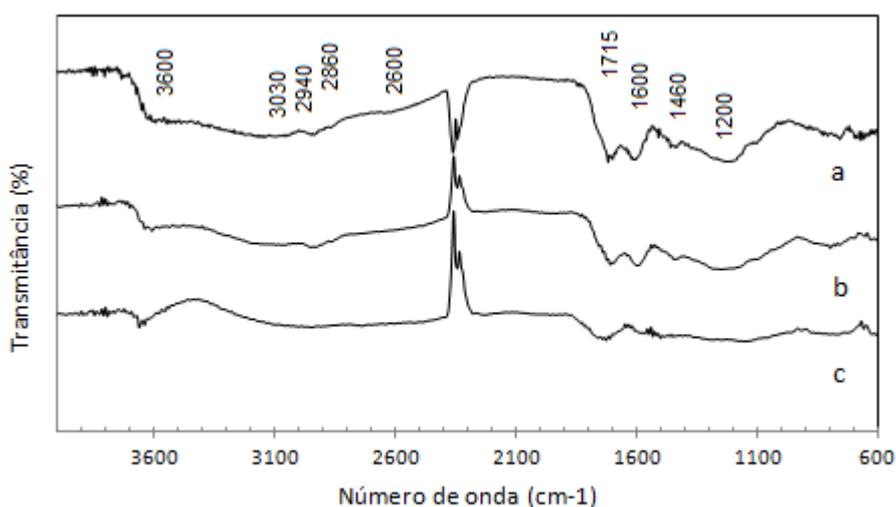


Figura 16. FTIR do AH: (a) sem tratamento térmico, (b) com tratamento térmico a 100 °C, e (c) com tratamento térmico a 400 °C.

Dentre os principais picos observados no espectro do AH sem tratamento térmico (Figura 16 a), destacam-se:

a) uma banda larga próxima a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , resultado do estiramento O-H de fenóis e álcoois além de água, presente como impureza [19];

b) um par de bandas em  $2940\text{ cm}^{-1}$  e em  $2860\text{ cm}^{-1}$  que representam, respectivamente, o estiramento assimétrico e simétrico da ligação carbono - hidrogênio (C-H) no carbono alifático [18];

c) um ombro em  $\sim 2600\text{ cm}^{-1}$ , é indicativo de grupos carboxílicos (COOH) ligados através de ligações de hidrogênio [18];

d) Uma banda forte em  $\sim 1715\text{ cm}^{-1}$  e um pico forte em  $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  são evidências da presença de grupos carboxílicos. O primeiro é atribuído ao estiramento C=O de grupos carboxila e outros grupos carbonil (cetonas, quinonas). O segundo é atribuído ao estiramento C-O e deformação O-H de COOH, e estiramento C-O de fenóis, aromáticos e ésteres [18];

e) Uma banda forte e bem definida em  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento C=C de aromáticos [1].

Além destes, outros picos estão presentes no espectro, em menor intensidade. A banda em  $1460\text{ cm}^{-1}$  representa o estiramento C-H alifático [1]. A ausência de uma banda bem definida em  $3030\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-H de aromáticos) pode ser explicada pela extensiva substituição do anel aromático, além de poder estar mascarada pela forte absorção devido aos grupos OH com ligações de hidrogênio, que podem se estender em torno de  $3600\text{ cm}^{-1}$  até  $2900\text{ cm}^{-1}$  [1].

O AH é um produto praticamente puro durante o processo de extração, já que ele é separado de outras frações de substâncias orgânicas e das cinzas inicialmente presentes na composição do carvão (53,36 %) (

Tabela 2). Foi encontrada somente uma pequena quantidade de constituintes inorgânicos no AH, como esperado, e foi de 5 % de acordo com os dados termogravimétricos (Figura 17).

De maneira geral, as cinzas do AH consistem principalmente em componentes de silício (Si) e alumínio (Al), pequenas quantidades de elementos alcalino e alcalino-terrosos, ferro (Fe), titânio (Ti), bem como quantidades traço de metais pesados [15, 20]. Os ácidos húmicos podem diferir significativamente com respeito aos seus constituintes inorgânicos, com relação a diferenças no processo de extração e purificação [19].

Em resumo do FTIR para o AH, pode-se verificar a presença tanto de componentes alifáticos ( $2900 - 2860\text{ cm}^{-1}$ ;  $1460\text{ cm}^{-1}$ ) quanto componentes aromáticos ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ), além da presença de grupos funcionais contendo oxigênio, principalmente grupos carboxílicos e fenólicos ( $> 3000\text{ cm}^{-1}$ ;  $2600\text{ cm}^{-1}$ ;  $1715\text{ cm}^{-1}$ ;  $1200\text{ cm}^{-1}$ ). O pico intenso em  $1715\text{ cm}^{-1}$  e em  $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$  sugere baixa interação do AH com íons

metálicos formando complexos, também evidenciado pela ausência de bandas de vibração do íon carboxilato em  $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ , de acordo com [35].

No espectro do AH tratado a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 16 b) percebe-se uma grande redução de intensidade em frequências acima de  $3300 \text{ cm}^{-1}$ , que ocorre devido à perda de umidade residual presente na molécula, e perda de O-H com ligações de hidrogênio. Porém, os picos em  $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ , referentes ao OH no estado não dissociado [1], ainda são vistos mesmo em  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 16 c). Estes picos podem indicar grupos fenólicos, uma vez que estes se degradam a temperaturas acima de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  [23]. A  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  não são mais observadas as bandas de C-H alifático ( $2940 \text{ cm}^{-1}$  e  $2860 \text{ cm}^{-1}$ ), indicando que cadeia carbônica está em avançado estágio de degradação. Os grupamentos carboxílicos se mantêm a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , mas reduzem drasticamente a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , pela ausência do pico em  $1200 \text{ cm}^{-1}$  [23].

### 5.2.3 Análise termogravimétrica do ácido húmico

O comportamento térmico da macromolécula húmica contribui para esclarecer a sua estrutura química. A curva TG mostrou três etapas distintas de decomposição do AH (Figura 17): (1) evaporação de umidade até  $\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$  (perda de massa de 5 %); (2) decomposição dos carboidratos e perda de grupos carboxila e álcoois bem como a perda de insaturação entre  $100\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$  (5 % de perda de massa); (3) oxidação da cadeia carbônica e policondensação das estruturas aromáticas entre  $300$  e  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  (perda de massa de 85 %).

A curva DTA (Figura 17) mostra que dois eventos exotérmicos representam os 85 % da perda de massa. O primeiro, com temperatura máxima de  $\sim 350 \text{ }^\circ\text{C}$ , representa a decomposição de ligações simples na cadeia alifática, enquanto o segundo corresponde à oxidação térmica de anéis aromáticos e perda de grupos fenólicos, uma vez que os últimos sofrem degradação a temperaturas acima de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estas porções aromáticas são derivadas da lignina presente nas plantas superiores que deram origem ao carvão e foram formadas durante o processo de extração de AH. A baixa temperatura de decomposição da AH assegura uma interferência mínima na queima/sinterização de peças cerâmicas.

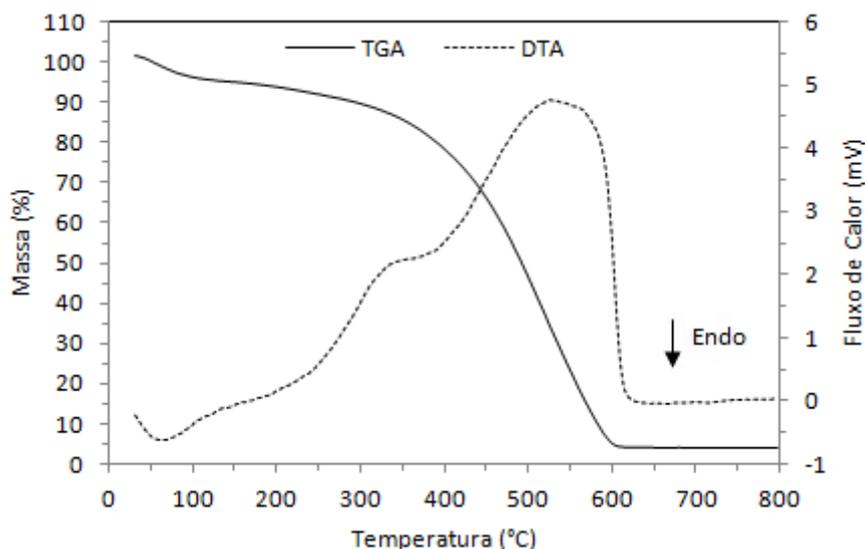


Figura 17. TG/DTA para o AH.

Além dos dados mostrados no FTIR, a curva termogravimétrica também sugere que não há complexação do AH com íons metálicos, devido à completa degradação do AH a 600 °C. De acordo com Prado et al. [24] a presença de complexos pode aumentar a temperatura final de decomposição total. Uma vez que a grande afinidade das moléculas húmicas com íons metálicos é conhecida, a ausência de complexos é uma característica importante a respeito da ação polieletrólítica do AH [98, 100], e significa que as cargas estão disponíveis para atuar quando em solução.

#### 5.2.4 Propriedades superficiais do ácido húmico

O AH, por ser um polieletrólito, apresenta potencial para aplicação na área da cerâmica, possuindo as características necessárias para utilização como defloculante em barbotinas. Para o entendimento dos mecanismos de estabilização da suspensão é necessário uma caracterização superficial da molécula húmica com relação à reatividade desta com o meio e seu comportamento frente às mudanças no pH da suspensão.

##### Potencial Zeta

A molécula de AH apresenta grande quantidade de carga em meio alcalino, sendo o maior valor de potencial zeta em pH 11 (-42 mV) (Figura 18). O sinal negativo é relativo à formação de cargas negativas na superfície do AH devido à presença de grupos funcionais característicos.

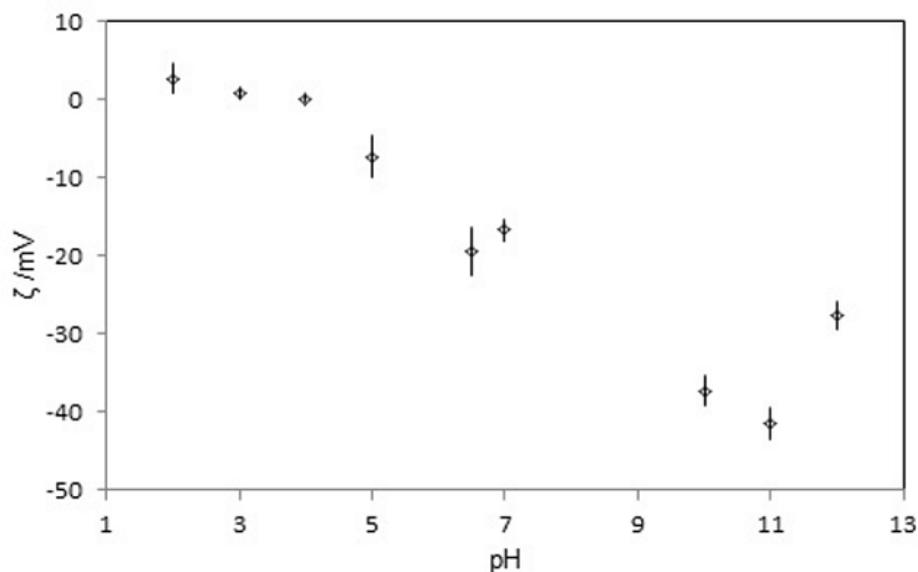


Figura 18. Potencial Zeta de solução de AH em função do pH. O desvio padrão corresponde à média de três leituras.

Os valores de potencial zeta representam a mobilidade eletroforética das moléculas fornecendo dados sobre as cargas superficiais e, portanto, sobre a concentração de grupos funcionais ligados à superfície. Tais grupos, principalmente carboxílicos e fenólicos, têm a capacidade de mudar de carga de acordo com o pH da solução [1]. Esta mudança nas cargas superficiais fornece ao AH seu poder de tamponamento da solução, e afeta diretamente a interação entre as partículas húmicas, e entre estas e partículas de óxidos cerâmicos presentes na barbotina. O valor alto de potencial zeta alcançado em pH 11 é um bom valor para suspensões cerâmicas pois significa uma forte repulsão interpartícula, o que promove a estabilização da suspensão pois evita a aglomeração e sedimentação.

Em solução ácida as cadeias moleculares encontram-se protonadas e seu caráter neutro faz com que estas tendam a repelir a água ao seu redor assumindo uma conformação totalmente enovelada, razão pela qual se tornam insolúveis e precipitam nesta condição. Além disso, o caráter hidrofóbico do AH em meio ácido faz com que as cadeias se agreguem assumindo um comportamento de micelas a fim de reduzir a energia livre do sistema [27]. O AH apresentou valor de potencial zero em pH  $\sim 4$ , o que corresponde ao PCZ do AH (Figura 18). Nesta condição o enovelamento e protonação são máximos.

Com o aumento do pH pela adição de solução NaOH, os íons  $\text{OH}^-$  dissociados vão disputar pelos íons  $\text{H}^+$  antes ligados à molécula húmica; resultando em extensiva

desprotonação desta. Conseqüentemente, o potencial zeta se torna cada vez mais negativo à medida que o pH da solução aumenta. Os grupos carboxílicos desprotonados favorecem as ligações de hidrogênio com a água presente na solução, de maneira que as moléculas de AH se tornam cada vez mais estendidas. Em pH fortemente básico as cargas negativas superficiais chegam ao extremo e a molécula polimérica encontra-se totalmente alongada, o que faz com que o AH seja solúvel nesta condição.

### Turbidez

O ensaio de turbidez foi realizado a fim de verificar a presença de materiais suspensos, que afetam as propriedades ópticas da solução. Neste ensaio, o espalhamento de um feixe de luz ao atravessar uma amostra é comparado com o espalhamento nas mesmas condições para soluções padrão, sendo medido em Unidades Nefelométricas de Turbidez, ou NTU. O pH e a turbidez da solução contendo ácidos húmicos foram medidos a partir do pH alcalino, adicionando-se alíquotas crescentes de HCl 1 mol/L, gerando a curva mostrada na Figura 19.

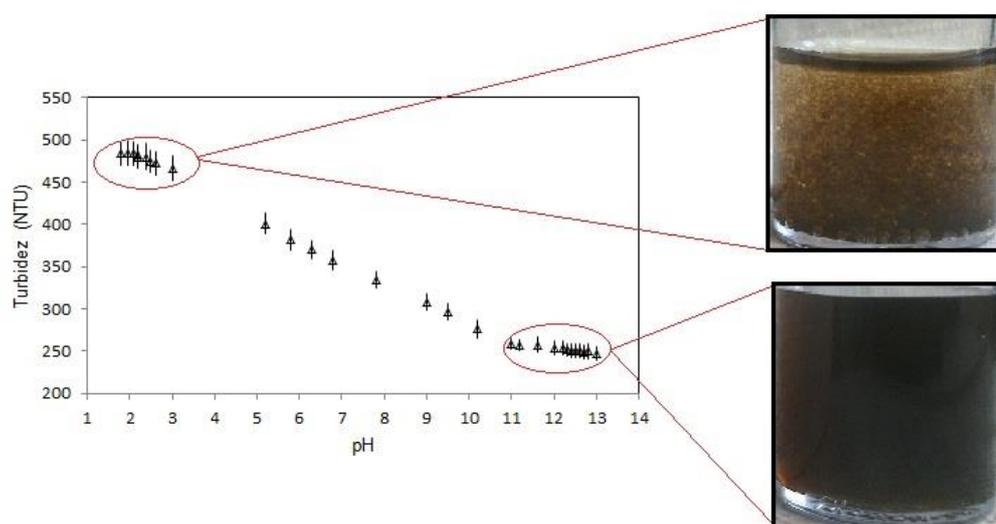


Figura 19. Curva de turbidez em função do pH para o AH extraído.

Os menores valores de turbidez foram medidos em meio alcalino devido à solubilização das moléculas húmicas. À medida que se acidifica a solução, reduzindo a solubilidade do AH, a turbidez aumenta de modo proporcional e linear à adição de ácido clorídrico. O aumento da turbidez ocorreu até atingir um valor crítico, atribuído à aglomeração de moléculas de AH devido à redução das cargas superficiais. Os maiores

valores de turbidez foram encontrados em  $\text{pH} < 4$ , onde o potencial zeta mostrou ser o PCZ das moléculas húmicas (Figura 18).

#### Microestrutura

O comportamento conformacional da molécula húmica frente à mudança no pH da solução foi visualizado em microscopia eletrônica de varredura - MEV, confirmando o comportamento observado em análise de potencial zeta e de turbidez. O MEV do AH seco em diferentes pHs é mostrado nas Figura 20 e Figura 21.

A variação das propriedades estruturais do AH em resposta à variação de pH pode ser explicada em termos de tensão superficial e aglomeração na solução [27]. De acordo com o modelo anfifílico do AH resultante de grupos hidrofílicos e hidrófobos na estrutura molecular, à medida que o pH da solução diminui, a neutralização das cargas negativas faz com que as moléculas migrem para a superfície reduzindo a tensão superficial, o que não ocorre em meio alcalino (já que as moléculas encontram-se dissolvidas no interior da solução). Esta migração para a superfície ocorre até um ponto crítico de aglomeração, no qual começa a precipitação e a tensão superficial é parcialmente restaurada. Desta forma, a adsorção interfacial e a agregação do tipo micela são favorecidas na região acídica devido ao aumento da natureza hidrofóbica do AH [27].

Em pH ácido pode-se verificar a agregação, formando partículas bem maiores que  $100 \mu\text{m}$  (Figura 20 a, b). Em maiores magnitudes observam-se estruturas formando uma rede porosa (Figura 20 c, d).

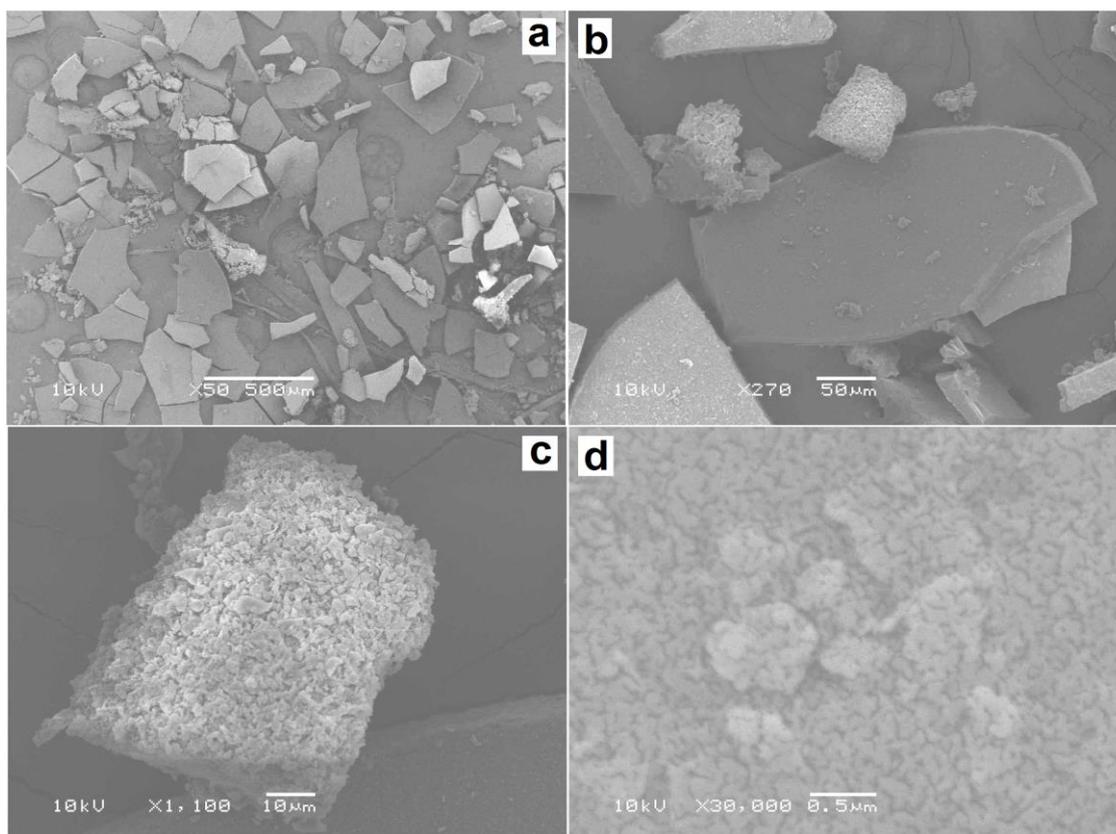


Figura 20. MEV do AH em meio ácido após secagem.

Em solução alcalina, a conformação assumida é diferente, sem partículas menores (Figura 21 a), apenas grandes partículas com superfície praticamente lisa (Figura 21 b), similar a um material que sofreu fusão parcial. Maiores aproximações na superfície (de até 30.000 vezes) mostraram uma superfície lisa e densa. Contudo, um detalhe na partícula pode revelar estrias em formato alongado com espaçamento entre elas (Figura 21 c, d). Ao serem alcalinizadas, as partículas em suspensão se mantêm estendidas repelindo umas às outras devido à concentração de grupos desprotonados, o que pode ter resultado neste comportamento das moléculas húmicas em meio alcalino.

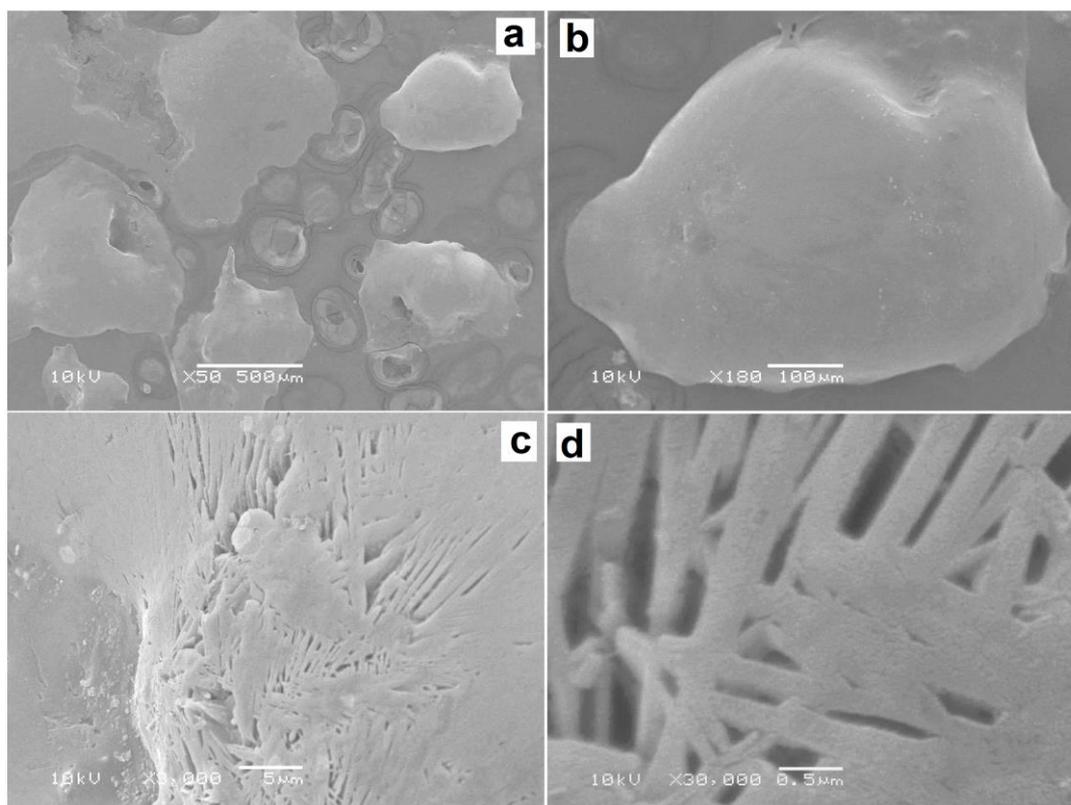


Figura 21. MEV do AH em meio alcalino após secagem.

As características do AH apresentadas por meio de potencial zeta, turbidez e análise ao MEV desempenham um papel importante na aplicabilidade desta molécula como dispersante em suspensões cerâmicas. A grande quantidade de cargas na superfície e a conformação estendida, que ocorrem em pH alcalino (entre pH 10 e 11), está de acordo com os resultados de Vermeer et al. [100]. De acordo com os autores, em pH elevado e baixa concentração de sais, as moléculas de AH são adsorvidas relativamente estendidas na superfície, mas algumas partes da molécula que não estão na vizinhança direta da superfície se projetam para o interior da solução devido aos efeitos de repulsão lateral [100]. Este fato, juntamente com a alta densidade de carga negativa em pH alcalino, fornece ao AH possibilidade de atuar como defloculante por ambos os mecanismos de repulsão: eletrostático e estérico.

### 5.3 ESTUDO REOLÓGICO DA SUSPENSÃO DEFLOCULADA COM ÁCIDO HÚMICO

#### 5.3.1 Desenvolvimento e preparo do AH como defloculante de barbotinas

O AH apresenta-se como uma potencial alternativa para utilização como defloculante aniônico em suspensões cerâmicas, principalmente em meio alcalino, onde o potencial zeta é máximo e a turbidez é reduzida, e as moléculas encontram-se carregadas negativamente promovendo a defloculação. Em suspensões cerâmicas o controle do pH é essencial para manter a estabilidade do sistema coloidal. De acordo com Moreno et al. [10], surfactantes aniônicos tendem a aumentar o valor negativo do potencial de estabilização e diminuir a viscosidade da suspensão, e por esta razão estes são mais eficazes em soluções alcalinas ( $\text{pH} > 10$ ).

Para ser utilizado como defloculante, o AH já extraído e mantido na forma de pó, foi diluído em uma solução NaOH 0,005 M. Esta solução foi utilizada a fim de manter o pH entre 11-12 e não apresentar grande influência na força iônica global da suspensão. Como não foi encontrado este tipo de informação disponível na literatura, foi necessário investigar o comportamento da solução para atuar como defloculante.

Em uma solução concentrada (~9 g/L) nem todo AH dissolveu em meio alcalino, permanecendo boa parte precipitada. Isso ocorre porque a conformação do AH é sensível à concentração da solução. Em baixa concentração as cadeias encontram-se estendidas e desprotonadas. Ao adicionar cada vez mais AH, os contraíons atuam de forma a blindar as cargas negativas expostas, e a conformação vai ficando cada vez mais enovelada até que a molécula precipite – concentração crítica de coagulação [93]. Já em uma solução 1,2 g/L, as moléculas de AH ficaram totalmente dissolvidas e promoveram a redução da viscosidade, porém seriam necessárias grandes quantidades de solução diluindo assim a suspensão. A concentração utilizada foi então de 3 g/L, já que atendeu satisfatoriamente a estes parâmetros. Além disso, um teste preliminar mostrou que a solução 3 g/L foi mais eficiente no aumento da fluidez da suspensão (dados não mostrados).

A Figura 22 mostra a solução de AH utilizada na defloculação e dispersão de suspensão de alumina.



Figura 22. Solução de AH 3 g/L.

De acordo com o rendimento de extração de AH (Item 5.1), cada quilograma de carvão Candiota (em base seca e isenta de cinzas) utilizado na extração de AH rende aproximadamente 12 gramas de AH. Quando preparado como defloculante, esta quantidade origina ~4 litros de solução. Este fato se torna bastante atrativo considerando o baixo preço do carvão mineral utilizado (US\$ 8-10/ton), e a facilidade de extração com infraestrutura básica de laboratório.

Utilizando a metodologia básica de acordo com a literatura, foram utilizados equipamentos como centrífuga, agitador de 360 graus, agitador magnético, além de soluções comuns na rotina de laboratório (HCl, NaOH), vidrarias e frascos plásticos. Portanto, pode ser realizada a extração em praticamente qualquer laboratório de maneira simples e barata. Ressalva-se que a extração gera significativa quantidade de resíduo líquido e sólido, uma vez que a extração inicia em concentração 1:10 (carvão:extrator), e o rendimento da extração é de 1,2 % (em base seca e isenta de cinzas). Contudo, como resíduo líquido, o ácido e a base podem ser neutralizados gerando sal e água, enquanto que o resíduo sólido da extração por ser majoritariamente de origem inorgânica apresenta potencial para reciclagem.

### 5.3.2 Influência do ácido húmico no potencial zeta da suspensão

A Figura 23 mostra o efeito do AH no potencial zeta de uma suspensão de alumina em todo o intervalo de pH. O ponto de carga zero da alumina, ou seja, o pH no

qual as cargas superficiais se anulam, foi em pH ~7, valor próximo ao encontrado por Hirata et al. [88] para uma alumina- $\alpha$ . Acima deste valor a alumina apresenta carga negativa e abaixo as cargas são positivas. Já o AH apresenta PCZ próximo do pH 3,5 (Figura 17), portanto apresenta alta densidade de carga negativa já a partir deste pH.

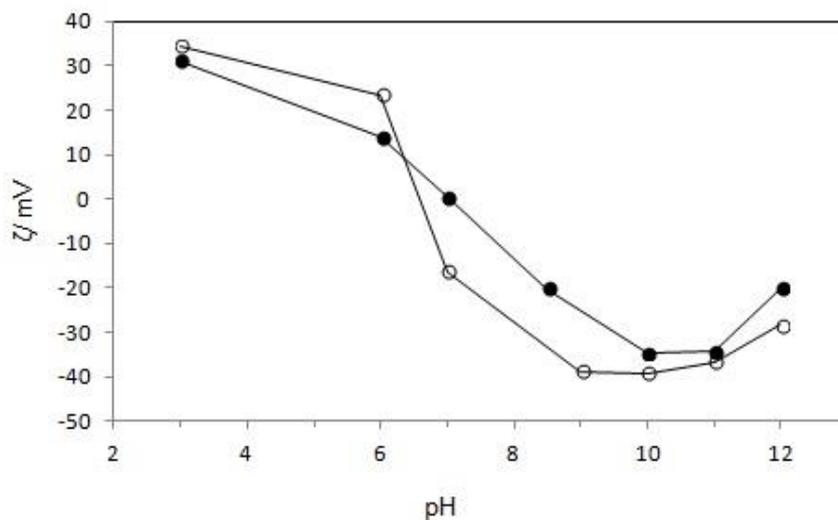


Figura 23. Potencial Zeta em função do pH. Suspensão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (círculos fechados, 0,01 % em massa) e suspensão de AH -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (círculos abertos, AH 0,1 % em massa). Cada valor corresponde à média de três leituras.

A adição de AH na suspensão (suspensão AH -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) promoveu a redução do PIE para pHs inferiores (pH ~6,5). Este efeito é conhecido e deve-se à interação dos grupos hidroxila associados com a partícula de alumina com os grupos carboxílicos do polieletrólito [56, 66]. Acima do pH 6,5 ocorreu um aumento das cargas negativas na suspensão AH -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  quando comparado à suspensão de alumina pura (sem AH). O mesmo foi verificado por Zhu et al. [93], utilizando AH e  $\text{TiO}_2$ . Em pH inferior ao PCZ do óxido o AH age neutralizando e reduzindo a carga superficial promovendo a agregação das partículas, e apenas uma adição excessiva de AH pode reverter a carga e promover a estabilização. No PCZ do óxido qualquer adição de AH à suspensão age de forma a aumentar a densidade de carga negativa, enquanto que acima do PCZ do óxido, estando ambos negativamente carregados, a densidade de carga aumenta ainda mais [93]. Este efeito também ocorreu pela adição de AH na suspensão de alumina, verificado pelo aumento do potencial zeta em módulo (Figura 23).

Sabe-se que para a defloculação de uma barbotina coloidal pelo mecanismo eletroestérico é necessário um potencial zeta maior que -20 mV [81, 93]. O valor

máximo de potencial zeta alcançado na suspensão AH – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi de ~ -40 mV em pH 9-11 (Figura 23), portanto adequado para a estabilização coloidal. Este valor máximo obtido foi consequência da superfície carregada negativamente tanto no AH devido aos grupos carboxílicos e fenólicos quanto nas partículas de alumina, resultando em máxima repulsão entre as duplas camadas e em estabilização eletrostática. Além disso, a conformação estendida das moléculas de AH em meio alcalino garante o impedimento físico à atração interpartícula de curto alcance pelo mecanismo estérico [53].

Embora o potencial zeta apresente limitações para analisar força de curto alcance como a estérica, ela é de fundamental importância em sistemas concentrados e com alta força iônica, na qual a espessura da dupla camada é negligenciável [103]. Em alta força iônica, o bloqueio estérico provido pela molécula de AH adsorvida no óxido acima do PIE deste limita a interação entre as partículas do óxido e os sais em solução, portanto, a presença de AH é especialmente benéfica em ambiente de alta força iônica e acima do PIE do óxido [93].

O potencial zeta no intervalo de pH 9-11 foi similar o que é um bom resultado para defloculação de barbotina e uma característica altamente desejável na aplicação industrial. A condição ideal para a dispersão de suspensões de alumina utilizando defloculante polimérico é acima do pH 8,5 [56]. A maior quantidade de cargas no AH em pH alcalino decorre dos grupos carboxílicos que se dissociam a partir do pH ~3,5 e aumentam com a elevação do pH, e alcançam um valor máximo ao redor do pH 9,0 com a dissociação também dos grupos OH fenólicos [91]. Isso porque os grupos carboxílicos têm valores de pKa no intervalo entre 2,5 e 5, enquanto que hidrogênios fenólicos têm pKa em torno de 9 a 10 [93]. Isso significa que em pH fortemente alcalino o AH encontra-se totalmente desprotonado e com suas cargas superficiais expostas, o que também resulta na alta solubilidade do AH neste meio. Portanto, optou-se por trabalhar na faixa alcalina, mais especificamente no pH 11, em todos os testes no trabalho. Nesta condição o potencial zeta é alto devido à maior quantidade de cargas superficiais negativas tanto na alumina quanto no AH, e também porque se reduz a adsorção específica de contraíons na superfície, favorecida em meio ácido ou abaixo do PIE do óxido [93].

Outro ponto a considerar é que a quantidade de defloculante necessário para a dispersão da suspensão é menor com o aumento do pH do meio. Moreno et al. [10]

também observaram um aumento de potencial zeta e conseqüente redução de viscosidade para pH's >10.

Desta forma, o pH adequado para trabalhar com a barbotina de alumina defloculada com AH foi determinada em função dos dados experimentais e nos dados da literatura especializada.

### **5.3.3 Tentativa de aumentar a concentração de sólidos na suspensão**

Foram realizadas tentativas de aumentar a concentração de sólidos da suspensão, e o resultado é apresentado na Tabela 6. A partir dos pré-testes apresentados na tabela, pode-se inferir que:

- A viscosidade aumenta com o aumento da concentração de sólidos, como esperado, e favorece a formação de aglomerados;
- Quanto maior a adição de solução AH, menor a viscosidade da suspensão, para um mesmo teor de sólidos;
- A redução de viscosidade com adição de AH ocorreu, e não foi efeito apenas da diluição da suspensão, como pode ser comparado entre as viscosidades da solução NaOH 0,005M pura, e com AH;
- Houve aglomeração para suspensões com 65 e 70 % de sólidos;
- Para uma suspensão com 70 % de sólidos, o limite de leitura do viscosímetro foi excedido, mesmo tendo sido realizada uma pré-defloculação.

Tabela 6 – Viscosidade aparente das suspensões concentradas de alumina na defloculação

	Viscosidade aparente (mPa.s)		
	60 % de sólidos	65 % de sólidos	70 %* de sólidos
Gotas de solução AH 3 g/L**			
12	135	481,3	***
15	116,5	259,8	Nd.
Ocorrência de aglomerados	Não	Sim	Sim
Gotas de solução NaOH 0,005 M			
15	236,8	535	Nd.

\*preparado a partir da barbotina pré-defloculada com 0,006 % de AH. \*\*Peso da gota:0,053g. \*\*\*Leitura no viscosímetro excedida. Nd-não determinado. Taxa de cisalhamento  $66 \text{ s}^{-1}$ , pH 11.

O aumento da concentração de partículas de alumina resultou em maior aproximação entre elas favorecendo a interação de Van der Waals e gerando aglomerados. As suspensões 65 e 70 % em massa apresentaram aglomerados visíveis mesmo após homogeneização em moinho de bolas, ao passo que a suspensão 60 % em massa mostrou-se completamente homogênea e respondeu bem ao ensaio de defloculação.

Provavelmente, o bom comportamento de viscosidade da suspensão 60 % em massa com a dição de AH se deve ao fato de estas moléculas terem formado uma monocamada ao redor da partícula de alumina, pois de acordo com Davies e Binner [80], a adsorção completa e formação de monocamada é condição para a máxima dispersão. Esta monocamada pode estar incompleta nas suspensões 65 e 70 % em massa e portanto não é capaz de reverter a formação dos aglomerados. Além disso, há a possibilidade de estar ocorrendo a formação de pontes na suspensão a 70 % em massa, já que esta foi pré-defloculada, devido à baixa quantidade de polieletrólito nesta suspensão [55]. Como destacado por Tsetsekou et al [73], para alta concentração de sólidos a viscosidade da barbotina depende da concentração de defloculante.

Estes dados são resultados de um estudo a fim de encontrar a concentração ideal de pó para a aplicação do AH como defloculante. A concentração de sólidos de 60 % foi considerada adequada para os demais estudos de defloculação e estudo da

reologia, uma vez que não exige que uma pré-defloculação da barbotina seja realizada, assim, os ensaios podem ser realizados diretamente após a preparação da barbotina, considerando-se também as limitações do viscosímetro. Desta forma, os demais resultados apresentados ao longo deste trabalho referem-se à suspensão de alumina contendo 60 % de sólidos.

### 5.3.4 Curvas de defloculação

Com o objetivo de testar a funcionalidade da solução de AH como defloculante, foram feitas as curvas de defloculação em uma suspensão com 60 % de sólidos em massa. A curva de defloculação é apresentada na Figura 24.

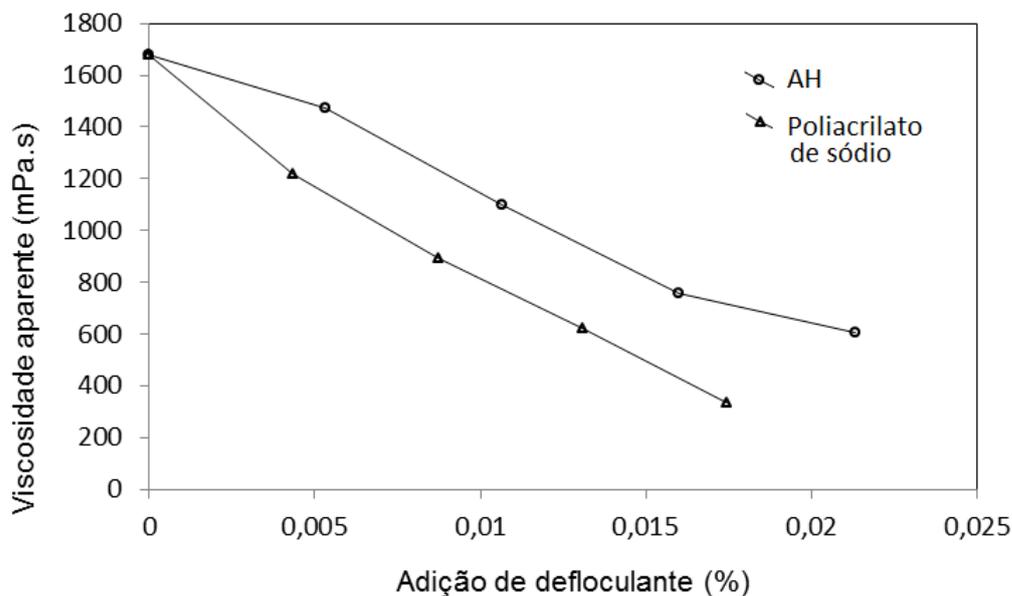


Figura 24. Viscosidade aparente da suspensão de alumina (60 % em massa, pH 11) em função da adição de AH ou poliacrilato de sódio (soluções 3 g/L). Taxa de cisalhamento constante de  $13,2 \text{ s}^{-1}$ .

A adição de pequenas quantidades de AH promoveu uma significativa redução na viscosidade aparente da suspensão, de  $\sim 1700 \text{ mPa.s}$  até  $\sim 700 \text{ mPa.s}$ , como pode ser visto na Figura 24. A quantidade ótima de AH foi de  $\sim 0,016 \%$  em massa, relativo à massa seca de alumina considerando que uma suspensão nunca é defloculada no mínimo da curva de viscosidade, mas um pouco acima, permitindo assim correções de viscosidade no caso de instabilidade da barbotina [67]. Mesmo em condições altamente

alcalinas, não foi verificada a formação de pontes poliméricas, como seria esperado para polieletrólitos de alto peso molecular [75].

O AH como defloculante é adicionado na suspensão cerâmica na forma de solução, dissolvido em NaOH 0,005M. Contudo, o efeito de redução de viscosidade se deve à atuação da molécula húmica e não à diluição da suspensão pela solução NaOH 0,005M. Este fato foi comprovado em um teste preliminar que mostrou que, quando adicionado o mesmo volume de solução NaOH 0,005M pura ou NaOH com AH em uma suspensão com 60 % de sólidos em pH 11, a presença de AH na solução reduziu em mais de 50 % a viscosidade da suspensão, em comparação com a viscosidade da solução NaOH pura (Tabela 6).

De acordo com os resultados obtidos, são necessárias pequenas quantidades de solução de AH para deflocular grandes volumes de suspensão de alumina, resultando em bom rendimento de dispersante. Como já citado, para cada quilograma de carvão Candiota utilizado como matéria-prima em base seca e isenta de cinzas, é extraído AH suficiente para gerar em torno de 4 litros de solução defloculante (3 gramas de AH em 1 L de solução NaOH 0,005M). Nesta quantidade, e de acordo com a concentração encontrada como ideal, o AH poderia atuar como dispersante para aproximadamente 70 L de suspensão de alumina a 60 % em massa em pH 11 (ou 125 kg de suspensão). Para ter uma ideia de preço, podemos analisar a tabela 4, na qual cada grama de AH possuiria um custo de extração de R\$ 6,92. Portanto, o gasto estimado em AH para deflocular 125 kg de suspensão seria de aproximadamente R\$ 83,00. Este fato é interessante principalmente sob o aspecto da alta produção cerâmica no Brasil: a indústria cerâmica para revestimento produziu 792 milhões de m<sup>2</sup> para uma capacidade instalada de 1048 milhões de m<sup>2</sup>, segundo dados de 2016 [106].

A fim de comparar os resultados com um defloculante comercial, foi realizada uma curva de defloculação com poliacrilato de sódio na mesma concentração que com o AH (3 g/L) (Figura 24). Os valores de viscosidade aparente obtidos com poliacrilato foram inferiores aos encontrados utilizando AH como defloculante. O poliacrilato de sódio apresenta uma grande densidade de carga superficial, a saber, um grupo carboxílico por unidade de repetição na estrutura molecular. Este fato deve aumentar consideravelmente o mecanismo eletrostático de defloculação aumentando a repulsão entre as partículas. Sabe-se que quanto maior a quantidade de grupos funcionais na estrutura, melhor a atuação na repulsão eletrostática [64].

Em pH's inferiores, a blindagem das cargas negativas no polieletrólito resulta em crescente envelhecimento da cadeia criando microdomínios hidrofóbicos [98] nos quais o polieletrólito poderia ter um comportamento mais semelhante ao esperado para a molécula de AH. De fato, dados preliminares (não mostrados) utilizando uma concentração de poliacrilato de sódio próxima ao ótimo de defloculação com AH (0,016 %), a viscosidade foi ~250 mPa.s maior no pH intrínseco da suspensão quando comparado com a mesma suspensão em pH 11 (o pH intrínseco é aquele que a suspensão apresenta após adicionar todos os materiais, sem realizar novo ajuste de pH, e que neste caso é o pH 9,5). Além disso o poliacrilato apresenta apenas grupos carboxílicos como grupos ativos e seu pKa em torno de 2,5 a 5 [93] resulta que quanto mais alcalina a solução, a desprotonação atinge 100 %, ou seja, alcança sua taxa de equivalência. Por outro lado, devido à complexidade e estrutura não totalmente esclarecida do AH, sua ação de polieletrólito se deve a uma atuação mais equilibrada entre os grupos funcionais da superfície (mecanismo eletrostático) e impedimento físico devido ao tamanho da cadeia polimérica (mecanismo estérico) e das frações aromáticas presentes na estrutura.

Portanto, em pH 11 o melhor desempenho do poliacrilato em relação ao AH na redução da viscosidade é esperado, estando os dois na mesma concentração. Cabe salientar que o objetivo deste trabalho foi extrair e utilizar o AH como dispersante de suspensão de alumina, oferecendo uma nova possibilidade de dispersante frente aos já utilizados.

Os resultados encontrados com o AH foram promissores pois significam que ele pode ser utilizado em suspensão de alumina com grande redução de viscosidade permitindo o preparo de barbotinas com características desejadas para colagem – grande concentração de sólidos e alta fluidez. A baixa viscosidade significa que a barbotina escorre bem pelo molde, ao passo que a alta concentração de sólidos é indicada para diminuir a retração da peça formada evitando assim defeitos de colagem [72].

### **5.3.5 Reologia da suspensão defloculada**

Nos testes reológicos, foi utilizada uma suspensão de alumina contendo 60 % em massa de sólidos, em pH 11, utilizando AH como agente defloculante na concentração de 0,016 % considerando o teor de alumina (massa seca). A densidade

medida da suspensão otimizada quanto ao pH e à adição de AH como defloculante, após homogeneização em moinho de bolas, foi de  $1,77 \text{ g/cm}^3$ . Os testes reológicos foram realizados de modo similar para todas as amostras, de maneira a impor a mesma história de cisalhamento para as suspensões. A Figura 25 mostra as curvas de fluxo da suspensão com e sem AH.

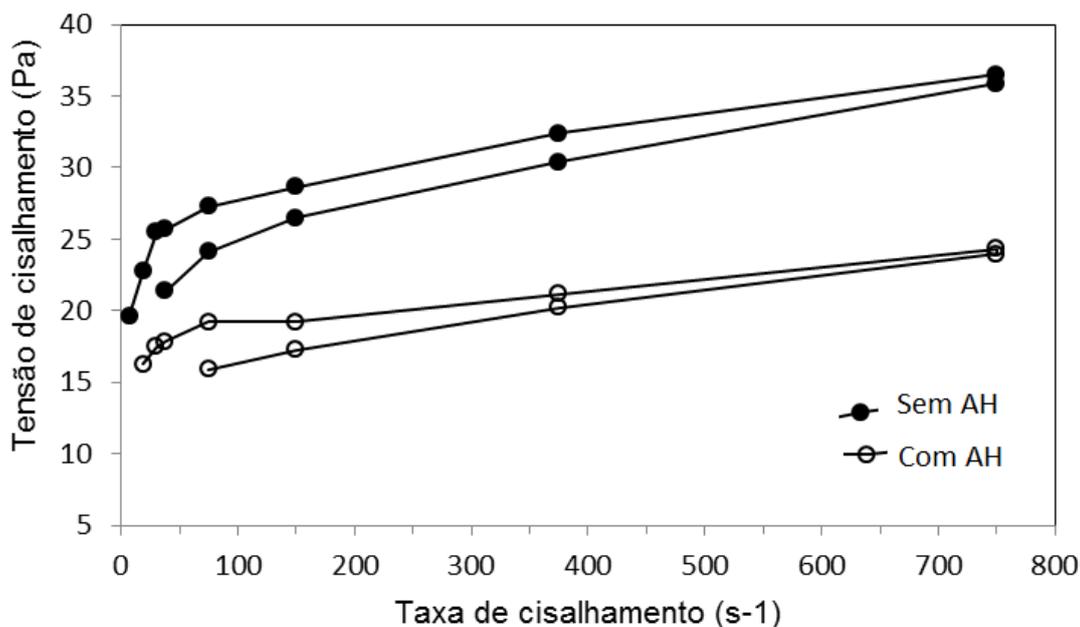


Figura 25. Curvas de fluxo. Suspensão 60 % em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e de AH-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com 0,016 % em massa de AH. pH 11. Viscosímetro Brookfield.

À medida em que se aumenta a taxa de cisalhamento (aumento do torque do viscosímetro), a tensão de cisalhamento é aumentada. Esse aumento é mais pronunciado para o intervalo de baixas velocidades de cisalhamento ( $< 100 \text{ s}^{-1}$ ).

Após alcançar a taxa máxima, o torque do viscosímetro é desacelerado, sendo registradas tensões de cisalhamento sempre inferiores, resultado do cisalhamento ao qual a barbotina foi submetida anteriormente. O comportamento tixotrópico é verificado através da histerese nas curvas de fluxo, que caracteriza uma dependência do tempo nas amostras. Este fato sugere a formação de uma estrutura ordenada no repouso, a qual é progressivamente rompida com o aumento da velocidade de cisalhamento, por fatores como orientação das partículas, estiramento do polímero e desaglomeração [62]. Ao reduzir a taxa de cisalhamento, grande parte da estrutura em gel já se encontra rompida, embora boa parte esteja sendo refeita, e a água que estava aprisionada nos retículos é

liberada para fluir, e a viscosidade aparente da suspensão é sempre menor que a medida durante a aceleração do viscosímetro.

A utilização de AH como defloculante na suspensão de alumina promoveu a redução da tensão de cisalhamento com relação à suspensão de alumina pura, resultando em menor resistência ao fluxo. Em altas taxas, a tensão de cisalhamento da suspensão contendo AH foi aproximadamente 15 Pa inferior.

Pode-se observar que ocorreu histerese em ambas as curvas, mas esta foi inferior para a suspensão com AH (Figura 25). Essa característica pode ser atribuída às forças de floculação fracas entre as partículas de óxido e as moléculas de AH, que são facilmente rompidas pela aplicação de cisalhamento. Pelo mesmo motivo foi verificada uma tensão de escoamento menor na suspensão defloculada, devido à interação entre o AH e a alumina.

A quebra de aglomerados fracos com o aumento da taxa de cisalhamento resulta numa queda de viscosidade aparente como mostrado na curva de viscosidade (Figura 26). A queda na viscosidade por cisalhamento representa o comportamento pseudoplástico da suspensão de AH, como mostrado também nas curvas de fluxo.

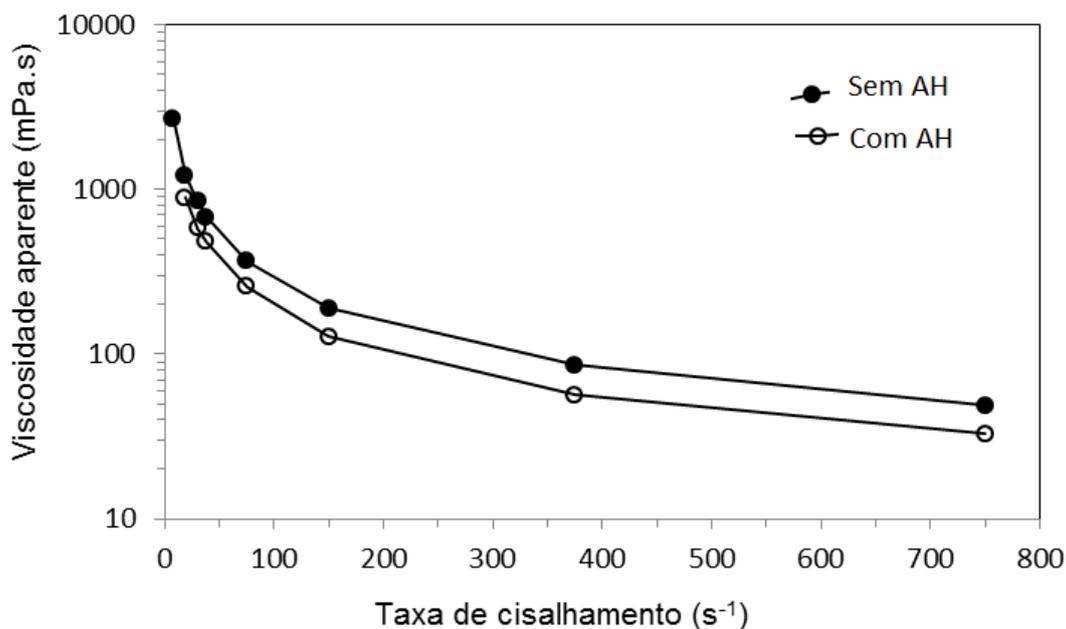


Figura 26. Curvas de viscosidade (em escala log). Suspensão 60 % em massa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e de AH- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com 0,016 % em massa de AH. pH 11. Viscosímetro Brookfield.

O comportamento da suspensão defloculada com AH mostrou propriedades desejadas para o processo de colagem de barbotina (Figura 26). A viscosidade aparente reduziu de  $\sim 1000$  mPa.s para  $\sim 200$  mPa.s em baixas taxas de cisalhamento ( $<100$  s<sup>-1</sup>). Subseqüentemente, atingiu  $\sim 30$  mPa.s em taxas de cisalhamento elevadas. Baixa viscosidade a altas taxas de cisalhamento é necessária para a etapa de bombeamento durante o processamento cerâmico, enquanto que a baixa tixotropia a baixas taxas e comportamento pseudoplástico são importantes para evitar a rápida sedimentação das partículas na suspensão, beneficiando assim o processo de colagem [53, 62].

Outro ponto positivo nos testes reológicos foi a ausência da inversão do comportamento reológico de pseudoplástico para dilatante na suspensão defloculada em toda a faixa de velocidade estudada, o que confirma o potencial defloculante do AH, já que suspensões dilatantes podem gerar danos aos equipamentos na indústria [54, 55]. A dilatância ocorre geralmente em altas taxas de cisalhamento e está ligada à orientação das partículas, que favorece a formação de aglomerados, além da interpenetração das linhas de fluxo gerando um estado turbulento [54]. A Figura 26 representa a curva de viscosidade em taxa de cisalhamento máxima de  $750$  s<sup>-1</sup>, na qual não se verificou dilatância.

A Figura 27 mostra a curva de fluxo e de viscosidade da suspensão defloculada realizada em um reômetro operando no regime de taxa controlada (CR – Controlled rate). Até a taxa máxima testada de  $1000$  s<sup>-1</sup> também não foi verificada a dilatância, o que é positivo considerando que a etapa de bombeamento opera nesta taxa [62]. Esta curva também confirma o comportamento da suspensão defloculada realizado em viscosímetro.

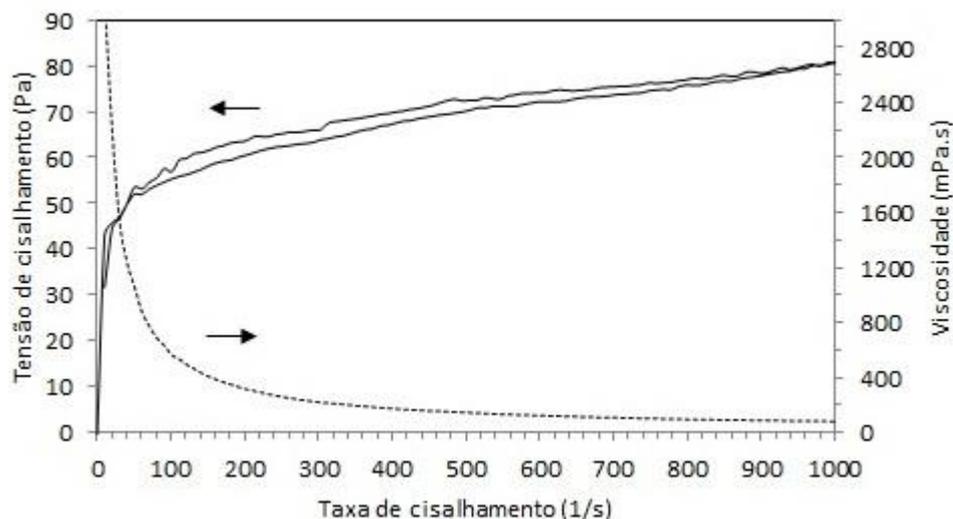


Figura 27. Curva de fluxo e de viscosidade em reômetro em modo CR. Suspensão 60 % em massa, 0,016 % AH, pH 11. Reômetro Haake.

Na indústria cerâmica, muitas vezes a barbotina não é imediatamente utilizada. Portanto, é essencial que a barbotina seja capaz de manter suas características reológicas e estabilidade da suspensão coloidal. Isto é conseguido através da quantidade ótima de dispersante, que gera uma barbotina bem dispersa capaz de manter sua estabilidade por vários dias [53].

A variação de viscosidade aparente com o tempo de agitação foi monitorada em baixa taxa de cisalhamento para uma suspensão que permaneceu em repouso por 48 horas, condição usual na indústria cerâmica. A Figura 28 mostra o comportamento reológico da suspensão após repouso de 48 horas em agitação durante 30 minutos.

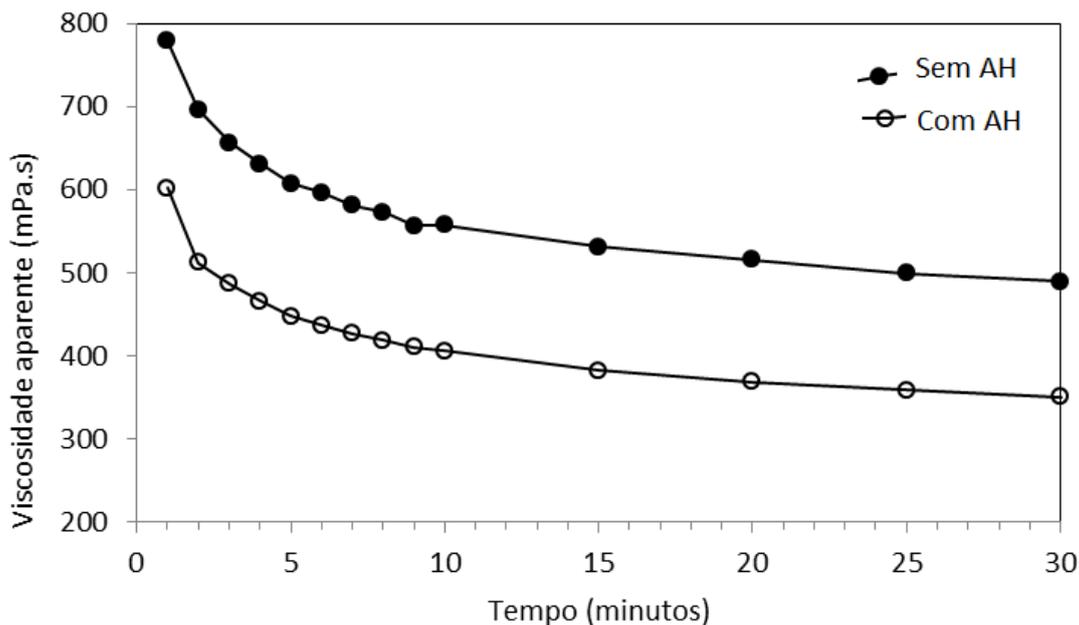


Figura 28. Variação da viscosidade aparente em função do tempo de agitação. Suspensão 60 % em massa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , e de AH -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com 0,016 % em massa de HA. Suspensão após 48 horas de repouso. Viscosímetro Brookfield.

As barbotinas com e sem AH, apresentaram comportamento semelhante com o tempo de ensaio mostrando que em princípio ambas poderiam ser utilizadas para colagem de barbotina. Contudo, a suspensão defloculada com AH alcançou uma viscosidade cerca de 200 mPa.s inferior em toda a curva quando comparado com a suspensão de alumina pura. Além disso, considerando que a suspensão permaneceu em repouso absoluto por 48 horas, foram necessários menos de 10 minutos de agitação para o valor de viscosidade diminuir de ~600 mPa.s para ~400 mPa.s na suspensão defloculada. Após este tempo a viscosidade aparente se manteve praticamente constante, indicando que uma estrutura inicial foi rompida e o sistema permaneceu próximo ao equilíbrio. A leve tixotropia e comportamento pseudoplástico da suspensão defloculada evitaram a sedimentação da suspensão, mantendo-a estabilizada e com características reológicas que permitem o processamento por colagem. Na produção cerâmica, é desejável uma ligeira tixotropia e tensão de escoamento como mostrado aqui, uma vez que estas evitam a rápida formação do corpo a verde durante o processo de colagem [73].

A estabilização da suspensão defloculada também foi verificada no comportamento reológico em até duas semanas de repouso absoluto para suspensões com a mesma história de cisalhamento (Figura 29).

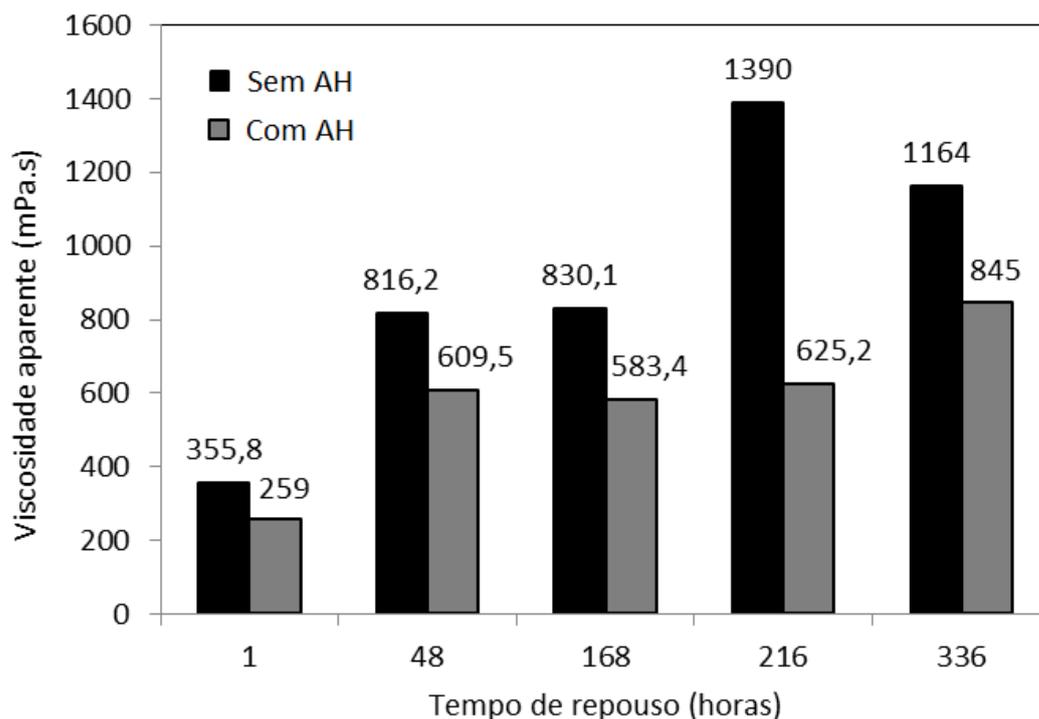


Figura 29. Viscosidade aparente em função do tempo de repouso para suspensão de alumina com e sem AH. Viscosímetro Brookfield.

Percebe-se um aumento gradual de viscosidade aparente com o tempo de repouso para ambas as suspensões. Contudo, mesmo após 216 horas de repouso, a viscosidade aparente final da suspensão defloculada foi inferior ao valor medido para a suspensão de alumina pura após 48 de repouso. A barbotina defloculada possui capacidade para utilização mesmo após 336 horas (2 semanas) de repouso mediante agitação leve. Este fato mostra que a suspensão com 0,016 % de AH está bem dispersa e estável, conforme esperado pelo potencial zeta e pelo estudo da reologia.

### 5.3.6 Teste de sedimentação

Os testes de sedimentação apresentados na Figura 30 foram realizados em suspensões de AH com a quantidade ótima de dispersante em pH 11 e pH 3,5, nos dois extremos da curva de potencial zeta (Figura 23). A figura mostra o perfil de sedimentação gravitacional da suspensão após uma semana de repouso absoluto.

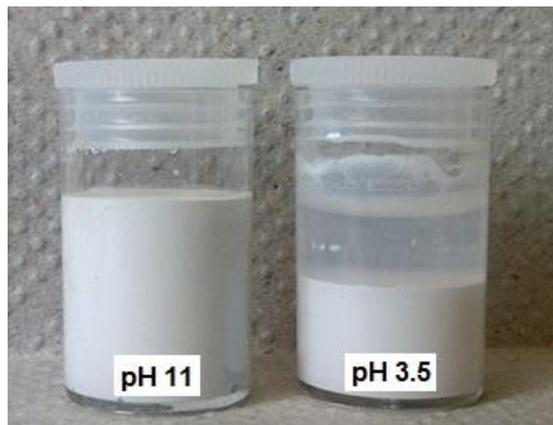


Figura 30. Teste de sedimentação da suspensão de alumina defloculada com AH em meio alcalino (esquerda) e ácido (direita). Uma semana de repouso absoluto.

Em pH 11 a suspensão permaneceu estável sem sedimentar mesmo após uma semana de repouso absoluto. Outros testes mostraram que mesmo após duas semanas esse comportamento permanecia (dados não mostrados). Por outro lado, a suspensão com AH em pH 3,5 apresentou rápida sedimentação (a partir de 3 horas de repouso), que após uma semana de repouso resultou em um sobrenadante límpido. Este fato mostra que o pH é essencial para obter uma suspensão de alumina estável, uma vez que é decisivo para a interação entre os polieletrólitos e a superfície do óxido, juntamente com outros fatores [55, 103].

A presença de tixotropia na suspensão contribuiu para a grande resistência à sedimentação desta em meio alcalino. A tixotropia mantém uma leve floculação na suspensão, facilmente removida pela agitação, mantendo-a em um estado de mínimo secundário na curva de energia potencial [53, 60].

A estabilidade da suspensão em pH 11 em longos períodos de repouso absoluto corrobora os resultados reológicos encontrados, e indica a eficiência do AH como defloculante nas condições estudadas. Devido à natureza polieletrólítica e às características superficiais apresentadas pela molécula húmica, acredita-se que esta atue similarmente aos polieletrólitos comerciais, com algumas modificações devido à sua estrutura e composição. Mais especificamente, o AH deve atuar na suspensão de alumina pelo mecanismo eletroestérico.

Em pH 11, a adsorção específica e as interações características de meio ácido são reduzidas, e ambos, alumina e AH apresentam grande densidade de carga superficial negativa. Esta carga resulta em repulsão entre as cadeias carbônicas promovendo o afastamento entre elas, que por sua vez resultam em uma conformação estendida na

molécula húmica. Em pH 11 o potencial zeta da suspensão AH- $\text{Al}_2\text{O}_3$  não teve aumento expressivo em comparação com a alumina pura, o que reforça a atuação do impedimento estérico conjuntamente com o eletrostático para dispersar a suspensão e mantê-la estável.

A eficiência do mecanismo eletrostérico em uma suspensão de alumina com polieletrólitos foi postulada por Tari et al. [72]. Segundo os autores, a redução da distância média entre as partículas em suspensão atua até que as forças estéricas se tornem ativas e evite o contato entre elas, mantendo o sistema no mínimo secundário de energia e proporcionando uma barreira física estável à coagulação. Na ausência do defloculante predominam as forças de atração entre as partículas de óxido favorecendo a aglomeração e ao aumento da viscosidade aparente.

O AH possui uma estrutura que ainda não foi completamente esclarecida devido à sua heterogeneidade e polidispersão. Contudo, a origem lignocelulósica do AH derivado de carvão mineral pode ser interessante na comparação da atuação estérica com outros dispersantes. Por exemplo, Sumita et al. [95] estudaram a reologia de uma suspensão de alumina com diversos dispersantes, nas quais a atuação de ácidos aromáticos e seus derivados na defloculação se mostrou mais eficiente do que utilizando poliácridatos comerciais. Fica claro, portanto, um efeito benéfico devido à presença de anéis aromáticos na estrutura.

Similarmente, a eficiência do AH na defloculação e manutenção da estabilidade da suspensão pode ser resultado conjunto da atuação de grandes porções aromáticas na estrutura, com as frações alifáticas e a presença de grupos funcionais ionizáveis. De acordo com Melo et al. [30], as porções hidrofílicas na molécula húmica encontram-se em contato com o meio aquoso ao passo que as frações hidrofóbicas tendem a ficar no interior da estrutura. Desta forma, na interação do AH com partículas de alumina tais frações hidrofóbicas seriam atraídas para a superfície do óxido a fim de reduzir sua energia superficial. Essas frações forneceriam um maior distanciamento entre partículas, pois, ancoradas a elas, as frações carregadas na molécula húmica e projetadas para a solução atuariam em conjunto no impedimento eletrostérico à aproximação.

O efeito estérico do AH pode ser um diferencial nesta molécula para a promoção da estabilização da suspensão de alumina. Este fato é corroborado pelos resultados de Tsetsekou et al. [73], no qual foi necessária uma quantidade menor de

dispersante APMA (ácido polimaléico) do que de APA (ácido poliacrílico) para a completa estabilização (quantidade ótima de dispersante) de uma suspensão contendo 80 % de sólidos. Isso foi resultado direto da estrutura do polieletrólito, e maior tamanho da molécula de APMA em relação à de APA (para lembrar, o APMA possui um grupamento metila na sua estrutura, que não está presente na estrutura do APA). Uma vez que a quantidade de sólidos foi muito alta e a interação das duplas camadas ocorreu reduzindo a estabilização eletrostática, o efeito estérico devido à maior estrutura química foi o diferencial na estabilização.

Contrariamente à suspensão em pH 11, a barbotina ácida (pH 3,5) começou a sedimentar rapidamente, deixando para trás um sobrenadante límpido, mostrando que o pH ácido não é adequado para a defloculação nas condições estudadas, pois é nítida a separação/segregação dos componentes da barbotina.

A segregação é resultado da adição de eletrólito em excesso (íons  $H^+$ ). Os íons  $H^+$  têm maior afinidade com os grupos superficiais que os íons  $Na^+$  e são preferencialmente adsorvidos, resultando em alto grau de protonação das cargas superficiais na superfície da alumina e do AH, até que seu excesso em suspensão promova a repulsão eletrostática. Isso é comprovado pelo potencial zeta  $> +20$  mV para a suspensão AH- $Al_2O_3$ , mostrado na Figura 23. Contudo, durante o repouso, ocorrem modificações na suspensão que alteram a reologia e a estabilidade desta.

Durante a acidificação, a molécula húmica sofre protonação de seus grupos fenólicos e em seguida dos carboxílicos. Ao mesmo tempo, a mudança de conformação estendida para enovelada até que as moléculas precipitem em pH 3,5 já foi mostrada, resultando em potencial zeta zero e baixa turbidez (Figura 18, Figura 19). A adsorção de alta afinidade do AH com os sítios positivos na alumina ocorre, ao mesmo tempo em que as moléculas sofrem protonação e mudam de conformação se comportando cada vez mais como um polímero neutro. Isso diminui a quantidade de superfície recoberta pelo polieletrólito, o que é a força motriz para a aglomeração mesmo que o potencial zeta seja suficientemente elevado [81].

Outras interações que são favorecidas em meio ácido são reações de complexação de íons metálicos como o  $Al^{3+}$  com o AH [91], além da formação ligações de hidrogênio. Estes fatores agindo concomitantemente ou não favorecem a formação de uma estrutura organizada e densa com aglomerados fortes o suficiente para promoverem a sedimentação durante o repouso, deixando para trás um sobrenadante

límpido, significando alto grau de interação entre as partículas e compressão da dupla camada elétrica. Uma suspensão instável tende a sedimentar rapidamente devido à floculação e coagulação reduzindo o volume de dispersão [56]. De acordo com Tsetsekou [73], o dispersante apropriado fornece baixa viscosidade e garante que as partículas não sedimentem em um curto período de tempo.

### **5.3.7 Colagem de peça de alumina**

Uma barbotina estável e com boa distribuição de tamanho de partículas é desejada para que a deposição tenha um empacotamento adequado de partículas e a microestrutura da peça a verde seja homogênea. Com base no estudo reológico realizado, obteve-se uma suspensão coloidal estável de alumina defloculada com AH. Tal suspensão mostrou baixa tixotropia e comportamento pseudoplástico, boa resposta à aplicação de cisalhamento com a agitação em baixas velocidades, ausência de dilatância mesmo até  $1000 \text{ s}^{-1}$ , estabilidade com o tempo de repouso, e obtenção de viscosidades adequadas para o processamento por colagem de barbotina em molde de gesso. A fim de comprovar esta estabilidade e sua aplicabilidade na produção cerâmica, foi realizada a colagem de peça da suspensão obtida, conforme as etapas mostradas na Figura 31.

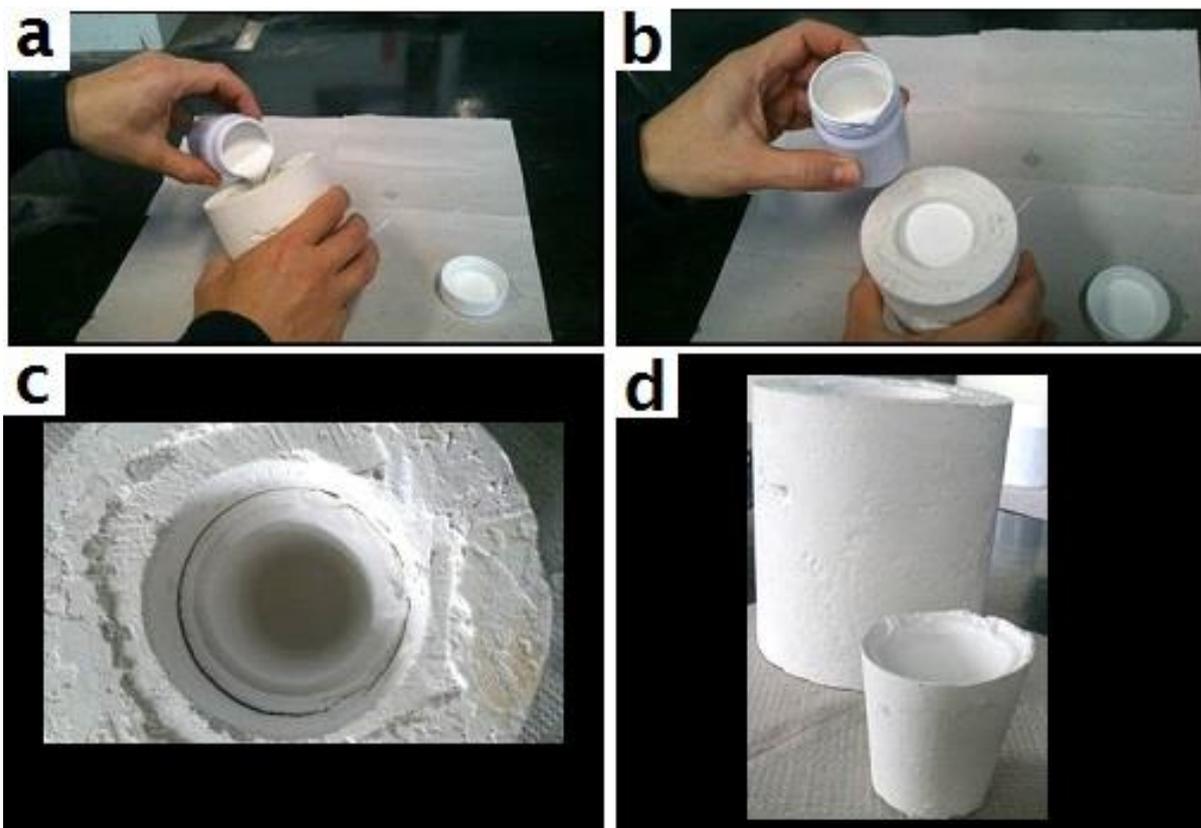


Figura 31. Processo de colagem e obtenção de corpo a verde de alumina. Colagem em molde de gesso (a), tempo de formação de parede (b), tempo de secagem em temperatura ambiente e retração no molde (c) e remoção do corpo a verde do molde (d).

A fluidez da barbotina foi adequada para ser vertida no molde de gesso. A formação de parede foi relativamente rápida: testou-se 4 e 5 minutos, e visualmente o tempo de 5 minutos forneceu uma parede mais grosseira, então o tempo de 4 minutos foi arbitrariamente escolhido como ideal, considerando uma posterior retração linear. Neste caso, pode ter ocorrido o efeito de alta sucção pelo molde, já que estes eram novos, reduzindo o tempo de colagem.

Após a suspensão ser vertida para fora do molde, em poucos minutos iniciou uma retração da peça dentro do molde. Por fim, a peça foi removida após secagem em bancada por 24 horas.

Inicialmente, foi feita uma secagem da peça em estufa a  $\sim 105$  °C, e após queima a peça apresentou trincas. As trincas podem ter sido resultado de uma secagem rápida em estufa, mas também pode ter sofrido efeito da falta de acabamento nas bordas. A peça queimada e com fratura pode ser vista na Figura 32.

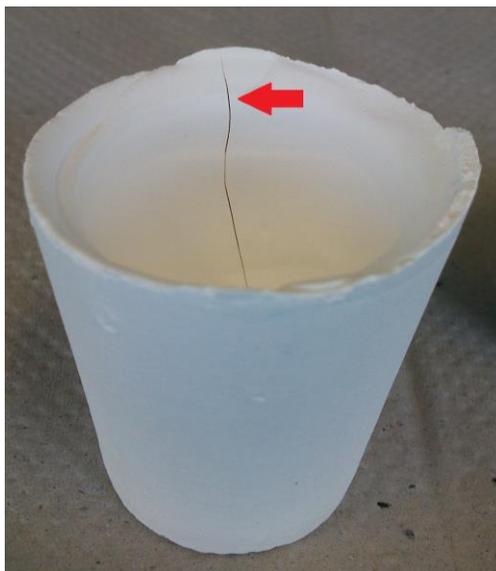


Figura 32. Peça de alumina após queima a 1100 °C, com destaque para a fratura após queima. Secagem em estufa a ~105 °C/24h.

Com base neste resultado tornou-se necessário realizar uma secagem mais controlada para uma remoção mais lenta dos voláteis de dentro do corpo a verde. Após secagem a ~60 °C e acabamento nas bordas, a peça foi submetida à queima a 1100 °C e após, à sinterização a 1600 °C (Figura 33). Como pode ser visto, em nenhuma destas etapas ocorreram trincas, portanto a peça colada foi livre de defeitos visíveis. A secagem a ~60 °C provavelmente ocorreu de forma uniforme, com a liberação da molécula húmica durante a queima, diminuindo a presença de voláteis e presença de grandes poros, o que propicia também um aumento da resistência da peça. O acabamento superficial também pode ter colaborado para uma secagem mais uniforme na peça.

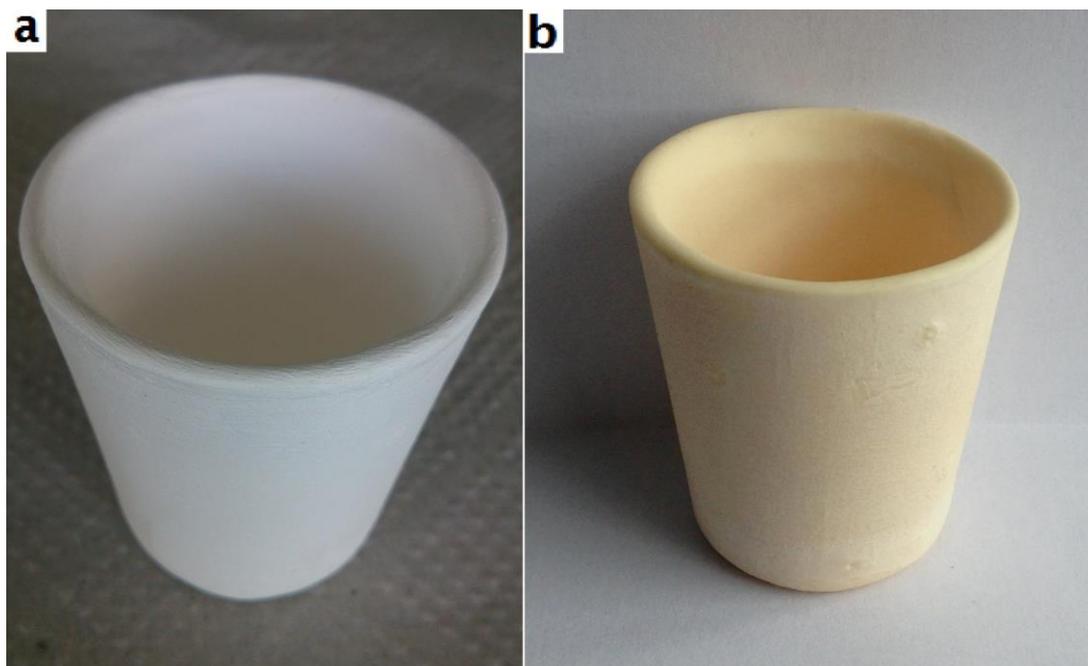


Figura 33. Peça submetida à queima (a) e após sinterização (b). Secagem em estufa a 60 °C.

#### Propriedades da peça colada

A Tabela 7 apresenta as propriedades medidas para a peça formada por colagem e após sinterização.

Tabela 7 - Propriedades da peça colada

	Perda de massa (%)
Secagem em estufa a 60 °C	22
Queimado a 1100 °C	0,5
Sinterizado a 1600 °C	0,25
Total	22,75
<b>Propriedades da peça sinterizada</b>	
Absorção de água (%)	0,27
Porosidade aparente (%)	1,05
Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	3,85
Espessura de parede* (mm)	~3,5
Retração linear (%)	~18

\* tempo de formação de parede de 4 minutos.

A grande perda de massa inicial na secagem em estufa a  $\sim 60$  °C de  $\sim 22$  % é referente à evaporação da água presente na peça, que não foi totalmente removida através do molde. A perda de massa durante a queima reflete a perda de componentes voláteis e decomposição da molécula húmica, de acordo com sua pequena quantidade na formulação. Já a pequena perda durante a sinterização pode ser resultado da umidade superficial adsorvida na peça queimada.

A perda de massa durante a secagem e a queima resulta em porosidade que pode ser vista no MEV (Figura 34 a, b). Estes poros são reduzidos durante a sinterização, período em que os grãos coalescem para formar grãos maiores (Figura 34c). Considerando o tamanho de partícula da alumina fornecida e a distribuição granulométrica com grande quantidade de finos (Figura 14 a) pode-se observar um expressivo aumento de tamanho de grão durante a sinterização.

No MEV pode-se observar que grãos pequenos na queima ( $< 0,5$   $\mu\text{m}$ ) dão lugar a grãos  $> 1$   $\mu\text{m}$ , considerando o formato irregular destes, podendo chegar a  $> 2$   $\mu\text{m}$ . Tamanho de grãos similar foi encontrado por Mohanty et al. [79].

A presença de poros de formato arredondado inter e intragranulares após sinterização são resultado da liberação de gases durante a queima e que ficaram retidos na estrutura [97]. A baixa quantidade de poros e distribuição homogênea destes indica que a dispersão e empacotamento foram adequadas e que a secagem, queima e sinterização foram eficientes, como mostrado por micrografia, apresentada na Figura 35. O crescimento homogêneo de grão e a baixa porosidade para suspensões altamente concentradas de sólidos resultam em grande resistência mecânica [79].

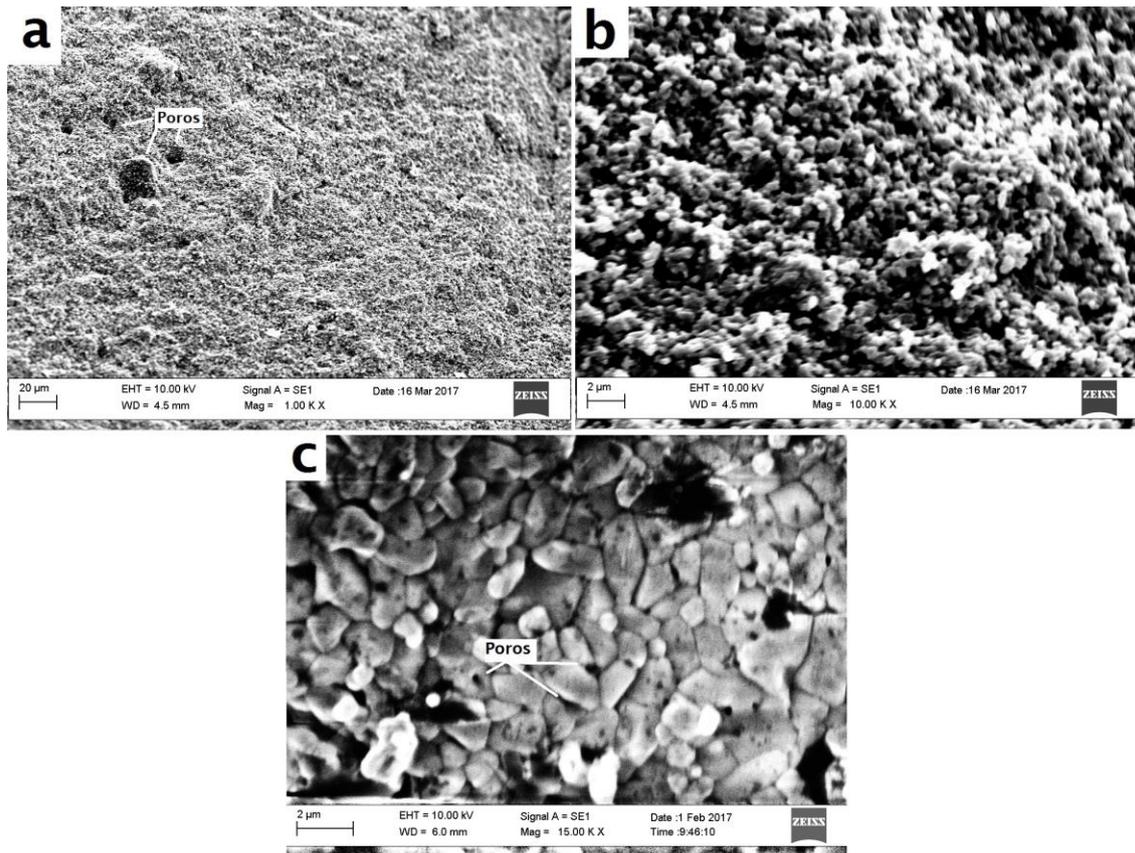


Figura 34. MEV da superfície da peça queimada (a, b) e sinterizada (c).

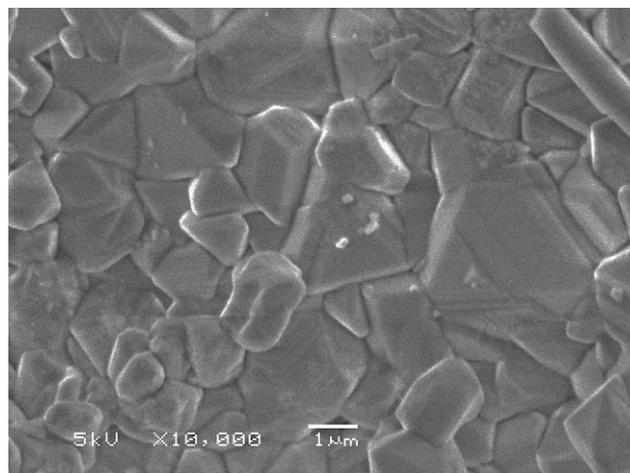


Figura 35. MEV da superfície mostrando a densificação na sinterização.

Após a sinterização, a densificação obtida para o cadinho foi de  $3,85 \text{ g/cm}^3$ , 98,7 % do valor teórico da alumina (Tabela 7). Geralmente, a maior concentração de sólidos na suspensão aumenta a densidade do corpo a verde e sinterizado, diminuindo a retração linear durante a queima e produzindo espécies com melhores propriedades

mecânicas [73]. Alguns autores mostraram densidades próximas ou inferiores para suspensões mais concentradas do que a realizada neste trabalho [50, 73], indicando que a viscosidade da suspensão e distribuição de tamanho de partículas foi eficiente para um bom empacotamento de partículas. A retração linear obtida foi de ~18 %, valor próximo ao encontrado na literatura para o mesmo material [79].

Estes valores confirmam a boa estabilização alcançada na suspensão de alumina defloculada com AH, com alta densidade, baixa absorção de água e baixa porosidade aparente. Uma suspensão bem defloculada produz corpos a verde e sinterizados com alta densidade [94].

## 6 CONCLUSÕES

Como resultado deste trabalho, foram inferidas as seguintes conclusões:

O AH foi extraído do carvão Candiota, mostrando a aplicabilidade do uso deste na carboquímica e promovendo o uso do carvão nacional para este fim a partir de metodologia simples e empregando infraestrutura básica de laboratório.

A análise elementar mostrou a predominância de carbono na estrutura húmica, seguido de oxigênio, cujas razões atômicas provam o caráter aromático da estrutura. As análises de FTIR revelaram a presença de frações aromáticas assim como alifáticas, e picos relativos aos grupos funcionais oxigenados, carboxílicos e fenólicos. Devido a esta estrutura mista e heterogênea, a molécula húmica apresentou diferentes etapas de degradação térmica, em análise em termobalança, nas quais grupos os carboxílicos são desprendidos antes dos fenólicos.

Testes de solubilização do AH em diferentes pHs mostraram que os grupos funcionais presentes na molécula conferem mudanças conformacionais na cadeia polimérica, de acordo com o pH da solução.

A natureza polieletrólítica do AH e suas propriedades superficiais em meio alcalino o tornam capaz de atuar como defloculante de suspensões cerâmicas: o intervalo alcalino (pH 10-11) é ideal devido ao alto potencial zeta e baixa turbidez (alcançada na suspensão), sendo capaz de promover a dispersão de partículas de modo eficiente.

O rendimento de extração de AH foi de 1,2 % em massa (carvão em base seca e isenta de cinzas), o que representa um bom valor de acordo com o esperado para materiais carbonáceos.

O AH atuou de forma eficiente como defloculante, reduzindo a viscosidade de uma suspensão de alumina com 60 % de sólidos em pH 11. Quanto maior foi a adição de AH na suspensão, maior a redução de viscosidade aparente. A adição de AH na suspensão de alumina promoveu a redução de viscosidade em aproximadamente 1000 mPa.s até atingir o ponto ótimo.

A quantidade ideal de AH foi de 0,016 % com relação à massa seca de alumina, para alcançar uma viscosidade de  $\sim 700$  mPa.s, a qual é compatível com a utilização de barbotinas na indústria para processamento por colagem.

Quando comparado com um poliacrilato de sódio, o AH apresentou um comportamento reológico similar, embora com viscosidades levemente superiores. As diferenças encontradas são atribuídas às características funcionais desses defloculantes, com efeito eletrostático predominante no poliacrilato de sódio. Por outro lado, infere-se que o comportamento do AH na defloculação se deva ao mecanismo eletroestérico de defloculação, com grande efeito estérico devido às dimensões e frações aromáticas da molécula.

A partir da suspensão otimizada (0,016 % AH, pH 11, 60 % de sólidos), o estudo reológico mostrou que a barbotina defloculada apresenta leve tixotropia e comportamento pseudoplástico. Estas características são desejáveis às suspensões cerâmicas, e são benéficas para diferentes etapas do processamento cerâmico e importantes para se evitar a sedimentação.

Quando comparada a histerese nas curvas de fluxo com e sem AH, a tixotropia foi inferior para a suspensão contendo AH. A tensão de cisalhamento obtida mediante altas taxas ( $750$  s<sup>-1</sup>), alcançando histerese mínima, foi  $\sim 15$  Pa inferiores na suspensão defloculada (com AH), confirmando a atuação do AH na dispersão da barbotina.

O comportamento pseudoplástico foi verificado pela redução de viscosidade da suspensão defloculada com o aumento do cisalhamento, reduzindo  $\sim 800$  mPa.s até taxa de  $100$  s<sup>-1</sup>, e  $> 950$  mPa.s até taxa de  $750$  s<sup>-1</sup>. Este fato é especialmente importante para a etapa de bombeamento da barbotina, realizado em altas taxas e que exige uma boa fluidez. A dilatância, que poderia ser prejudicial nesta etapa de bombeamento, não foi verificada na suspensão defloculada com AH, como comprovado em reômetro em taxas de até  $1000$  s<sup>-1</sup>.

A chamada estrutura em rede formada entre partículas é rompida facilmente em um curto período de tempo (10 minutos), mediante aplicação de cisalhamento em baixas taxas, como foi mostrado para uma suspensão após 48 horas de repouso. A partir de 10 minutos a viscosidade se manteve constante, atingindo um valor adequado para a colagem.

Após duas semanas de repouso absoluto, a barbotina defloculada apresenta baixa viscosidade mediante agitação leve ( $\sim 600$  mPa.s a  $75$  s<sup>-1</sup>) comprovando a

estabilidade alcançada pela utilização de AH. Da mesma forma, os testes de sedimentação comprovam a estabilidade da suspensão em pH 11 pela adição de AH.

A capacidade do AH na dispersão e estabilização da suspensão foi confirmada através da produção de peças de alumina por colagem de barbotina com ausência de defeitos visíveis. A peça a verde mostrou excelente resistência na desmoldagem e durante a manipulação em bancada, inclusive permitindo um acabamento de borda após a secagem em estufa a  $\sim 60$  °C.

Após queima e sinterização, as peças coladas apresentaram características similares às obtidas na literatura para polieletrólitos sintéticos em comparação aos dados mostrados na literatura, como alta densificação após sinterização (98,7 % do valor teórico), e desenvolvimento de microestrutura homogênea com relação ao tamanho de grãos e baixa porosidade. Isto foi reflexo direto das características reológicas adequadas da barbotina para o bom empacotamento de partículas na colagem.

Para cada quilograma de carvão em base seca e isenta de cinzas, são extraídos AH suficientes para agir como defloculante de mais de 70 litros de suspensão de alumina a 60 % de sólidos em pH 11 (considerando uma solução de AH 3 g/L em NaOH 0,005M). A utilização do AH como único defloculante em suspensão de alumina para processamento por colagem foi mostrado pela primeira vez neste trabalho. O AH é, portanto, uma alternativa potencial aos defloculantes comerciais e tradicionais utilizados na indústria cerâmica.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando tratar-se de um trabalho inovador, diversas são as oportunidades de estudo futuras relacionadas à utilização de AH em suspensões cerâmicas. Entre elas citam-se algumas:

- Aumentar a eficiência de extração do AH pela técnica de oxidação do carvão mineral;
- Testar o AH com alumina em diferentes condições de análise;
- Utilização de diferentes equipamentos de medida reológica;
- Realização de pré-defloculação para obtenção de suspensões mais concentradas;
- Testar a utilização conjunta de AH com polieletrólitos comerciais;
- Testar a efetividade do AH em suspensões de argila e outros pós cerâmicos;
- Modificar o processo de extração do AH e relacionar as possíveis mudanças superficiais com a colagem.

## REFERÊNCIAS

- [1] STEVENSON, F. J. *Humus Chemistry: Genesis, composition, reactions*. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 496 p.
- [2] IHSS – International Humic Substances Society. Disponível em: <<http://www.humicsubstances.org/whatarehs.html>>. Acesso em: 03 dez 13.
- [3] SANTOS, Gabriel de Araújo; Camargo, Flávio A. de O. (editores). *Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais*. 1 ed. Porto Alegre: Genesis, 1999. 580 p.: il. CAPÍTULOS.
- [4] CLASEN, Henrique A. C.; Lessa, Ruthnéia T.; Kaemmerer, Michel; Koetz, Paulo R. Ácidos Húmicos e Fúlvicos do carvão da jazida de Candiota. *Revista Brasileira de Agrociência*. v 4 (1): Jan-Abril 1998. p. 35-40.
- [5] SWIFT, Roger S. Organic Matter Characterization. Chapter 35. In: *Methods of soil analysis*. Part 3 – Chemical methods – SSSA, Book Series no. 5. Edited by D. L. Sparks: 1996.
- [6] BUTUZOVA, L.; Krzton, A.; Barazova, O. Structure and properties of humic acids obtained from thermo-oxidized brown coal. *Fuel*. v 77 (6): 1998. p. 581-584.
- [7] GARCIA, Silvia dos S.; Silva, Ricardo M. da; Moro, Daniela B.; Jablonski, André. Effects of oxidation in brazilian coal for humic acid production. *International Meeting of International Humic Substances Society*. IHSS: 2004.
- [8] PEÑA-MÉNDEZ, Eladia M., Havel, Josef, Patočka, Jiří. Humic substances. Compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. *Journal of Applied Biomedicine*. v 3 (1): 2005. p. 13.24.
- [9] FREITAS, Josias C. de; Santana, Genilson P. Mineralogia e caracterização dos ácidos húmicos e fúlvicos de uma toposequência da reserva Adolpho Ducke (Manaus-AM). *Revista Ciência*: 2002. p. 84-91.
- [10] MORENO, R.; Moya, J. S.; Requena, J. Slip casting of zircon by using an organic surfactant. *Ceramics international*, v 17: 1991. p. 37-40.
- [11] PICCOLO, Alessandro. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science*. v 166 (11). November, 2001.
- [12] KUCERÍK, J.; Kovár, J.; Pekar, M. Thermoanalytical investigation of lignite humic acids fractions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v 76: 2004. p. 55-65.
- [13] SMIDT, E.; Tintner, J. Application of differential scanning calorimetry (DSC) to evaluate the quality of compost organic matter. *Thermochimica acta*. v 459: 2007. p. 87-93.
- [14] IBARRA, José V.; Juan, R. Structural changes in humic acids during the coalification process. *Fuel*. v 64: may, 1985. p. 650-656.
- [15] DICK, Deborah P.; Mangrich, Antonio S.; Menezes, Sonia M. C.; Pereira, Betania F. Chemical and spectroscopical characterization of humic acids from two south brazilian coals of different ranks. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. v 13 (2): 2002. p. 177-182.

- [16] LAWSON, G. J.; Stewart, D. Coal Humic Acids. Cap. 23. In: Humic Substances II In search of structure. John Willey & Sons Ltda., 1989.
- [17] POPPI, N. R.; Talamoni, J. Estudo dos ácidos húmico e fúlvico, extraídos de solos, por espectroscopia de infravermelho. *Química Nova*. v 15 (4): 1992.
- [18] TROMPOWSKY, P. M.; Benites, V. de M.; Madari, B. E.; Pimenta, A. S.; Hockaday, W. C.; Hatcher, P. G. Charecterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal. *Organic Chemistry*. v 36: 2005. p. 1480-1489.
- [19] FONG, Sim Siong; Seng, Lau; Chong, Wong Nan; Asing, Janice; Nor, Muhammad Faizal b Md; Pauzan, Amira Satirawaty bt Mohd. Characterization of the coal derived humic acids from Mukah, Sarawak as soil conditioner. *Journal of Brazilian Chemical Society*. v 17 (3): 2006. p. 582-587.
- [20] NOVAK, Jaromír; Kozler, Josef; Janos, Pavel; Cezikova, Jirina; Tokarova, Venceslava; Madronova, Libuse. Humic acids from coals of the North-Bohemian coal Field: I. Preparation and characterisation. *Reactive & Functional Polymers*. V 47: 2001. p. 101-109.
- [21] KURKOVÁ, Monika; Klika, Zdenek; Kliková, Christiana; Havel, Josef. Humic acids from oxidized coals. I. Elemental composition, tritration curves, heavy metals in HA samples, nuclear magnetic resonance spectra of Has and infrared spectroscopy. *Chemosphere*. v 54: 2004. p. 1237-1245.
- [22] TANAKA, Tadao. Functional groups and reactivity of size-fractionated Aldrich humic acid. *Thermochimica Acta*. v 532: 2012. p. 60-64.
- [23] SKHONDE, M. P.; Herod, A. A.; Van Der Walt, T. J.; Tsatsi, W. L.; Mokoena, K. The effect of thermal treatment on the compositional structure of humic acids extracted from South African bituminous coal. *International Journal of Mineral Processing*. v 81: 2006. p. 51-57.
- [24] PRADO, Alexandre G.S.; Torres, Jocilene D.; Martins, Paolla C.; Pertusatti, Jonas; Bolzon, Lucas B.; Faria, Elaine A. Studies on copper(II)- and zinc(II)-mixed ligand complexes of humic acid. *Journal of Hazardous Materials*. v 136 (3): 2006. p. 585-588.
- [25] YOUNG, Katherine D.; Leboeuf, Eugene J. Glass transition behavior in a pet humic acid and aquatic fulvic acid. *Environmental Science & Techlology*. v 34: 2000. p. 4549-4553.
- [26] SÎRBU, Carmen Eugênia; Cioroianu, Traian Mihai; Rotaru, Petre. About the humic acids and thermal behaviour of some humic acids. *Physics AUC*. v 20 (part 1). Romania: 2010. p. 120-126.
- [27] TERASHIMA, Motoki; Fukushima, Masami; Tanaka; Shunitz. Influence of pH on the surface activity of humic acid: micelle-like aggregate formation and interfacial adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. v 247: 2004. p. 77-83.
- [28] PERSUATTI, Jonas. Aspectos físico-químicos da protomação e desprotonação da superfície do ácido húmico. *Dissertação de mestrado*. Brasília – DF: 2007.
- [29] CHEN, Y.; Senesi, N; schnitzer, M. Information Provided on Humic Substances By E4/E6 Ratios. *Soil Science Society of America Journal*. v 41 (2): 1 march 1977. p. 352-358.

- [30] MELO, Bruna A. G. de; Motta, Fernanda L.; Santana, Maria H. A. Humic Acids: structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Materials Science and Engineering C*. v 62: 2016. 967-974.
- [31] SCHULTEN, H. R.; Schnitzer, M. A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften*. v 80: 1993. p. 29 – 30.
- [32] SCHULTEN, H. R.; Plage, B.; Schnitzer, M. A chemical structure for humic substances. *Naturwissenschaften*. v 80: 1990. p. 29 – 30.
- [33] KAWAIGASHY, M.; Sumida, H.; Yamamoto, K. Size and shape of soil humic acids estimated by viscosity and molecular weight. *Journal of Colloid and Interface Science*. 284. 463-469, 2005.
- [34] RAUEN, Thalita Grando ; Debacher, Nito Ângelo; Sierra, Maria Marta de Souza; SIERRA, Eduardo Juan Soriano. Tensoatividade de ácidos húmicos de procedências distintas. *Química Nova*. v 25 (6):2002. p. 909-913.
- [35] MARTYNIUK, Halina; Wieckowska, Jadwiga. Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals. *Fuel Processing Technology*. v 84: 2003. p. 23-26.
- [36] CIHLÁŘ, Zdeněk; Kučerík, Jiří. Regenerated humic acids obtained by the air oxidation of South Moravian lignite. Part. 2. Thermoanalytical characterization of products. *Petroleum & Coal*. v 52 (4): 2010. p. 254-260.
- [37] KUCERIK, Jirí; Pekar, M.; Klucáková, M. South-Moravian lignite – potential source of humic substances. *Petroleum and Coal*. v 45 (1-2): 2003. p. 58-62.
- [38] JUAN, Roberto; Ruiz, Carmen; Andres, Josh; Estevez, Mercedes. Production of humic acids from lignites and subbituminous coals by alkaline-air oxidation. *Fuel*. v 69: February, 1990. p. 161-165.
- [39] KUCERIK, Jirí; Zdenek, Cihlar; Vlcková, Zoja; Drastík, Martin. Regenerated humic acids obtained by the air oxidation of south Moravian lignite. Part. 1. Production and characterization. *Petroleum & Coal*. v 50 (3): 2008. p. 49-55.
- [40] FONG, Sim Siong; Seng, Lau; Majri, Norrafidah Bt; Mat, Haslinda Bt. A comparative evaluation on the oxidative approaches for extraction of humic acids from low rank coal of Mukah, Sarawak. *Journal of Brazilian Chemical Society*. v 18 (1): 2007. p. 34-40.
- [41] FONG, S. S.; Seng, L. Bt; Mat, H. Reuse of nitric acid in the oxidative pretreatment step for preparation of humic acids from low rank coal of Mukah, Sarawak. *Journal of Brazilian Chemical Society*. v 18 (1): 2007. p. 41-46.
- [42] ROCHA, Júlio César; Rosa, André Henrique; Furlan, Maysa. An alternative methodology for the extraction of humic substances from organic soils. *Journal of Brazilian Chemical Society*. v 9 (1): 1998. p. 51-56.
- [43] PEHLIVAN, E.; Arslan, G. Comparison of adsorption capacity of young brown coals and humic acids prepared from different coal mines in Anatolia. *Journal of Hazardous Materials*. v 138 (2): 2006. p. 401–408.
- [44] SILVA, Ricardo Muñoz da; Garcia, Silvia dos Santos; Alexandre, Luiz Rodeval; Mello, Vanessa Fabre de; JABLONSKI, André. Production of humic and fulvic acids from different

organic raw materials. Humic Substances and soil and water environment. Proceedings ICC's 97. In: *International Conference on Coal Science*. v I: 1997. p. 167-170.

[45] BUTUZOVA, L.; Krzton, A.; Barazova, O. Structure and properties of humic acids obtained from thermo-oxidized brown coal. *Fuel*. v 77(6): 1998. p. 581-584.

[46] ABCM, 2014. Disponível em:  
<[http://www.carvaomineral.com.br/interna\\_conteudo.php?i\\_subarea=6&i\\_area=4](http://www.carvaomineral.com.br/interna_conteudo.php?i_subarea=6&i_area=4)>.

[47] IBARRA, José V.; Orduna, Pedro. Variation of the metal complexing ability of humic acids with coal rank. *Fuel*. v 65: july, 1986.

[48] DICK, D. P.; Leite, A. B.; Pecho, R. C.; Brocchi, E. de Albuquerque. O efeito da nitração sobre a extração de substâncias húmicas a partir de carvão mineral. *IV Congresso Brasileiro de Carvão Mineral*. Gramado-RS: 2013. p. 583-587.

[49] DINGER, Denis R. *Rheology for ceramists*. 1 ed. Carolina do Sul - EUA: 2002.

[50] CATAFESTA, J.; Andreola, R.; Perottoni, C. A.; Zorzi, J. E. Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais. *Cerâmica* 53 (2007) 29-34.

[51] RYAN, W. *Properties of ceramic raw materials*. 2 ed. In SI/ Metric Units. Pergamon Press: 1978.

[52] WORRAL, W. E. *Clays and ceramic raw materials*. 2 ed. Elsevier applied science publishers LTDA: New York. 1986.

[53] GUTIÉRREZ, C. A.; Moreno, R. Preventing ageing on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> casting slips dispersed with polyelectrolytes. *Journal of Materials Science*. v 35: 2000. 5867-5872.

[54] TSENG, Wenjea J.; Wu, Chun Hsien. Sedimentation, rheology and particle-packing structure of aqueous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions. *Ceramics International*. v 29: 2003. p. 821-828.

[55] VASCONCELOS, C. L.; Dantas, T. N. C.; Pereira, M. R. Fonseca, J. L. C. Rheology of concentrated alumina polyelectrolyte systems. *Colloid and Polymer Science*. V 282: 2004. p. 596-601.

[56] SINGH, B. et al. Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions. *Journal of Colloid and interface Science*. Vol. 291: 2005. 181-186.

[57] SALES, L. L. M. et al. Influência do pH sobre a estabilidade de suspensões de alumina estabilizadas eletrostericamente. *Química Nova*. Vol. 30 (1): 2007. 70-74.

[58] FRANKS, George V.; Gan, Yang. Charging Behavior at the Alumina-Water interface and Implications for ceramics processing. *Journal of The American Ceramic Society*. v90 (11): 2007. 3373-3388.

[59] BARBA, Antônio; Beltrán, Vicente; Felú, Carlos [et al]. *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosacerámicas*. Instituto de tecnología cerámica. Castellon, España: 2002.

[60] MORENO, R. Colloidal processing of ceramics and composites. *Advances in Applied Ceramics*. Vo. 111 (5-6): 2012, 246-253.

- [61] HOTZA, Dachamir. Artigo revisão: Colagem de folhas cerâmicas. *Cerâmica*. v 43: 1997. p. 283-284.
- [62] BOTELLA, Rodrigo Moreno. *Reología de Suspensiones Cerámicas*. Consejo superior de investigaciones científicas. Madrid, 2005.
- [63] OLIVEIRA, Ivone R. de ;Studart, André R.; Pileggi, Rafael G.; Pandolfelli, Victor C. *Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico*. Fazendo Arte Editorial: São Paulo, 2000.
- [64] HIDBER, P. C.; Graule, T. J.; Gauckler, L. J. Citric acid – A dispersant for aqueous alumina suspensions. *Journal of The American Ceramic Society*. v79 (7): 1996. 1857-1867.
- [65] MOLINA, T. et al. Dispersion and reaction sintering of alumina-titania mixtures. *Materials Research Bulletin*. v47: 2012. 2469-2474.
- [66] ILLEZ, E.; Tombácz, E. The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. v 295: 2006. 115-123.
- [67] CARTY, William M.; Senapati, Udayan. Porcelain-Raw materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior. *Journal of the American Ceramic Society*. v 80 (1): 1998. p. 3-20.
- [68] GUTIÉRREZ, C.; Sánchez-Herencia, A. J.; Moreno, R. Plástico o pseudoplástico? Métodos de determinación y análisis del punto de fluidez de suspensiones cerámicas. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. v 39 (1): 2000. 105-117.
- [69] SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; Hernández, N.; Moreno, R. Rheological behavior and slip casting of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ni aqueous suspensions. *Journal of The American Ceramic Society*. v 89 (6): 2006. 1890-1896.
- [70] AMENT, K. A.; Kessler, M. R.; Akinc, M. Shear thinning behavior of aqueous alumina nanoparticle suspensions with saccharides. *Ceramics International*. v 40: 2014. 3533-3542.
- [71] CESCONE TO, F. R.; Rodrigues Neto, J. B.; Arcaro, S.; Raupp-Perreira, F.; Hotza, D.; Novaes Oliveira, A. P. Reologia de suspensões do precursor vitrocerâmico do sistema LiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Cerâmica*. v 60: 2014. p. 149-153.
- [72] TARI, G.; Ferreira, J. M. F.; Lyckfeldt, O. Influence of the stabilising mechanism and solid loading on slip casting of alumina. *Journal of the European Ceramic Society*. v 18: 1998. 479-486.
- [73] TSETSEKOU, Athena; Agrafiotis, Christos; Miliadis, Aggelos. Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications. Part I: Slip-casting. *Journal of the European Ceramic Society*. v 21: 2001. 363-373.
- [74] MORENO, R.; Salomoni, A.; Stamenkovic, I. Influence of slip rheology on pressure casting of alumina. *Journal of the European Ceramic Society*. v 17: 1997. 327-331.
- [75] BHOSALE, P. S.; Berg, J. C. Poly(acrylic acid) as a rheology modifier for dense alumina dispersions in high ionic strength environments. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. v 362: 2010. p. 71-76.

- [76] AYADI, Afef Jmal; Pagnoux, Cécile; Baklouti, Samir. Kaolin-poly(methacrylic) acid interaction: Polymer conformation and rheological behavior. *Comptes Rendus Chimie*. v 14: 2011. p. 456-461.
- [77] CUNHA, F. de O.; Torem, M. L.; D'Abreu, J. C. A influência do pH na reologia de polpas de caulim. *REM: Revista Escola de Minas*. v 60 (3), Ouro Preto: jul- set 2007. p. 505-511.
- [78] BRISCOE B.J., Khan A.U., Luckham P.F. Optimising the dispersion on an alumina suspension using commercial polyvalent electrolyte dispersants. *Journal of the European Ceramic Society*. v18 (14): 1998. P. 2141-2147.
- [79] MOHANTY S., Das B., Dhara S. Poly(maleic acid) – A novel dispersant for aqueous alumina slurry. *Journal of Asian Ceramic Societies*. v 1: 2013. 184-190.
- [80] DAVIES, J; Binner J.G.P. The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*. v20: 2000. P. 1539-1553.
- [81] CESARANO, Joseph; Askay, Ilhan A. Processing of highly concentrated aqueous alumina suspensions stabilized with polyelectrolytes. *Journal of the American Ceramic Society*. v 71 (12): 1988. 1062-1067.
- [82] ORTEGA, F. S.; Pandolfelli, V. C.; Rodrigues, J. A.; Sepulveda, P. A. Defloculação e propriedades reológicas de suspensões de Alumina estabilizadas com dispersantes poliacrílicos. *Cerâmica industrial*. v 2 (5/6): setembro/dezembro, 1997.
- [83] ORTEGA, F. S.; Pandolfelli, V. C.; Rodrigues, J. A.; de Souza, D. P. F. Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas. Parte III: Mecanismo de estabilização eletroestérica de suspensões com alumina. *Cerâmica*. v43: 1997. p. 281-282.
- [84] REED, James S. *Principles of ceramics processing*. 2 ed. Wiley: NY, 1995.
- [85] DELAVI, Deyse Gonzaga Gomes. Defloculação de suspensões aquosas de argila e sua correlação com caracterizações químicas e de superfície. *Dissertação de Mestrado*. UFSC: Florianópolis, 2011.
- [86] SHACKELFORD, James F.; Doremus, Robert H. *Ceramic and glass materials*. Structure, properties and processing. Springer, 2008.
- [87] SINTON, Christopher W. *Raw materials for glass and ceramics: Sources, processes, and quality control*. New Jersey - EUA: John Wiley & Sons, 2006. 356 p.
- [88] HIRATA, Y. et al. Interaction between  $\alpha$ -alumina surface and polyacrylic acid. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. v 100 (1): 1992.p. 7-12.
- [89] SHQAU, K. Electrosteric dispersants used in colloidal processing of ceramics. *The Ohio State University*, Group Inorganic Materials Science, 2005.
- [90] SUNDOLF, Brian R.; Carty, William M. Processing: Dispersion of alumina. In: Science of Whitewares II. William M. Carty; Christopher W. Sinton. *American Ceramic Society*, 2006.
- [91] MEURER, Egon José. *Fundamentos de química do solo*. 3 Ed. Porto Alegre, 2006.
- [92] HAUTH, W.E. Jr. Slip casting of aluminium oxide. *Journal of the American Ceramic Society*. 32 (12): 1949.p. 394-398.

- [93] ZHU, M.; Wang, H.; Keller, A.A.; Wang, T.; Li, F. The effect of humic acid on the aggregation of titanium dioxide nanoparticles under different pH and ionic strengths. *Science of the total environmental*. v487: 2014.p. 375-380.
- [94] CHOU, Kan-Sen; Lee, Li-Jun. Effect of dispersants on the rheological properties and slip casting of concentrated alumina slurry. *Journal of the American Ceramic Society*. v72 (9): 1989.p. 1622-1627.
- [95] SUMITA, S.; Rhine, W. E.; Bowen, K. Effects of organic dispersants on the dispersion, packing, and sintering of alumina. *Journal of the American Ceramic Society*. v74 (9): 1991.p. 2189-2196.
- [96] HOTTA, T. et al. Effect of coarse particles on the strength of alumina made by slip casting. *Powder technology*. v149: 2005. 106-111.
- [97] TAKAO, Yasumasa et al. processing defects and their relevance to strength in alumina ceramic made by slip casting. *Journal of the European Ceramic Society*. v 20: 2000.p. 389-395.
- [98] ELFARISSI, Farid; Nabzar, Lahcen; Ringenbach, Eric; Pefferkorn, Emile. Polyelectrolytic nature of humic substances-aluminum ion complexes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v 131: 1998.p. 281-294.
- [99] ATA, MS; Wojtal, P.; Zhitomirsky, I. Electrophoretic deposition of materials using humic acid as adispersant and film forming agent. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v493: 2016.p. 74-82.
- [100] VERMEER, A.W.P.; Van Riemsdijk, W.H.; Koopal, L.K., Adsorption of Humic Acid to Mineral Particles. 1. Specific and Electrostatic Interactions. *Langmuir*. v14: 1998.p. 2810-2819.
- [101] TOMAIC, Jadranka; Zutic, Vera. Humic material polydispersity in adsorption at hydrous alumina/seawater interface. *Journal of Colloid and Interface Science*. v26 (2): 1988.p. 482-492.
- [102] BIGGS, Simon; HEALY, Thomas W. Electrosteric Stabilisation of colloidal zirconia with low-molecular-weight polyacrylic acid. *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions*. v 90 (22) :1994. p. 3415-3421.
- [103] SANDER, Sylvia; Mosley, Luke M.; Hunter, Keith A. Investigation of interparticle force in natural waters: effects of adsorbed humic acids on iron oxide and alumina surface properties. *Environmental Science & Technology*. v 38 (18): 2004.p. 4791-4796.
- [104] JANOT, Noémie; Reiller, P.E. Zheng, X.; Croue, J.P.; Benedetti M.F. Characterization of humic acid reactivity modifications due to adsorption onto  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Water Research*. v46: 2012.p. 731-740.
- [105] RICE, James A.; Maccarthy, Patrick. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. *Organic Geochemistry*. v 17 (5): 1991.p. 635-648.
- [106] ANFACER – Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para revestimentos, louças sanitárias e congêneres. Disponível em: <http://www.anfacer.org.br/brasil>; Acesso em: Agosto/2017.