

METODOLOGIAS DE AVALIAÇÃO DE MINERAIS PARA A INDÚSTRIA DE PAPEL

1991



Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. — IPT

Cidade Universitária Armando de Salles Oliveira — Butantã
CEP 05508 — São Paulo-SP — Caixa Postal 7141 — CEP 01051
Endereço Telegráfico TECNINST — Telex (11) 80934 INPT BR e
(11) 83144 INPT BR — Telefax (011) 869-3353
Telefone (011) 268-2211

Secretaria da Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico



SENAI — Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
Departamento Regional de São Paulo — Escola "Theobaldo De Nigris"
Rua Bresser, 2315 — Moóca — CEP 03053 — São Paulo-SP
Telefone (011) 292-1952



Escola SENAI "Theobaldo De Nigris"



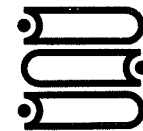
Instituto de Pesquisas Tecnológicas

METODOLOGIAS DE AVALIAÇÃO DE MINERAIS PARA A INDÚSTRIA DE PAPEL

São Paulo, 1991

Maria Lúza Otero D'Almeida

Co-Patrocínio:



Escola SENAI "Theobaldo De Nigris"
Departamento Regional de São Paulo

© 1991, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. — IPT
Cidade Universitária Armando de Salles Oliveira — Butantã — CEP 05508
São Paulo-SP — Caixa Postal 7141 — CEP 01051 — Endereço Telegráfico TECNINST
Telex (11) 80934 INPT BR e (11) 83144 INPT BR — Telefax (011) 869-3353
Telefone (011) 268-2211

Impresso no Brasil.

Diretoria Executiva

Diretor-Superintendente: Luiz Carlos Martins Bonilha:

Diretor Administrativo-Financeiro: Pedro Augusto Maciel Monteiro:

Diretor de Programas e Transferência e Tecnologia: Tibério Cescon:

Divisão de Produtos Florestais, Têxteis e Couros

Coordenador: Amantino Ramos de Freitas

Conselho Editorial

Presidente: Amantino Ramos de Freitas. *Secretário:* Rubens Marini. *Membros:* Cecílio Lopes Garcia, Celso Dal Ré Carneiro, Maria Luíza Otero D'Almeida e Niza Silva Jardim

Edição

CAGE-Publicações - *Coordenação:* Rubens Marini. *Editoração:* Vilma Tavares Teves Varalta (coord.), Ana Cristina Teixeira e Lucíola Martins Silveira de Moraes. *Arte-final:* Eduardo Leiva Miralha. *Produção gráfica:* Edson Policarpo Luz e Romualdo Teixeira Campos

Fotocomposição, fotolito e impressão

Escola SENAI "Theobaldo De Nigris"

Capa: Fotomicrografias de um caulim para revestimento (esquerda) e de um carbonato de cálcio precipitado (direita), obtidas em microscópio eletrônico de varredura (aumento de 5 000X).

Dados de Catalogação na Publicação (CIP) Internacional (Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Almeida, Maria Luíza Otero D'.
Metodologias de avaliação de minerais para a indústria de papel / Maria
Luíza Otero D'Almeida. — São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas,
1991. — (Publicação IPT; n. 1821)

Bibliografia.
ISBN 85-09-0062-X

1. Carbonato de cálcio 2. Caulim 3. Indústria do papel I. Título. II. Série.

CDD-676.7
-549.6
-549.78

90-1681

Índices para catálogo sistemático:

1. Carbonato de cálcio: Indústria do papel: Tecnologia 676.7
2. Carbonato de cálcio: Mineralogia 549.78
3. Caulim: Indústria do papel: Tecnologia 676.7
4. Caulim: Mineralogia 549.6

DIVISÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS, TÊXTEIS E COUROS

A Divisão de Produtos Florestais, Têxteis e Couros tem como principais objetivos desenvolver e difundir novas tecnologias às indústrias produtoras e processadoras das matérias-primas de seu campo de atuação e apoiar essas indústrias no aperfeiçoamento de seus produtos e de técnicas modernas de produção. Suas principais linhas de atuação são: Área de Madeiras: anatomia, identificação, propriedades físicas e mecânicas da madeira, desenvolvimento de produtos preservantes e identificação de agentes deterioradores da madeira, processamento primário e secundário. Área de Celulose e Papel: polpação e branqueamento da celulose, papel e conversão. Área Têxtil: caracterização, identificação e desenvolvimento de produtos e fibras têxteis. Área de Couros e Calçados: caracterização e desenvolvimento de matérias-primas para calçados e de equipamentos para ensaios de couros e calçados.

PREFÁCIO

Este trabalho caracteriza o caulim e o carbonato de cálcio utilizados como cargas em papel e pigmentos em tintas de revestimento para papéis. Contém análises físicas, químicas e reológicas desses minerais e de suas suspensões, bem como desenvolvimentos teóricos a respeito dos assuntos tratados juntamente com seus procedimentos analíticos. Além disso, possui farta quantidade de ilustrações, o que facilita a sua compreensão.

Esta literatura constitui-se em uma contribuição bibliográfica para técnicos, engenheiros e pesquisadores que trabalham na indústria de papel com pesquisa e desenvolvimento relativos à utilização desses minerais.

São Paulo, setembro de 1990

S.M.H. Rashid
Diretor Técnico da
Associação Brasileira Técnica
de Celulose e Papel

APRESENTAÇÃO

O uso de minerais na fabricação de certos tipos de papel, outrora considerado como uma adulteração deste, é hoje cada vez mais presente e traz benefícios incontestáveis. Seu custo, menor que o das fibras celulósicas, pode representar uma economia considerável. Além disso, seu uso vem de encontro a duas preocupações atuais: a preservação do meio ambiente e a economia de energia.

O aumento do teor de mineral no papel, principalmente como carga, implica em uma diminuição da quantidade de fibras por tonelada de papel produzida e, por conseguinte, em menos área verde devastada. Os minerais, por reterem menos água que as fibras celulósicas, proporcionam uma redução na energia necessária para a secagem do papel.

Apesar da crescente importância do uso de minerais na fabricação de certos tipos de papel, são poucas as informações disponíveis, em língua portuguesa, relativas a este setor.

Este trabalho visa trazer uma contribuição quanto à avaliação físico-química de minerais destinados à indústria papeleira, em especial dos mais empregados: caulim e carbonato de cálcio. Não tem a pretensão de ser exaustivo, e sim familiarizar o leitor com o tema proposto, contribuindo para a criação de uma linguagem comum entre fornecedores e usuários, principalmente através de metodologias de ensaio.

AGRADECIMENTOS

A Paul Philipp, do Agrupamento de Celulose e Papel do IPT e Alexandre Romildo Zandonadi, do Agrupamento de Produtos Inorgânicos do IPT, pela leitura do trabalho e sugestões valiosas.

A Roberto Cahen e Sandra Lia Baptista Barroti, ambos do Agrupamento de Celulose e Papel do IPT, pela contribuição referente ao item 10 - Alvura.

RESUMO

Esta literatura trata da avaliação físico-química de minerais, em particular do caulim e do carbonato de cálcio, para a indústria papeleira. Aborda temas relativos a amostragem, composição química, tamanho e geometria de partículas, densidade, abrasão, alvura e reologia desses minerais.

ABSTRACT

This publication deals with the physico-chemical evaluation of minerals for the paper industry, particularly the clay materials and calcium carbonate. It covers the sampling, chemical composition, particle size and geometry, density, abrasion, whiteness and also rheological properties of these minerals.

SUMÁRIO

<i>Prefácio</i>	III
<i>Apresentação</i>	V
<i>Agradecimentos</i>	VII
<i>Resumo/Abstract</i>	IX
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Finalidade de uso de cargas e pigmentos	1
1.2 Papel base para revestimento	6
2 CARGAS E PIGMENTOS	11
2.1 Propriedades físicas	13
2.2 Propriedades químicas	21
3 CAULIM	23
3.1 Preparação comercial	24
3.2 Propriedades físicas e químicas	25
3.3 Propriedades reológicas	26
3.4 Caulim calcinado	26
3.5 Papel revestido com tintas à base de caulim	28
4 CARBONATO DE CÁLCIO	31
4.1 Preparação comercial	31
4.2 Manuseio	34
4.3 Propriedades físicas e químicas	35
4.4 Propriedades reológicas	37
4.5 Papéis revestidos com tintas à base de carbonato de cálcio	37

5 CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM E DO CARBONATO DE CÁLCIO	39
5.1 Tríade pigmento-tinta-papel revestido	39
5.2 Métodos de caracterização	40
6 AMOSTRAGEM	41
6.1 Amostra para laboratório	41
6.2 Amostra para ensaio	49
7 FORMA E TAMANHO DAS PARTÍCULAS	53
7.1 Forma das partículas	54
7.2 Análise do tamanho das partículas	55
7.3 Comparação entre técnicas de análise granulométrica	68
7.4 Influência do tamanho das partículas do pigmento na fabricação de papel revestido	73
8 DENSIDADE	75
9 ABRASÃO	77
10 ALVURA	79
11 VISCOSIDADE	83
11.1 Medidores de viscosidade	86
11.2 Caulim	89
11.3 Carbonato de cálcio	89
11.4 Misturas contendo caulim e carbonato de cálcio	90
12 DISPERSÃO DE PIGMENTOS	93
12.1 Desagregação dos aglomerados de pigmentos	93
12.2 Volume do sedimento	97
12.3 Agentes dispersantes	103
12.4 Ligantes	105

12.5 Quantidade de dispersante para uma viscosidade mínima	106
13 COMPOSIÇÃO QUÍMICA	111
14 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS PARA CARGAS E PIGMENTOS MINERAIS	113
15 DADOS ANALÍTICOS DE CAULIM E DE CARBONATO DE CÁLCIO	153
15.1 Características químicas e físicas	153
15.2 Formulações de revestimento	157
<i>Referências bibliográficas</i>	161
<i>Lista de ilustrações</i>	165

1 INTRODUÇÃO

Uma folha de papel formada apenas por fibras de celulose apresenta uma superfície irregular, onde altos e baixos relevos diminutos alternam-se com vãos, em distribuição casual. Esta irregularidade é causada por áreas livres entre as fibras individuais e por áreas entre os aglomerados (flocos) de fibras. A primeira das áreas apresenta uma dimensão mínima de $5\ \mu\text{m}$ e a segunda, entre 225 e $300\ \mu\text{m}$, dependendo do tipo de fibra utilizada e da formação da folha. Em adição a esta irregularidade, a trama das fibras no papel origina, também, numerosos poros, cujos diâmetros variam entre 1 e $5\ \mu\text{m}$ ¹.

Dependendo da finalidade a que se destina o papel, as depressões de sua superfície e os poros em seu interior influenciam negativamente seu bom desempenho. Surge, então, a necessidade de preencher estes espaços vazios. Assim, são usados materiais minerais como carga ou como constituinte de tintas para revestir papéis. Normalmente, estes recebem a designação de carga ("filler") quando empregados como enchimento, e de pigmento ("pigment") quando utilizados para constituir tinta para revestimento de papel.

Carga ou enchimento é o termo utilizado para denominar materiais inorgânicos incorporados à massa fibrosa, destinada à fabricação de papel ou cartão.

A tinta de revestimento é usada para revestir papel ou cartão em uma ou ambas as faces, visando-se obter uma superfície mais regular.

As Figuras 1 a 3 mostram fotomicrografias da superfície de papéis, tiradas em microscópio eletrônico de varredura.

1.1 FINALIDADE DE USO DE CARGAS E PIGMENTOS^{1, 2, 3, 4, 5}

1.1.1 Uso de cargas

O uso de carga no papel busca melhorar sua qualidade quanto a: textura, imprimibilidade, opacidade, alvura e propriedades físicas específicas.

Textura

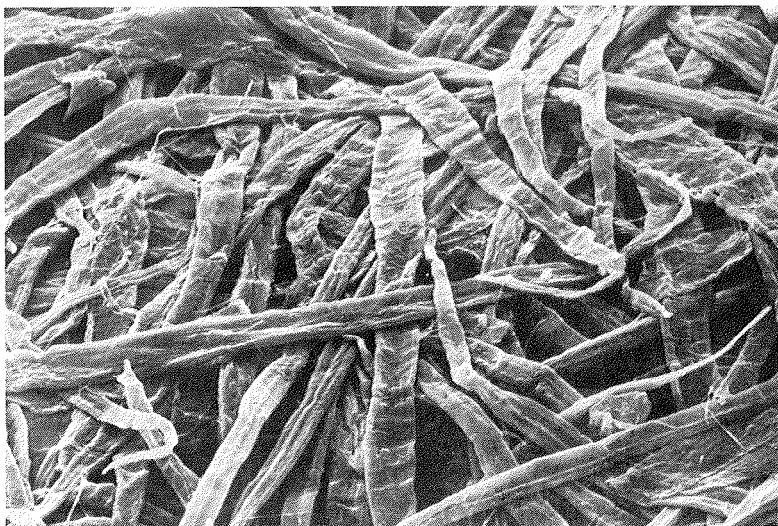
O material usado como carga preenche, parcialmente, as cavidades e reduz as irregularidades da superfície. O papel contendo carga tem uma aparência mais atraente, devido à textura mais fina e homogênea.

Imprimibilidade

A adição de carga a um papel dá origem a um sistema de capilares mais finos, essenciais para que a tinta de impressão seja aceita uniformemente e evita sua penetração excessiva. Além dos fatores mencionados, a presença de carga deixa o papel com uma superfície mais fechada e macia, condição primordial para certos tipos de impressão.

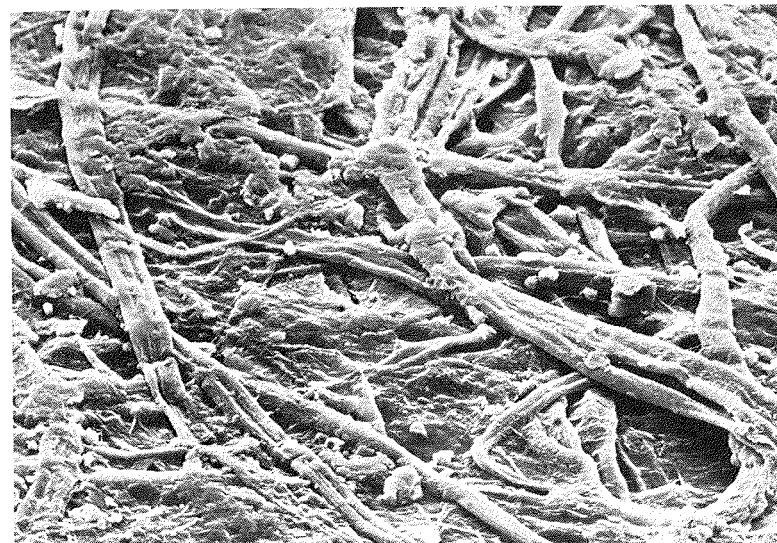
Opacidade

A adição de carga aumenta a opacidade do papel, propriedade essencial de papéis com baixa gramatura. Esse aumento é importante não só para papéis que receberão tinta de impressão, mas também para outros que devem ser impregnados com ceras ou resinas.



Fonte: Acervo do IPT.

FIGURA 1 - Fotomicrografia da superfície de um papel sem carga e sem revestimento



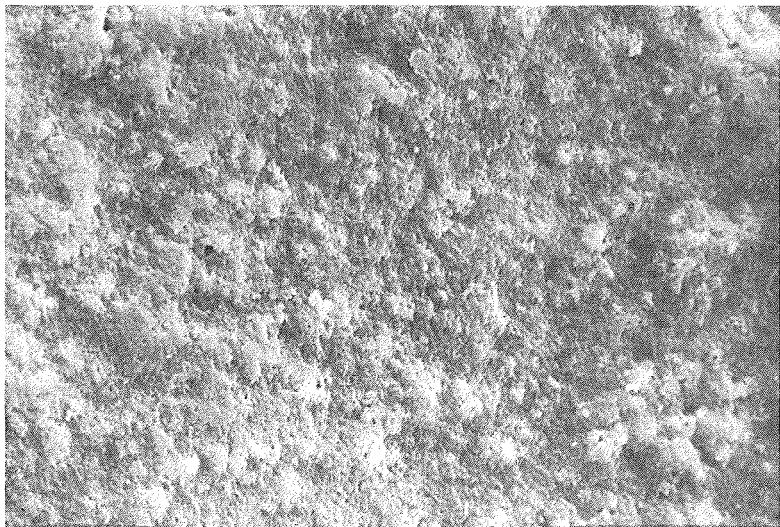
A



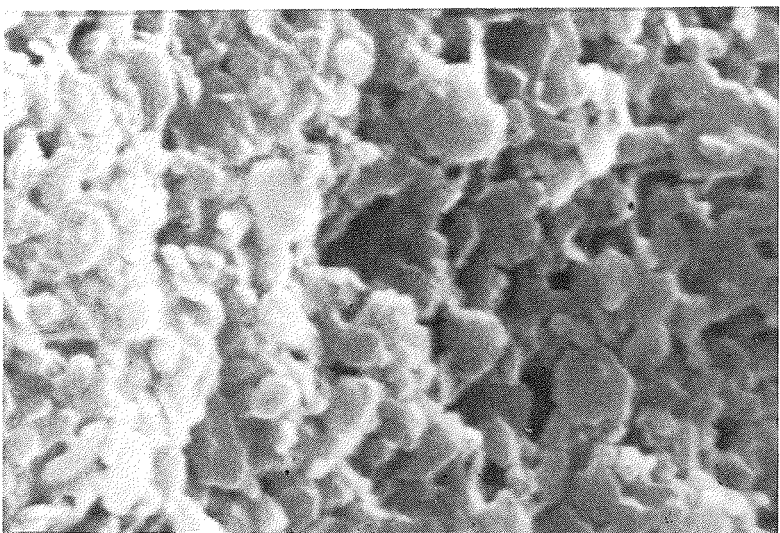
B

Fonte: Acervo do IPT.

FIGURA 2 - Fotomicrografia da superfície de um papel contendo carga. A - lado feltro; B - lado tela



A



B

Fonte: Acervo do IPT.

FIGURA 3 - Fotomicrografia da superfície de um papel revestido com tinta à base de caulim. **A** - micrografia eletrônica da superfície (1 000X); **B** - micrografia eletrônica da superfície (15 000X)

Alvura

Certas cargas são adicionadas ao papel para melhorar sua alvura ou aumentar ou diminuir suas curvas de reflectância. Um papel com alvura alta é tido, freqüentemente, como mais atraente e justifica um preço mais elevado. Para atingir a alvura desejada, muitas vezes é mais econômico adicionar carga e usar uma quantidade menor de agente alvejante, desde que a perda de resistência do papel, pela adição de carga, seja tolerada.

Propriedades físicas específicas

A carga adicionada ao papel pode ser usada para atribuir ou realçar propriedades específicas, ligadas ao fim a que este se destina. Por exemplo: em um papel para cigarro, o enchimento é empregado para controlar a porosidade e a velocidade de queima do papel. Ainda, pode ser conseguido um aumento da estabilidade dimensional pela adição de carga. Entretanto, a carga também pode causar efeitos negativos no papel, tais como: diminuição da resistência física do papel e da resistência ao arrancamento (porque reduz a ligação entre fibras) e comprometimento da eficácia de agentes de colagem, como é o caso do carbonato de cálcio com a resina de breu. Além disso, podem ocorrer diferenças de resistência ao arrancamento, imprimibilidade e alvura entre as faces do papel quando há uma concentração alta de carga no lado feltro em relação ao lado da tela; liberação de pó, causada pela ligação pobre do material de carga no papel; interferência no desempenho da máquina de papel (principalmente nas de alta velocidade) e na boa qualidade do papel, no caso de uma retenção baixa de carga.

1.1.2 Uso de pigmentos

São diversas as razões que levam a revestir um papel. Entre estas, pode-se citar as seguintes:

- aumentar sua receptividade à tinta de impressão;
- uniformizar sua superfície anisotrópica;
- diminuir sua abrasão;
- reduzir sua tendência em soltar pó e de arrancamento de fibras durante o processo de impressão;
- melhorar sua textura;
- torná-lo resistente à umidade;
- produzir um artigo atraente.

Os papéis revestidos com tintas à base de pigmentos minerais geralmente são destinados à impressão; assim, o objetivo principal do revesti-

mento é melhorar sua imprimibilidade e sua aparência. Nestes casos, os pigmentos mais comumente usados são o caulim, o carbonato de cálcio e o dióxido de titânio. As Figuras 4 e 5 mostram fotomicrografias dos dois primeiros.

Para esta finalidade, os pigmentos devem ter a maioria de suas partículas de tamanho inferior a $1 \mu\text{m}$. As tintas de revestimento (feitas com tais pigmentos), quando aplicadas no papel, dão origem a folhas com irregularidades na sua superfície da ordem de $0,1 \mu\text{m}$.

A tinta de revestimento à base de pigmento mineral contém, basicamente, um ou mais pigmentos, um ligante (também denominado adesivo) e água como veículo. Outras substâncias, eventualmente adicionadas na tinta de revestimento, são aditivos que servem para facilitar seu manuseio, sua aplicação, sua secagem, sua calandragem e para conferir certas propriedades ao produto final.

O pigmento considerado ideal (embora não exista) deve ter fácil disponibilidade, preço baixo, massa específica baixa, alvura elevada, índice de refração elevado, tamanho de partículas adequado ao uso, estrutura cristalina adequada, fácil dispersão, deve ser quimicamente inerte ou compatível com outros componentes da tinta de revestimento, não deve ser abrasivo, deve requerer pequena quantidade de adesivo e apresentar características uniformes.

A função do ligante é de manter as partículas do pigmento ligadas entre si e ao papel base, além de controlar as propriedades reológicas da tinta antes e durante sua aplicação. O ligante também influencia a absorção de água e o grau de receptividade da tinta de impressão. Afeta pouco o contorno do revestimento, embora aumente, de certa maneira, sua porosidade. Por exemplo: o tamanho dos poros em um revestimento típico com caulim é menor que $0,1 \mu\text{m}$, ou em torno de $1/10$ do tamanho médio de suas partículas. A incorporação do ligante expande o volume do revestimento, aumentando pouco o tamanho dos seus poros, que passa a ficar em torno de $0,1$ a $0,2 \mu\text{m}$ (o tamanho dos poros é um fator importante na retenção da tinta de impressão).

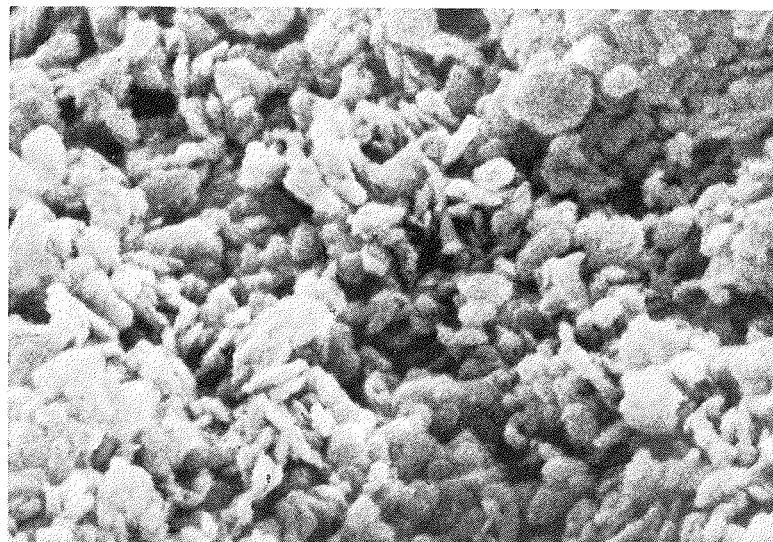
Os ligantes mais comumente empregados são: amido, proteína de soja e resinas sintéticas, normalmente na forma de emulsão ou látex.

1.2 PAPEL BASE PARA REVESTIMENTO¹

Um papel revestido com tinta à base de pigmento mineral tem a composição aproximada de 70% de papel base, 25% de pigmento e 5% de ligante. O papel base é um componente importante para a qualidade do papel revestido, pois, freqüentemente, o revestimento tende a acentuar e não a disfarçar os defeitos do papel base. Suas propriedades mais importantes são: composição, porosidade, uniformidade, acabamento, resistência, permanência, alvura e opacidade.



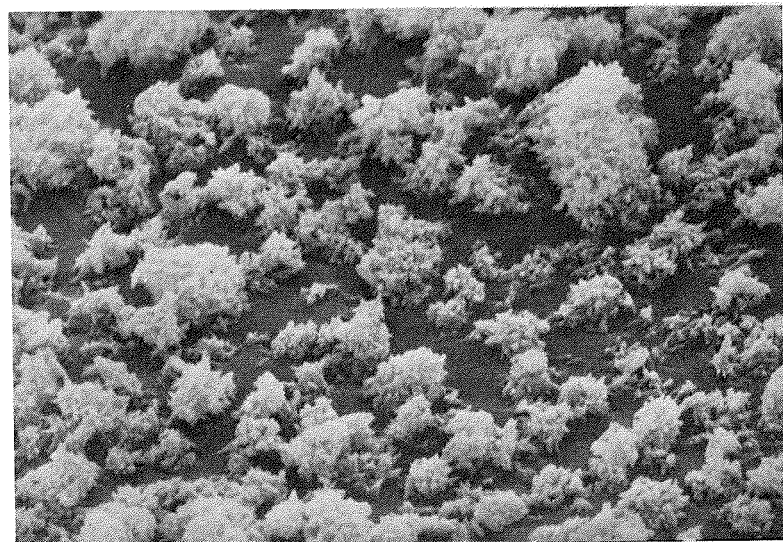
A



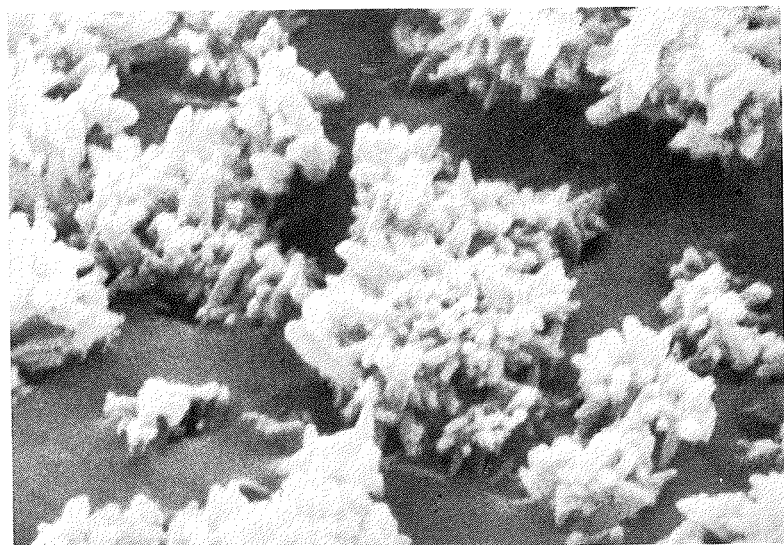
B

Fonte: Acervo do IPT.

FIGURA 4 - Fotomicrografia do caulim Amazon, obtida em microscópio eletrônico de varredura. A - aumento de 3 000X; B - aumento de 10 000X



A



B

Fonte: Acervo do IPT.

FIGURA 5 - Fotomicrografia de um carbonato de cálcio precipitado, obtida em microscópio eletrônico de varredura. A - aumento de 3 000X; B - aumento de 10 000X

Composição

A composição do papel base depende do uso a que se destina o produto final, sendo que o tipo de fibra usada na sua manufatura constitui-se em um dos fatores mais importantes. Fibras de coníferas obtidas pelo processo mecânico podem causar problemas, especialmente em papéis de gramatura baixa. A porcentagem de fibras longas, em um papel, normalmente é determinada pela resistência que ele deve apresentar. Já fibras curtas fornecem volume, elasticidade e textura, além de contribuir para a uniformidade da trama das fibras no papel e um revestimento mais liso. Dessa maneira é desejável um alto grau de ligação entre as fibras, a fim de minimizar a passagem de fibras para a camada de revestimento e prevenir o arrancamento da superfície do papel recoberto, durante a impressão.

Neste tipo de papel, os minerais usados como carga aumentam sua receptividade em relação ao revestimento e contribuem para suas propriedades ópticas.

O tipo e a intensidade da colagem efetuada no papel base dependem do processo de revestimento empregado, da porcentagem de sólidos na tinta de revestimento e do uso reservado para o papel recoberto. Por exemplo: se por um lado muitos papéis usados em publicação não têm colagem, por outro, papéis para etiquetas, revestidos apenas em um dos lados, possuem alto grau de colagem.

Porosidade

As dimensões dos poros em um papel base são muito importantes, pois determinam sua porosidade e, por conseguinte, o assentamento do revestimento no papel. No papel base, o uso de fibras refinadas, o aumento da porcentagem de fibras curtas e a adição de pasta mecânica reduzem significativamente o volume total de poros.

Uniformidade

Para se obter um revestimento uniforme, é necessário que haja uma uniformidade do papel base. Papéis malformados tendem a absorver a tinta de revestimento de modo desigual, o que produz uma aparência manchada. Marcas de tela ou feltro, que não são visíveis no papel base, podem se tornar visíveis após a aplicação da tinta de revestimento.

Acabamento

No papel base, um acabamento apropriado e uma maciez elevada são fatores indispensáveis para se obter uma distribuição uniforme da tin-

ta de revestimento na superfície do papel. A maciez, no entanto, não deve ser obtida por uma calandragem excessiva, feita, por exemplo, em um papel malformado, pois pode resultar em uma absorção diferenciada da tinta e em uma variação correspondente à espessura do revestimento.

Resistência

Na maioria dos casos, a resistência do papel base é responsável pela resistência do papel revestido. No papel, a ser revestido com tintas à base de pigmentos, é desejável um alto grau de ligação entre as fibras, para prevenir sua ruptura durante a operação de impressão. Entretanto, se por um lado o aumento de carga no papel reduz sua resistência, por outro, impede a transferência da tinta de revestimento para o papel.

Permanência

Entende-se por permanência a capacidade do papel em manter sua resistência e integridade ao longo do tempo. A importância desta propriedade vem crescendo nos últimos tempos, reforçada, principalmente, pela necessidade em se manter a integridade de documentos e volumes de referência. Também tem-se conhecimento de que papéis provenientes de colagens ácidas são mais suscetíveis à deterioração pelo tempo, do que aqueles de colagens alcalinas.

Alvura

Para a maioria dos papéis revestidos, a camada de revestimento é fina, o que faz com que a alvura do papel base influencie na do papel revestido. O ideal seria a alvura do papel base aproximar-se à alvura da tinta de revestimento. No caso de papéis com baixa alvura, como, por exemplo, nos manufaturados com pastas de alto rendimento, ou pastas semi-químicas, ou ainda não-branqueadas, deve-se usar uma tinta de revestimento que tenha uma porcentagem apreciável de pigmento com alto índice de refração, como o dióxido de titânio, por exemplo.

Opacidade

A opacidade do papel base é um fator importante em papéis de baixa gramatura, pois o tipo de fibra utilizada afeta sua opacidade. Assim sendo, pastas de alto rendimento oferecem melhor opacidade que as químicas. Já a carga no papel base aumenta a opacidade, porém diminui sua resistência. A passagem excessiva do ligante (proveniente da tinta de revestimento) para o papel base também compromete a opacidade.

2 CARGAS E PIGMENTOS

A diferença na utilização do mineral como enchimento ou componente em uma tinta de revestimento reside, normalmente, na sua granulometria.

Os minerais — cargas e pigmentos — possuem uma composição química relativa e definida, além de uma estrutura cristalina, decorrente da interação entre os átomos que os constituem. Esta interação origina ligações de caráter iônico ou covalente e pode levar à formação de pontes de hidrogênio e gerar forças de Van der Waals.

As características particulares de ligação entre os átomos de um mineral têm influência marcante em suas propriedades ópticas e em outras, como dureza e densidade.





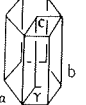


A presença de impurezas no mineral pode alterar significativamente algumas de suas propriedades, como, por exemplo, cor e outras mais dependentes da superfície.

A estrutura cristalina de um mineral enquadra-se em um dos sete sistemas cristalinos apresentados no Quadro 1. Estes sistemas são caracterizados pelas unidades de comprimento a , b e c e pelos ângulos α , β e γ dos seus eixos coordenados⁶. As diferentes combinações de todos os elementos de simetria de um sistema cristalino levam a classes diferentes de cristal. Assim, os sete sistemas cristalinos dão origem a 32 classes de tipos de cristal.

A unidade fundamental do cristal, que se repete no plano e no espaço, formando o cristal como um todo, é denominada *cela unitária*. A perfeição do cristal depende da ausência de fatores externos que afetam o processo de repetição.

O mineral, independente da sua estrutura cristalina, tem uma forma (hábito) imposta ao cristal pelo desenvolvimento de suas faces. Esta forma, que é uma manifestação da sua estrutura interna, embora seja influenciada por condições ambientais, pode ser acicular, prismática, fibrosa, cúbica, laminar e outras.

QUADRO 1 — Sistemas cristalinos

Sistema cristalino		Classe
Triclínico	 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Pedial Pinacoidal
Monoclínico	 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Domática Esfenoédrica Prismática
Ortorrômbico	 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Piramidal-rômbica Biesfenoédrica-rômbica Piramidal-rômbica
Hexagonal, divisão romboédrica	 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Piramidal-trigonal Romboédrica Piramidal-ditrigonal Trapezoédrica-trigonal Escalenoédrica-hexagonal
Hexagonal, divisão hexagonal	 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Bipiramidal-trigonal Piramidal-hexagonal Bipiramidal-hexagonal Bipiramidal-ditrigonal Piramidal-dihexagonal Trapezoédrica-hexagonal Bipiramidal-dihexagonal
Tetragonal	 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Bipiramidal-ditetragonal Trapezoédrica-tetragonal Piramidal-ditetragonal Escalenoédrica-tetragonal Bipiramidal-tetragonal Piramidal-tetragonal Biesfenoédrica-tetragonal
Isométrico (cúbico)	 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetraédrica Diploédrica Giroédrica Hexatetraédrica Hexaoctaédrica

Fonte: Dana e Hurlbut⁶.

2.1 PROPRIEDADES FÍSICAS^{1,3,4,6,7}

Densidade

Entende-se por densidade a massa de um material por unidade de volume, sendo normalmente expressa em g/cm^3 . Esta propriedade está relacionada com o tipo de átomo e a estrutura do cristal, uma vez que depende da quantidade de átomos empacotados em um volume específico do mesmo.

Massa específica

Esta é definida como sendo a razão entre a densidade do material e da água a 4°C , não tendo, deste modo, unidade de medida. A celulose tem massa específica de 1,50, e na Tabela 1 são indicados os valores da massa específica de vários pigmentos.

Dureza

A resistência da superfície de um mineral ao arrancamento de partículas é denominada dureza, que é um valor relativo em uma escala de 1 a 10, definida por dez minerais escolhidos empiricamente, como proposto pelo mineralogista austríaco F. Mohs, no começo do século passado. Esses minerais vão desde o mais mole (dureza 1) até o mais duro (dureza 10) e estão listados na Tabela 2.

Os minerais que possuem estruturas mais densas e, portanto, maior massa específica, são em geral os mais duros. Por exemplo: a calcita, de fórmula química CaCO_3 , tem massa específica de 2,72 e dureza 3, enquanto a aragonita, de mesma fórmula química, tem massa específica de 2,94 e dureza 4. Para uma avaliação rápida, nota-se que a ação da unha de um dedo corresponde a uma dureza de 2,5 e a da ponta de uma faca, 5,5.

A dureza de um mineral pode ser considerada como sendo sua resistência à deformação. Deste modo, esta determina o poder de abrasão do pigmento e o esforço requerido para reduzi-lo a tamanhos de partículas adequados. A dureza também é função das forças de ligação existentes entre átomos do cristal.

Medir quantitativamente a dureza de pigmentos é difícil, porém existem aparelhos que determinam seu poder abrasivo. A Tabela 1 apresenta valores de abrasão, medidos no equipamento Valley⁴.

TABELA 1 — Algumas propriedades dos pigmentos

Pigmento	Composição química (%)	Sistema	Hábito	Tamanho máximo de partícula (m)	Massa específica	Material não-volátil a 105°C (%)	Abrasividade, Valley Iron Works - 6 000 ciclos (mg)	Índice de refração	Coeficiente de espalhamento (100 S)	Reflectância (%)	
										(medida GE)	(medida GE)
Caulim	43-52 SiO ₂ ; 34-42 Al ₂ O ₃	Triclínico	"Pilha"	2-5	2,60	99,5	15	—	9,5-11,5	74	81,9 88,3
Caulim	43-52 SiO ₂ ; 34-42 Al ₂ O ₃	Triclínico	Laminar	0,25-5	2,61	99,6	11	1,55	14-16	81	84,5 87,9
Caulim	43-52 SiO ₂ ; 34-42 Al ₂ O ₃	Triclínico	Laminar	0,25-3	2,60	88,9	15	1,55	21	88,0	91,0 92,0
Caulim calcinado	52 SiO ₂ ; 43 Al ₂ O ₃	—	Laminar	0,5-7	2,63	—	140-300	—	—	—	92,0 —
Silicoaluminato	67 SiO ₂ ; 12 Al ₂ O ₃ ; 9 Na ₂ O	—	Esférico	0,025	2,10	88,9	10-15	1,55	22,4	—	92,7 95,0
Silicato de cálcio	79,5 SiO ₂ ; 7,2 CaO; 12,9 voláteis	—	Esférico	0,10	2,08	91,9	—	1,50	25,4	86,2	96,5 96,0
Silica	87 SiO ₂ ; 0,4 CaO; 11,6 voláteis	—	Esférico	0,07	1,95	94,3	9,0	1,46	20,6	94,5	93,2 90,5
Terra diatomácea natural	83 SiO ₂ ; 3,5 Al ₂ O ₃ ; 3 voláteis	—	Característico de diatomácea	1-8	2,1	97,0	40-175	1,46	29	62	68 78
Terra diatomácea processado	91,8 SiO ₂ ; 3,3 Al ₂ O ₃ ; 1,3 Fe ₂ O ₃	—	Característico de diatomácea	1-8	2,30	99,8	200-1000	1,45	17	—	90 —
Talco	52-63 SiO ₂ ; 27-34 MgO	Monoclínico	Laminar	3-8	2,80	—	—	1,57	—	—	85 —

(continua)

TABELA 1 — Algumas propriedades dos pigmentos (continuação)

Pigmento	Composição química (%)	Sistema	Hábito	Tamanho máximo de partícula (m)	Massa específica	Material não-volátil a 105°C (%)	Abrasividade, Valley Iron Works - 6 000 ciclos (mg)	Índice de refração	Coeficiente de espalhamento (100 S)	Reflectância (%)	
										(medida GE)	(medida GE)
Carbonato de cálcio natural	96 CaCO ₃	Trigonal	Romboédrico	3	2,65	—	13-30	1,65	—	—	93 —
Carbonato de cálcio precipitado	98,6 CaCO ₃	—	Romboédrico	0,3	2,65	—	7	1,65	25	99,0	99,5 98,7
Carbonato de cálcio dolomita	65 CaCO ₃ ; 35 Mg(OH) ₂	—	Romboédrico	0,3	2,50	—	16	1,53	—	—	95 —
Sulfato de cálcio	98 CaSO ₄	Trigonal	Acicular	0,5-6,0	2,9	99,75	—	1,57	9,4	97,0	97,0 96,0
Sulfato de bário	97 BaSO ₄	—	Cilíndrico	0,5	4,35	99,97	11	1,64	12	—	98,5 95,9
Sulfeto de zinco	95 ZnS	—	Acicular	0,3	4,0	—	—	2,37	—	—	98,0 —
Dióxido de titânio anatásio	98 TiO ₂	Tetragonal	Prismático e acicular	0,3	3,9	100	19	2,55	41,5	82,5	97,8 96,9
Dióxido de titânio rutilo	98,5 TiO ₂	Tetragonal	Prismático e acicular	0,35	4,2	100	17	2,71	57	45,0	98,0 98,25

Fonte: Garey⁷ e Libby⁴.

TABELA 2 — Escala de dureza MOHS

Mineral	Dureza
Talco	1
Gipsita (gesso)	2
Calcita	3
Fluorita	4
Apatita	5
Feldspato	6
Quartzo	7
Topázio	8
Coríndon	9
Diamante	10

Fonte: Dana e Hurlbut⁶.

Tamanho e forma de partículas

O tamanho e a forma dos minerais empregados como carga ou pigmento são importantes, uma vez que influenciam tanto suas propriedades quanto seus comportamentos. O tamanho das partículas, sua distribuição granulométrica e área superficial específica são parâmetros comumente usados para caracterizar um sistema sólido, na forma de pó. Estes parâmetros geram informações relativas à finura e às propriedades superficiais do mineral, fatores diretamente relacionados à reologia de suas suspensões e à sua atuação como carga ou pigmento.

2.1.1 Propriedades ópticas^{3,4,7}

Um raio de luz, ao incidir sobre um meio específico, se espalha (por refração, reflexão e difração) e é absorvido. No caso, absorção significa a transformação de parte desta energia radiante em outra (como, por exemplo, em energia térmica e de transição eletrônica).

O poder de espalhamento e de absorção de luz de um meio específico é dado, respectivamente, pelos coeficientes de espalhamento, expresso por S , e de absorção, expresso por K .

As propriedades do papel, tais como alvura e opacidade, estão relacionadas com o fato deste apresentar alto grau de espalhamento de luz e absorção mínima.

O coeficiente de espalhamento indica o poder de opacidade de um meio de alvura constante e vice-versa. A opacidade de um papel pode ser melhorada, usando-se materiais que aumentam K , como pigmentos coloridos, corantes ou mesmo fibras não-branqueadas. A refletividade é

função da razão K/S , sendo que quanto maior for esta, menor será a reflexão que o meio apresenta (Tabela 1).

As propriedades ópticas de um papel com carga ou revestimento dependem, em grande parte, do mineral usado. Nas propriedades ópticas influenciam também os processos de fabricação do papel, de seu revestimento e de sua calandragem, além da pasta celulósica que o constitui e dos aditivos empregados em sua fabricação.

Refração

A propriedade que uma substância possui de inclinar ou alterar o caminho do raio de luz é chamada de refração (Figura 6).

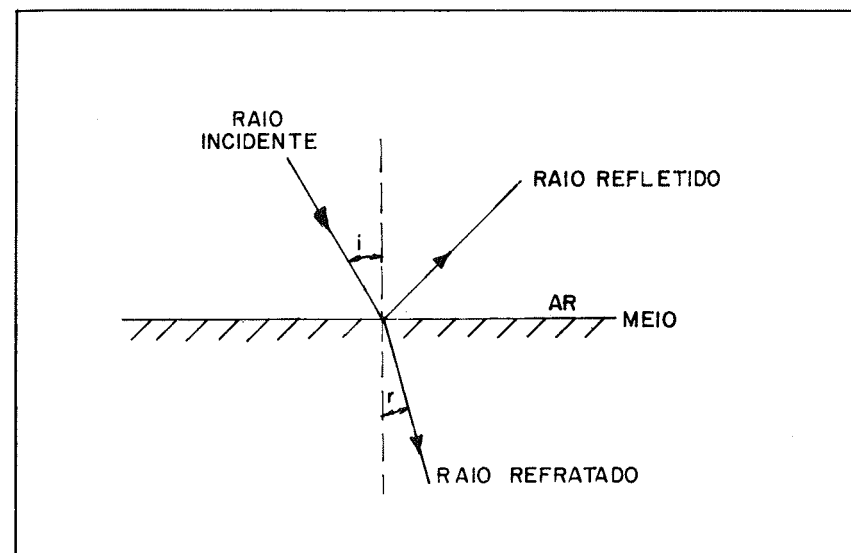


FIGURA 6 — Índice de refração

A relação entre os caminhos da luz incidente e refratada (Lei da Refração) foi descoberta em 1620 por Willebord Snellius, sendo também frequentemente chamada de Lei de Snell. Snell demonstrou que a razão entre os senos dos ângulos da luz incidente e da luz refratada, quando referida ao ar ou ao vácuo, e sob condições controladas é constante para uma determinada substância. Esta razão é expressa pela relação a seguir,

onde a constante n é chamada de *índice de refração* e é função da temperatura, da pressão e do comprimento de onda.

$$\frac{\text{sen } i}{\text{sen } r} = n$$

De fato, a razão $\text{sen } i/\text{sen } r$ é uma manifestação da razão das velocidades da luz no ar e na substância mais densa, sendo que a velocidade da luz é sempre menor na última. Deste modo, a Lei de Snell pode ser expressa como sendo:

$$\frac{V(\text{ar})}{V(\text{meio denso})} = n$$

Quanto maior densidade a substância apresentar, menor será a velocidade da luz transmitida através dela, e maior será também o índice de refração, assim como o caráter da inclinação da luz. Por exemplo: se a velocidade da luz no ar é de 300 000 km/s e a velocidade na substância mais densa é de 150 000 km/s, então:

$$n = \frac{300\,000 \text{ km/s}}{150\,000 \text{ km/s}} = 2,00$$

Se forem consideradas somente as velocidades relativas e a unidade atribuída como sendo a velocidade da luz no ar (na realidade no vácuo), então, para esta substância:

$$n = \frac{1,0}{0,5} = 2,00$$

O índice de refração é o recíproco da velocidade relativa da luz na substância com relação àquela do ar. Este índice aumenta em materiais que possuem átomos de fácil polarização e naqueles que possuem grande quantidade destes átomos. Isto acontece porque à onda de luz está associado um campo elétrico que oscila rapidamente (descrito na Figura

7 pelo vetor E). Este campo faz com que a onda caminhe ainda mais lentamente em materiais que apresentam polarização. Ânions grandes, como O^{2-} e S^{2-} , são imediatamente polarizados. Entre os cátions mais comuns, os de transição, como Ti^{4+} , Fe^{3+} , Mn^{4+} , são os que se polarizam mais facilmente.

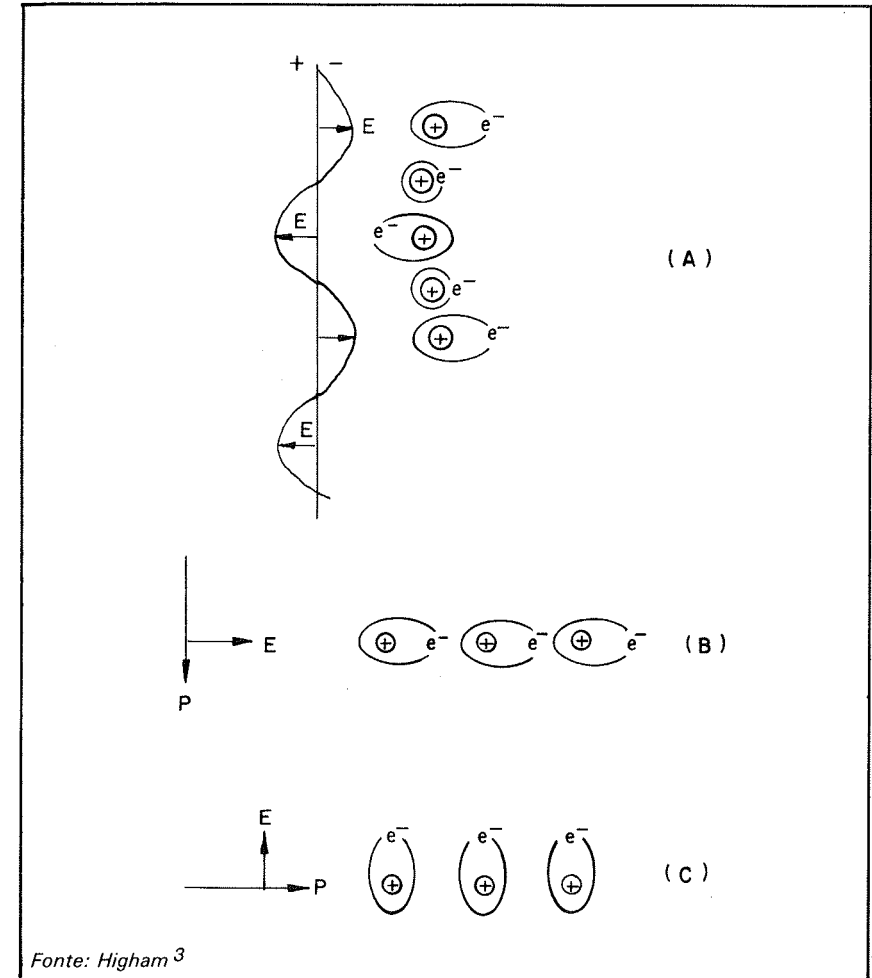


FIGURA 7 — Polarização do elétron de um átomo pela onda de luz. A - paralelamente à coluna de átomos; B - perpendicularmente à fileira de átomos; C - através da fileira de átomos

No caso de líquidos, gases, sólidos amorfos e cristais isométricos (cúbicos), o índice de refração não varia com a direção da luz incidente. Porém, para cristais que apresentam anisotropia, oscila com a direção de incidência da luz no cristal e depende da direção de vibração da luz e não da sua propagação³. Um único valor de n caracteriza um cristal isotrópico. No entanto, no caso dos cristais hexagonal e tetragonal (Quadro 1), são necessários dois índices de refração distintos n_e (luz paralela ao eixo c) e n_n (luz perpendicular ao eixo c). Estes cristais são uniaxiais, pois a luz que corre perpendicular ao eixo c (eixo óptico) comporta-se como nas substâncias isotrópicas.

Cristais com simetrias mais baixas — ortorrômbico, monoclinico, triclinico — têm três índices de refração distintos n_α , n_β e n_γ . Estes cristais são biaxiais porque contêm dois eixos ópticos, ou seja, direções pelas quais a luz migra sem ser afetada (Quadro 1).

Para substâncias anisotrópicas, o índice de refração é a média dos seus vários índices.

A opacidade de um meio está relacionada com o índice de refração. Quanto maior o número de interfaces no meio e a diferença de seus índices de refração, maior será a opacidade deste meio. Assim, quanto maior a diferença entre o índice de refração do mineral (empregado como carga ou em tinta de revestimento) e o índice do meio que o circunda, maior será a opacidade atribuída por este.

Um papel saturado com água, por exemplo, é menos opaco do que um papel seco, pois os índices de refração da celulose (1,55) e da água (1,33) são mais próximos do que os da celulose e do ar (1,00).

Outro exemplo é o de um papel glassine com densidade de 1,35 g/cm³ e 5% de volume de poros que é mais transparente do que um papel tendo densidade de 0,33 g/cm³, mas um volume de poros de 78%.

A Tabela 1 apresenta o índice de refração para diversos pigmentos.

O dióxido de titânio possui um alto índice de refração já que apresenta uma cela unitária, na qual os átomos de oxigênio e de titânio estão fortemente ligados, separados apenas por distâncias pequenas (alta densidade). Além disso, o titânio e o oxigênio são facilmente polarizáveis. O dióxido de titânio, na forma rutilo, possui índice de refração maior do que na sua forma anatásio, devido a primeira forma ser mais compacta.

Reflexão

Embora seja um fenômeno ligado ao espalhamento da luz incidente, a alvura de um pigmento é determinada através da medida da reflexão da luz, a um certo comprimento de onda (normalmente 457 nm), em um aparelho específico para tal. Para a determinação da alvura, a amostra de pigmento deve ser devidamente preparada, de preferência segundo regras normalizadas, pois pequenas variações introduzem erros significativos.

Valores de alvura, medidos em um único comprimento de onda, são convenientes para referências, e são representativos apenas nos casos onde a curva de reflectância é praticamente horizontal. Em caso contrário, o teste de alvura pode levar a interpretações erradas, como, por exemplo, para o dióxido de titânio:

- forma rutilo: a 400 nm, a reflectância é de 45%; a 457 nm, a reflectância é de 90%.
- forma anatásio: a 400 nm, a reflectância é de 82,5%; a 457 nm, a reflectância é de 97,8%.

A Tabela 1 mostra, para diversos pigmentos, valores de reflectância em três comprimentos de onda diferentes.

Difração

A difração acontece quando o comprimento do raio de luz incidente atinge partículas de mesmo tamanho. Embora o fenômeno de difração ocorra, os de refração e reflexão são muito mais significativos no caso.

2.2 PROPRIEDADES QUÍMICAS

As propriedades de um mineral dependem não só da geometria do arranjo de seus átomos e da natureza das forças elétricas que mantêm estes unidos, mas também da sua composição química.

Por muito tempo, estabeleceu-se a classificação dos minerais sobre uma base química. De fato, existe uma relação entre a composição química de um mineral e a morfologia de seus cristais. Tal relação deu origem a uma ciência — cristalografia — cuja meta é a elucidação das relações entre a composição química, a estrutura interna e as propriedades físicas da matéria cristalina.

No entanto, a análise química quantitativa como único meio de classificar um mineral pode levar a situações ambíguas. Um exemplo é o caso da calcita e aragonita, que são quimicamente iguais (ambas carbonato de cálcio com o mesmo percentual de cálcio e carbonato), mas que diferem em quase todas as outras propriedades: a calcita é escalenoédrica hexagonal, enquanto a aragonita é ortorrômbica; a calcita tem clivagem romboédrica perfeita, e a aragonita, clivagem pinacoidal e prismática. Ambas diferem ligeiramente na dureza e na densidade relativa e mostram padrões de difração de raios X totalmente diferentes.

Concluindo, as propriedades químicas de um mineral são funções dos átomos que entram em sua composição e também do arranjo que estes vão formar.

3 CAULIM

A argila é uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por argilo-minerais, podendo conter como impurezas outros minerais.

Argilo-minerais são silicatos de alumínio hidratados, contendo em certos tipos outros elementos, como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio etc. Os principais argilo-minerais são caulinita, ilita e montmorilonita.

O caulim é uma rocha predominantemente constituída por caulinita. A bentonita, por sua vez, é constituída predominantemente por montmorilonita. Caulim e bentonita são as duas principais argilas usadas na indústria de papel.

Os caulins podem provir de depósitos primários ou secundários. Os primários são aqueles que se formam pela alteração de rochas cristalinas, como o granito, e permanecem no próprio local de origem, e os secundários são aqueles transportados do seu local original e sedimentados em outro.

O caulim destinado à fabricação de papel é constituído basicamente por caulinita, cuja fórmula é $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$.

Estruturalmente, a caulinita consiste em uma folha octaédrica de alumina e uma folha tetraédrica de sílica. Estas folhas formam cristais com simetria triclínica. Deste modo, os cristais são placas pseudo-hexagonais, normalmente microscópicos. A Figura 8 mostra o arranjo dos átomos em uma cela unitária da caulinita.

A caulinita é um mineral bastante utilizado na fabricação de papel, sendo empregada como carga e em formulações de tinta de revestimento.

A bentonita é, assim como o caulim, um silicato de alumínio hidratado, contendo pequenas proporções de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Possui partículas extremamente pequenas, grande área superficial e alta capacidade de troca iônica. Devido as suas características, a bentonita é usada principalmente:

- em operações de destintamento de aparas, onde sua função principal é a de dispersar e sorver o pigmento da tinta;
- na fabricação de papel, para prevenir aglomeração de "pitch", ceras e materiais resinosos;
- para aumentar a viscosidade de certos tipos de tinta de revestimento;
- na manufatura de papéis autocopiativos.

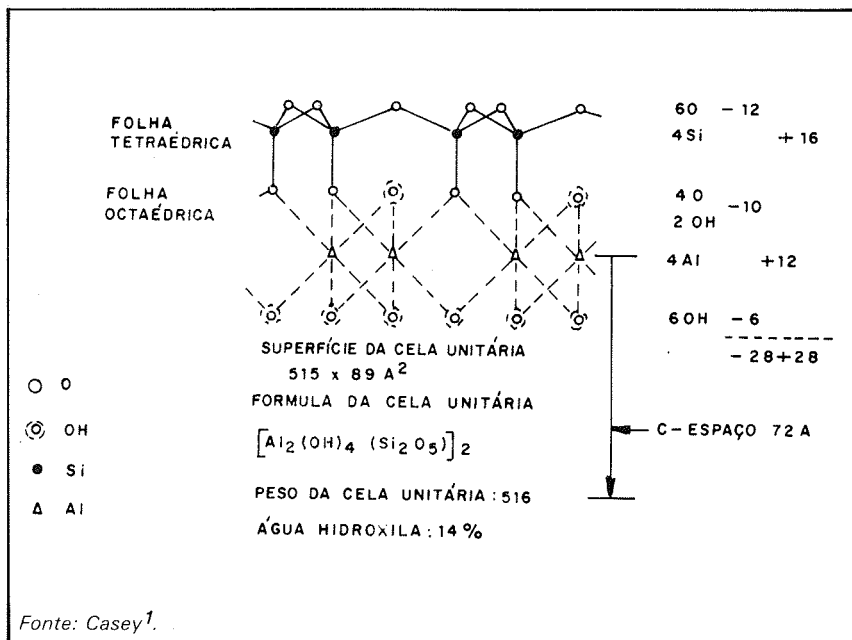


FIGURA 8 — Desenho esquemático da célula unitária da caulinita

3.1 PREPARAÇÃO COMERCIAL

Os caulins, para serem empregados na fabricação de papel, devem ser beneficiados, uma vez que são impuros. Este processo pode ser feito a seco ou a úmido.

Processo a seco

É um processo simples e gera produtos de baixo custo, porém de qualidade inferior aos obtidos pelo processo a úmido. Neste processo, o caulim é inicialmente desagregado, depois é levado para dentro de uma corrente de ar, que vem em sentido contrário e à velocidade constante. Esta corrente leva as partículas situadas em uma determinada faixa de tamanho para as câmaras coletoras. Caulins beneficiados pelo processo a seco são normalmente empregados como carga e não em tintas de revestimento.

Processo a úmido

Neste processo, o caulim, após ser minerado, é separado em partículas pequenas e misturado com água e agentes dispersantes (geralmente, polifosfato de sódio ou silicato de sódio), formando uma lama. Esta é peneirada para remover os "grits" (material abrasivo de tamanho superior a 44 µm ou o que fica retido na peneira ABNT n° 325, abertura de 0,044 mm). Após a remoção dos "grits", a lama de caulim é centrifugada para separar as partículas mais grossas das mais finas.

A fração do caulim contendo partículas mais grossas é usada como carga para papel, ou continua a ser processada, a fim de fornecer novas frações contendo partículas menores, adequadas à preparação de tintas de revestimento.

A fração do caulim contendo as partículas mais finas pode ser usada em tintas para revestimento de papéis, tintas de alto brilho para parede, tinta de impressão, cerâmica especial e artefatos de borracha. Comumente, esta fração passa por uma série de processos para remover traços de impurezas, melhorar a alvura, alterar a distribuição do tamanho das partículas e ajustar a reologia.

O processo de beneficiamento a úmido do caulim geralmente origina produtos mais uniformes, de pureza elevada e alvura maior do que as do caulim proveniente do processo a seco.

3.2 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

O caulim possui propriedades físicas e químicas desejáveis para seu uso na fabricação de papel. Dentre elas, cor branca, baixo poder de abrasão, partículas finas e na forma de placas e quimicamente inerte no meio em que é usado.

A Tabela 3 mostra as propriedades físicas típicas de um caulim da Georgia (EUA), destinado a tintas de revestimento. A Tabela 4 mostra a composição química de dois caulins da Georgia (EUA), destinados a tintas de revestimento, e a Tabela 5, a composição de caulins nacionais para carga (de n° 1 a 10) e tintas de revestimento (n° 11).

A área superficial do caulim depende do tamanho, da distribuição granulométrica, da razão entre a largura e a altura de suas partículas e da configuração das mesmas.

A presença de ferro confere ao caulim uma coloração indesejável, que vai de amarelada a avermelhada. Esta contaminação pode ser retirada por meio de processos específicos. A quantidade global de ferro presente no caulim pode variar entre 0,2 e 1,0%, sem afetar significativamente a qualidade do caulim para revestimento¹.

O caulim possui duas moléculas de água de constituição, que se perdem quando o mesmo é aquecido à temperatura elevada.

TABELA 3 – Propriedades físicas de um caulim da Georgia (EUA) para tintas de revestimento

Massa específica	2,62
Índice de refração	1,57
Dureza (escala Mohs)	1,5-2
Temperatura de fusão (°C)	1 850
Abrasão Valley	4-10
Alvura GE (457 nm)	75-91
Sistema cristalino	Triclínico

Fonte: Casey¹.

TABELA 4 – Composição química de caulins da Georgia (EUA)

Composição	Caulim A (%)	Caulim B (%)	Teórico (%)
SiO ₂	45,30	46,77	46,3
Al ₂ O ₃	38,38	37,79	39,8
Fe ₂ O ₃	0,30	0,56	—
TiO ₂	1,44	0,02	—
MgO	0,25	0,24	—
CaO	0,05	0,13	—
Na ₂ O	0,27	0,05	—
K ₂ O	0,04	1,49	—
Perda a 950°C (água de constituição)	13,97	12,79	13,9

Fonte: Casey¹ e Hagemeyer⁸.

A capacidade de troca iônica do caulim é baixa, normalmente menor do que 10 meq/100 g e a da bentonita varia de 50 a 150 meq/100 g.

3.3 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

As propriedades reológicas, ou seja, propriedades de fluxo de uma suspensão de caulim são complexas. As variáveis mais importantes, relacionadas à reologia destas suspensões, são: área superficial, tamanho e empacotamento de partículas. Estas propriedades serão tratadas detalhadamente no item 11.

3.4 CAULIM CALCINADO

O caulim pode receber tratamento térmico originando o *caulim deshidroxilado* (ou *parcialmente calcinado*) e o *caulim calcinado*. O *caulim par-*

TABELA 5 – Composição química de caulins nacionais

Composição	Caulim										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Silício (em SiO ₂) (%)	47,6	44,6	44,7	48,4	46,2	45,0	45,3	44,4	46,3	46,9	44,0
Alumínio (em Al ₂ O ₃) (%)	37,2	40,1	39,8	35,9	38,7	39,1	39,2	40,4	38,3	37,6	38,5
Ferro (em Fe ₂ O ₃) (%)	0,62	0,34	0,34	0,37	0,25	0,40	0,33	0,31	0,56	0,59	1,84
Titânio (em TiO ₂) (%)	<0,04	<0,04	<0,04	0,04	<0,04	0,10	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	1,12
Cálcio (em CaO) %	<0,04	<0,04	<0,04	0,15	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04	0,09	1,12	<0,05
Magnésio (em MgO) (%)	0,14	<0,05	<0,05	0,51	0,06	0,10	0,09	<0,05	0,08	0,08	<0,06
Sódio (em Na ₂ O) (%)	0,16	0,06	0,08	0,94	0,10	0,10	0,09	0,05	0,10	0,14	0,05
Potássio (em K ₂ O) (%)	1,36	0,32	0,29	2,20	0,57	1,22	0,98	0,25	1,46	1,50	<0,05
Perda ao fogo à 1 000°C (%)	12,8	14,4	14,5	11,4	14,0	13,9	13,9	14,8	13,0	12,9	14,2
Resíduo mineral à (900 ± 25)°C (%)	87,3	85,7	85,6	88,8	86,2	86,5	86,5	85,7	86,7	87,0	—
pH	4,1	3,3	3,1	3,5	3,5	3,4	3,1	3,2	4,3	2,7	5,0

Notas 1. Os resultados referem-se ao material seco em estufa.

2. Procedência dos caulins: 1 – Paraíba; 2 – São Paulo; 3 – Espera Feliz (MG); 4 – Carangola (MG); 5 – Ubá (MG); 6 – Mar de Espanha (MG); 7 – Juiz de Fora (MG); 8 – Arcos (MG); 9/10 – Mogi das Cruzes (SP); 11 – Amazon 88.

Fonte: Bugajer⁹.

cialmente calcinado é obtido controlando-se a temperatura de calcinação em torno de 450 a 700°C, a fim de que os grupos hidroxilas da caulinita se transformem em vapor d'água. O *caulim calcinado* é obtido com tratamento a uma temperatura entre 1 000 e 1 050°C.

A introdução de caulim na tinta de revestimento, total ou parcialmente calcinado, melhora a alvura e aumenta a opacidade e a receptividade da tinta de impressão.

3.5 PAPEL REVESTIDO COM TINTAS À BASE DE CAULIM

As propriedades do papel revestido mais afetadas pelo caulim são: alvura, opacidade, brilho, maciez e receptividade à tinta de impressão.

Alvura

Diferenças de um ponto na alvura do caulim podem resultar em apenas 0,2% na alvura do papel revestido, a qual sofre uma influência muito mais significativa da estrutura do revestimento, uma vez que a luz refratada é resultante dos índices de refração associados aos diversos constituintes do revestimento¹.

Opacidade

Como a alvura, também a opacidade de um papel revestido é influenciada pelo empacotamento das partículas de caulim, pela forma das partículas, pela sua distribuição granulométrica e pelo volume de poros do revestimento. O aumento do volume de poros favorece a opacidade, porém, partículas orientadas e maior empacotamento produzem efeito contrário.

Brilho

O brilho de um papel revestido parece estar diretamente relacionado ao tamanho das partículas do caulim, pois quanto menores as partículas, maior será o brilho que o papel apresentará. Este depende também, em parte, do volume dos poros do revestimento. Por este motivo, o aumento da quantidade de ligante pode diminuir o brilho.

Maciez

Normalmente, a maciez está relacionada à uniformidade do revestimento. Caulins esfoliados revestem melhor o papel base, atribuindo-lhe

maior maciez. Embora exista uma certa correlação entre maciez e brilho, há muitas exceções, uma vez que a maciez independe de fenômenos ópticos.

Receptividade à tinta de impressão

A receptividade exibida pelo papel revestido está relacionada à permeabilidade da camada de revestimento, propriedade que depende do volume dos poros. Caulins com partículas de pequeno diâmetro e com orientação aleatória apresentam boa receptividade à tinta de impressão.

4 CARBONATO DE CÁLCIO

Depois do caulim, o carbonato de cálcio é o pigmento mais importante para a indústria de celulose e papel. É usado como carga no papel e também em formulações empregadas para revestir papéis. Neste caso, sua incorporação visa, comumente, aumentar a alvura, opacidade e receptividade à tinta de impressão.

O carbonato de cálcio pode ter procedência natural, quando obtido através da moagem da pedra calcária ou ser um produto industrial, quando obtido via reações químicas.

Na natureza, o carbonato de cálcio ocorre em duas formas cristalográficas: calcita e aragonita. Destas, a calcita é a única forma termodinamicamente estável. A aragonita é metaestável e muda irreversivelmente para calcita quando aquecida à temperatura de 440°C ou acima. Na presença de água, esta mudança pode ocorrer à temperatura ambiente¹. Devido a sua metaestabilidade, a aragonita é menos comum na natureza do que a calcita, ocorrendo apenas em baixas temperaturas, próxima a superfícies de depósitos. Tanto a calcita quanto a aragonita podem ser obtidas sinteticamente.

A calcita pertence ao sistema hexagonal e a aragonita ao ortorrômbico. Enquanto a aragonita apresenta, normalmente, forma (hábito) prismática alongada ou acicular, a calcita tem hábitos extremamente variados.

4.1 PREPARAÇÃO COMERCIAL

Os pigmentos de carbonato de cálcio são manufaturados a partir da simples moagem da pedra calcária (*carbonato de cálcio natural*) ou por calcinação e recarbonatação da mesma (*carbonato de cálcio precipitado*).

A moagem da pedra calcária pode ser feita a seco ou a úmido. Após a moagem, faz-se a separação do produto usando-se ar ou água. Na separação com ar, as partículas menores são carregadas por uma corrente de ar, enquanto o material mais grosso retorna ao moinho. A separação com água baseia-se no fato de que o tempo de decantação de uma partícula depende do seu diâmetro; as partículas maiores decantam primeiro que as menores. Desta maneira, pode-se separar o produto proveniente do moinho em diversas frações.

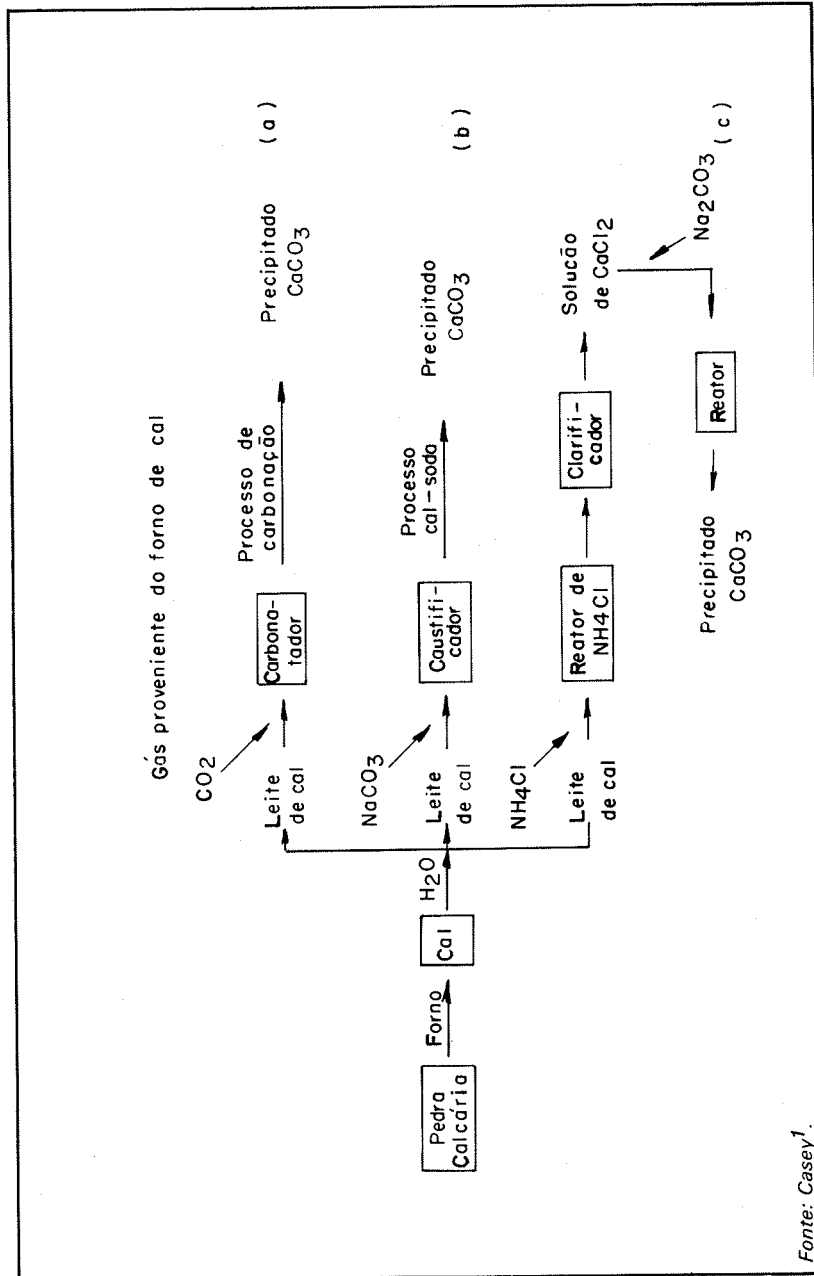


FIGURA 9 — Carbonato de cálcio precipitado

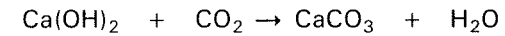
Na manufatura do *carbonato de cálcio precipitado*, a pedra calcária é calcinada, decompondo-se em CO_2 e cal. A cal é peneirada e transformada pela adição de água em lama de cal. As condições desta etapa devem ser bem controladas, uma vez que as características da lama de cal afetam as propriedades físicas do carbonato de cálcio obtido.

A lama de cal pode ser convertida em carbonato de cálcio por um dos seguintes processos (Figura 9):

- reação com dióxido de carbono;
- reação com carbonato de sódio;
- reação com cloreto de amônio, produzindo cloreto de cálcio que é tratado, em seguida, com carbonato de sódio.

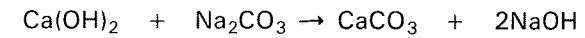
Reação com dióxido de carbono

Embora este processo seja mais complexo, é o mais utilizado, já que as matérias-primas são de baixo custo e facilmente disponíveis. Neste processo, a forma e o tamanho das partículas são determinados pelas condições da reação, que incluem variáveis como concentração, temperatura, tipo e intensidade de agitação e pH. Podem ser empregados aditivos para alterar o tamanho das partículas e o desempenho específico do precipitado. A reação química envolvida corresponde a:



Reação com carbonato de sódio

A reação química deste processo é:



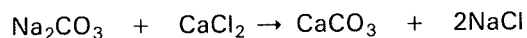
Neste processo, as propriedades do carbonato de cálcio dependem também das condições da reação. Quando usado por produtores de soda, o objetivo principal do processo é a produção de soda cáustica, sendo o carbonato de cálcio um subproduto de alta granulometria, para facilitar a recuperação da soda. No entanto, as condições desta reação podem ser alteradas para produzir um precipitado de carbonato de cálcio com partículas finas, porém isto também resulta em uma queda na eficiência de recuperação da soda cáustica.

A conversão do licor verde em licor branco, durante o processo de recuperação do licor negro de fábricas de pasta celulósica que utilizam

o processo de polpação sulfato, envolve a reação em questão. O carbonato de cálcio, assim formado, pode ser usado para manufatura de tintas que se destinam ao revestimento de papel, desde que seja preparado para tal. A preparação consiste em neutralizar a soda nele contida com dióxido de carbono, ácidos ou sais e, em alguns casos, moer o CaCO_3 para reduzir o tamanho das partículas. Em adição, o produto deve ser classificado para remover "grits" (material abrasivo com tamanho superior a $44 \mu\text{m}$ ou o que fica retido na peneira ABNT n^o 325, abertura de 0,044 mm) e branqueado, quando necessário.

Reação com cloreto de amônio

O leite de cal reage com cloreto de amônio, formando CaCl_2 e liberando NH_3 . Após a purificação, o CaCl_2 é tratado com Na_2CO_3 , formando CaCO_3 . Este é o mais simples dos três processos, correspondendo à reação química:



Em todos os processos citados, a qualidade do produto final depende da seleção e do manuseio das matérias-primas. Comumente, todas as impurezas presentes nas matérias-primas tendem a permanecer no produto final. Variações na concentração dos reagentes e nas condições de reação também afetam as propriedades físicas do produto final.

4.2 MANUSEIO

O carbonato de cálcio pode ser transportado na forma seca ou de lama. No último caso, surgem problemas ligados à estabilidade da viscosidade e decantação da lama, sendo que estes podem ser contornados pelo uso de dispersantes e outros auxiliares de suspensão.

A estabilidade das suspensões de CaCO_3 é dependente do tempo e da temperatura. Estas variáveis devem ser consideradas quando a armazenagem da suspensão se estende por mais de dois dias ou é efetuada a temperaturas acima de 40°C . Para suspensões de carbonato de cálcio, os polifosfatos são dispersantes menos indicados que os poliácridatos.

O carbonato de cálcio natural é, praticamente, livre de aglomerados e se dispersa facilmente. Já o precipitado possui aglomerados e é de difícil dispersão. O tamanho, o número e a dureza dos aglomerados tendem a aumentar à medida que as dimensões das partículas de carbonato de cálcio diminuem.

4.3 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

As características físicas do carbonato de cálcio variam conforme a matéria-prima e o método empregado em sua obtenção.

Os carbonatos de cálcio destinados à fabricação de papel possuem, em geral, partículas de tamanho entre $0,1$ e $30 \mu\text{m}$. Os carbonatos de cálcio precipitados possuem, normalmente, partículas de tamanho inferior a $2 \mu\text{m}$. Os carbonatos com granulometria inferior a $0,1 \mu\text{m}$ são difíceis de manusear e tendem a ser menos opacos.

O carbonato de cálcio proveniente da simples moagem da pedra calcária possui partículas de forma irregular, o que é esperado, uma vez que são resultantes da fragmentação de rochas. Estas partículas tendem a ser sólidas e compactas, diferentes das provenientes dos processos de precipitação, na maioria das vezes mais porosas.

A Tabela 6 apresenta algumas propriedades físicas de alguns carbonatos de cálcio e a Figura 10, a distribuição do tamanho de suas partículas.

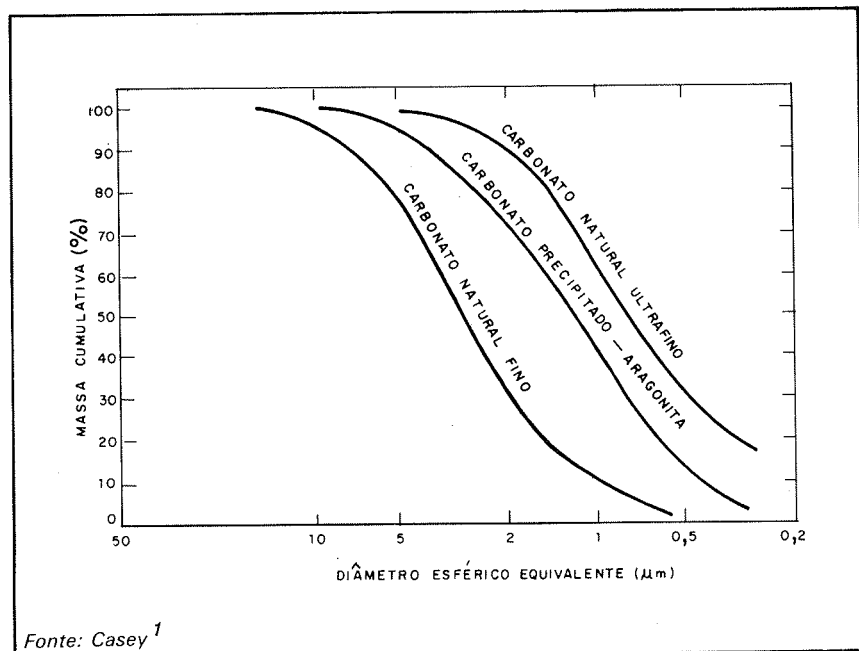
A Tabela 7 apresenta a composição química de pigmentos típicos de carbonato de cálcio. Deve-se observar que os valores reais situam-se em uma determinada faixa, refletindo a variação existente dentro e entre os depósitos de pedra.

TABELA 6 — Propriedades físicas de alguns carbonatos de cálcio

Carbonato de cálcio	Natural		Precipitado	
	fino ^a	ultrafino ^b	calcita	aragonita
Propriedades				
Massa específica	2,71	2,71	2,71	2,93
Índice de refração	1,58	1,58	1,58	1,63
Dureza (escala Mohs)	3	3	3,0	3,5
Temperatura de decomposição ($^\circ\text{C}$)	800-900	800-900	800-900	800-900
Abrasão Valley (mg)	25	10	5	8
Alvura GE	95	96	98	99
Absorção de óleo (cc/100 g)	13	23	30	55
Área superficial (m^2/g)	3,2	9,6	6,8	8,5

(a) Carbonato de cálcio natural fino: o tamanho médio das partículas é em torno de $2,5 \mu\text{m}$ e 99,5% são menores que $15 \mu\text{m}$.

(b) Carbonato de cálcio natural ultrafino: tamanho médio das partículas é inferior a $2 \mu\text{m}$.
Fonte: Casey¹.



Fonte: Casey¹

FIGURA 10 — Distribuição do tamanho das partículas de carbonatos de cálcio, determinada através de Sedígrafo

TABELA 7 — Composição de pigmentos de carbonatos de cálcio

Composição	Tipo 1 ^a	Tipo 2 ^a	Tipo 3 ^a	Tipo 4 ^a
CaCO ₃ (%)	96,93	98,36	98,43	98,62
CaSO ₄ (%)	—	0,08	0,78	0,63
MgCO ₃ (%)	2,43	0,70	0,37	0,21
Al ₂ O ₃ (%)	0,28	0,09	0,07	0,01
Fe ₂ O ₃ (%)	0,09	0,07	0,06	0,01
SiO ₂ (%)	0,37	0,10	0,04	0,02
NaCl (%)	—	—	—	0,10
H ₂ O, perda a 110°C (%)	0,20	0,60	0,25	0,30
pH (solução saturada)	9,1	9,4	10,3	8,5

(a) Tipo 1: pedra calcária; tipo 2: obtido pelo tratamento do leite de cal com dióxido de carbono; tipo 3: obtido pelo tratamento do leite de cal com carbonato de sódio; tipo 4: obtido pelo tratamento do leite de cal com cloreto de amônio e carbonato de sódio.

Fonte: Casey¹.

A composição química de um carbonato indica a atividade superficial a ser esperada e identifica impurezas. Por exemplo:

- um pH alto indica a presença de CaO e um potencial superficial alto;
- óxidos metálicos ou sais atribuem ao carbonato um matiz vermelho, azul ou amarelo;
- óxido de silício faz com que o pigmento seja mais abrasivo.

4.4 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

Há diferenças entre as propriedades reológicas do carbonato de cálcio natural e do precipitado. Estas são mais significativas em alto cisalhamento e serão tratadas com mais detalhes no item 11.

4.5 PAPÉIS REVESTIDOS COM TINTAS À BASE DE CARBONATO DE CÁLCIO

Normalmente, o carbonato de cálcio é usado no revestimento de papéis em conjunto com o caulim, onde contribui para melhorar a alvura, opacidade, maciez e absorção de tinta. A porcentagem de carbonato de cálcio empregada varia, geralmente, entre 5 e 50%, dependendo das propriedades desejadas para o papel revestido e do custo envolvido.

O Quadro 2 mostra as vantagens e desvantagens no uso do carbonato e do caulim, como carga no papel. Estas podem também se estender ao revestimento.

As principais propriedades que determinam o desempenho do carbonato de cálcio são: a forma e a dimensão de suas partículas, sua compo-

QUADRO 2 — Carbonato x caulim: vantagens e desvantagens

Carbonato de cálcio	Caulim
Retenção de água ligeiramente maior	Retenção de água mais baixa
Alvura mais elevada	Alvura menos elevada
Maior grau de poeira	Menor grau de poeira
Maior absorção de óleo	Menor absorção de óleo
Alta opacidade afetada por óleos e graxas	Menor opacidade não afetada por óleos e graxas
Não tende ao escurecimento com a calandragem	Tende ao escurecimento com a calandragem
Afinidade a corantes básicos e diretos	Afinidade a todos os corantes
Menor brilho produzido por calandragem	Maior brilho produzido por calandragem

Fonte: Casey¹.

sição química, seus fenômenos de superfície e sua compatibilidade com os outros componentes da tinta de revestimento. Para melhorar as suas propriedades, o carbonato de cálcio pode ser submetido a pré-tratamentos físicos, que envolvem: compressão de partículas, neutralização das cargas superficiais das partículas e ruptura de agregados.

5 CARACTERIZAÇÃO DO CAULIM E DO CARBONATO DE CÁLCIO

A cada produto é atribuída uma procedência e uma ou diversas aplicações específicas. Espera-se que o fornecedor saiba exatamente o que o consumidor precisa, como também, que este último saiba o que o fornecedor tem a oferecer. Deste modo, a caracterização do produto deve se basear nestes dois pontos de vista, principalmente no seu uso, fonte das exigências de especificações que o produto tem de satisfazer.

No estabelecimento de uma especificação, certas propriedades são selecionadas, às quais são conferidos valores obtidos em ensaios. Para algumas estabelece-se uma faixa de variação ou de tolerância, isto é, um máximo e um mínimo, dentro da qual se situa o valor do ensaio. Outras características, entretanto, apresentam somente uma condição limitante (máximo ou mínimo).

Os minerais são largamente utilizados na fabricação de papel como pigmentos ou cargas. Os pigmentos constituem alta porcentagem na formulação de tinta para revestir papéis. Sua caracterização deve servir para averiguar se satisfazem especificações ou, ainda, permitir visualizar ou prever seu desempenho na tinta para revestimento e no papel revestido.

A caracterização de cargas e pigmentos minerais, para efeito de controle de qualidade, é realizada por exames ópticos, ensaios físicos, análises químicas e físico-químicas, empregando-se métodos de ensaio selecionados, visando a confiabilidade que se quer obter. Tais métodos podem ter caráter particular da empresa ou ser convencionados entre fornecedores e consumidores, permitindo terminologia uniforme e comparabilidade dos resultados.

No caso de cargas e pigmentos, existem inúmeros métodos de ensaio normalizados por entidades nacionais e internacionais. A dificuldade maior está no conhecimento do significado real dos resultados obtidos por esses métodos e na sua correlação com o uso destes minerais.

5.1 TRIÁDE PIGMENTO-TINTA-PAPEL REVESTIDO

As propriedades da tinta de revestimento e do papel revestido com esta dependem, em grande parte, embora não exclusivamente, das pro-

priedades dos pigmentos. Além destes, o ligante e os aditivos também exercem influência sobre a tinta.

A tinta deve ser, principalmente, estável e não-dilatante, ter uma viscosidade adequada ao equipamento de aplicação e possuir um poder aceitável de retenção de água.

Para a qualidade do papel revestido, os tipos de fabricação, de revestimento e calandragem, ao lado da pasta celulósica usada e da presença de aditivos, são tão importantes quanto as características da tinta. As qualidades desejáveis no papel revestido dependem da sua finalidade. Além disso, a escolha de um pigmento pode ser limitada pelos equipamentos de mistura e manuseio disponíveis na fábrica, pelo processo de revestimento a ser empregado e por fatores econômicos. As propriedades decisivas de um pigmento são sua composição química, forma e tamanho das partículas e estrutura cristalina.

O conhecimento da composição química do pigmento permite prever sua compatibilidade com os demais constituintes da tinta e inferir certas propriedades. A forma das partículas do pigmento e a sua distribuição granulométrica afetam as características reológicas da tinta, além de influírem largamente nas propriedades ópticas do papel. O caráter cristalino do pigmento é responsável por sua densidade e dureza.

5.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

O conjunto de métodos selecionados para caracterizar uma carga ou um pigmento deve fornecer dados que permitam prever sua atuação. As informações básicas, no caso, são relativas às características físicas, químicas e reológicas:

- geometria das partículas (forma e tamanho);
- densidade;
- caráter abrasivo;
- alvura;
- viscosidade;
- dispersão;
- análise química.

Deve-se observar que a obtenção destas informações básicas não se resume apenas na execução consciente de um conjunto de procedimentos analíticos. No caso de pós, a amostragem também é um fator de extrema importância nos resultados de análise e merece a devida atenção.

6 AMOSTRAGEM

A preocupação do analista com a exatidão e precisão dos ensaios pode ser em vão, caso a amostra com a qual ele esteja trabalhando não represente adequadamente o corpo de onde provém. Deste modo, é primordial uma amostragem adequada.

Com relação aos pigmentos, o problema de amostragem não é simples. Sua complexidade pode ser sentida quando se considera que as características de muitas toneladas do material são assumidas com base em análises efetuadas com apenas alguns gramas, ou mesmo miligramas de pigmento. Este fato também torna difícil a discussão dos méritos das diversas técnicas de amostragem.

É importante observar que existe uma diferença entre as características de uma pequena amostra de pigmento usada para análise em laboratório e as características do pigmento do corpo de onde esta foi retirada. Tenta-se diminuir esta diferença através de uma amostragem adequada. Porém, de quanto esta distância foi diminuída é uma pergunta de resposta difícil, quando não impossível de se dar.

O ideal seria amostrar um pó quando este ainda está em movimento e ir retirando, do fluxo de pó, pequenas quantidades em intervalos de tempo. Porém, nem sempre as situações que se enfrenta correspondem à do "pó em movimento". Logo, outras técnicas devem ser empregadas.

O item 14 traz uma orientação quanto aos procedimentos adequados para uma amostragem de grandes volumes de cargas e pigmentos.

A amostra proveniente de grandes volumes de cargas e pigmentos freqüentemente é volumosa demais para ser facilmente manuseada. Por isso, deve-se reduzi-la convenientemente antes de levá-la ao laboratório (*amostra para laboratório*). É importante ressaltar que essas pequenas amostras devem preservar ao máximo as características da amostra original¹⁰.

6.1 AMOSTRA PARA LABORATÓRIO

Os procedimentos para reduzir uma amostra para laboratório podem ser manuais ou instrumentais.

6.1.1 Procedimentos manuais

- *Método da concha ("scoop sampling")*^{10,11,12} — É adequado apenas para amostras homogêneas. Seu uso pode ser estendido também a materiais que se apresentam como lamas ou úmidos e que não fluem facilmente, tornando impróprio o uso de métodos instrumentais.

Supondo-se que toda a amostra é heterogênea, é necessário torná-la homogênea, misturando-a antes de subdividi-la, ou, então, usando técnicas de amostragem que produzam subdivisões que representam a amostra de partida.

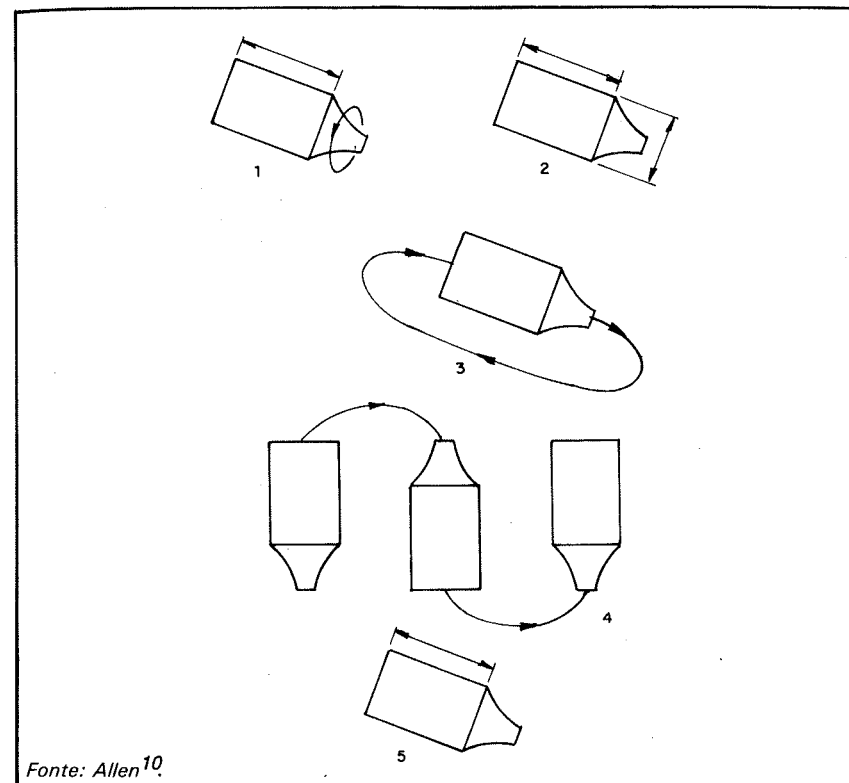
No método da concha, quando o material é um pó, costuma-se agitar a amostra contida em um vasilhame, depois despejá-la em uma folha plástica, achatando o pico da montanha formada e, em seguida, tirar algumas conchas do material. Foram pesquisadas cinco maneiras de agitação, mostradas na Figura 11, usando-se um material contendo, em proporções conhecidas, partículas grossas e finas. Dos tipos de agitação, o número 1 foi considerado o mais adequado.

- *Método do cone quarteado ("coning and quartering")* — É o método mais adequado para materiais que não fluem facilmente e, portanto, não podem ser divididos por meios instrumentais. Consiste em despejar o material formando um monte cônico; em seguida, achatando seu topo e dividir o monte em quatro partes, usando uma lâmina de metal ou de madeira em forma de cruz (Figura 12). Este método é confiável somente se o monte for simétrico em relação a um eixo vertical e se a linha comum aos dois planos de corte coincidir com este eixo.

6.1.2 Procedimentos instrumentais

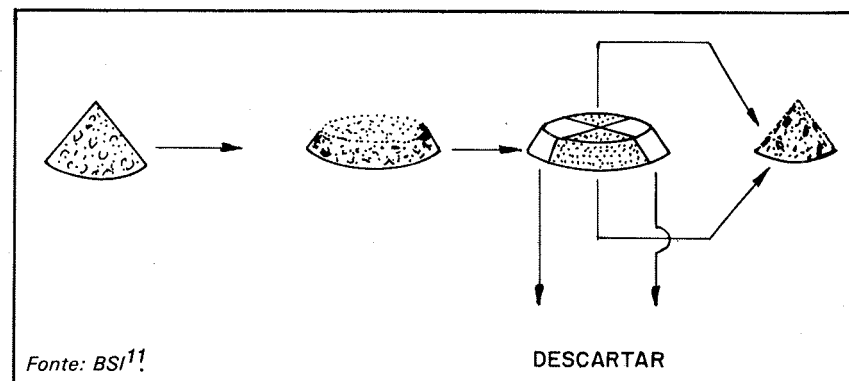
Os métodos instrumentais são aplicáveis apenas para pós que fluem facilmente.

- *Calhas lanceteiras ("chute riffler")* — Este método é utilizado para produzir amostras com volumes superiores a 5 cm³. Emprega-se um equipamento constituído por um cocho de metal contendo um número par de calhas paralelas e de mesma largura, que alimentam, de maneira alternada, dois containeres (Figura 13). Um terceiro container alimenta as calhas. A largura de cada calha não deve ser menor que quatro a cinco vezes o tamanho das maiores partículas encontradas no pó. O material de um dos containeres é descartado e o do outro, recolhido como sendo a amostra.



Fonte: Allen¹⁰

FIGURA 11 — Modos de agitação para misturar pó



Fonte: BSI¹¹

DESCARTAR

FIGURA 12 — Método do cone quarteado

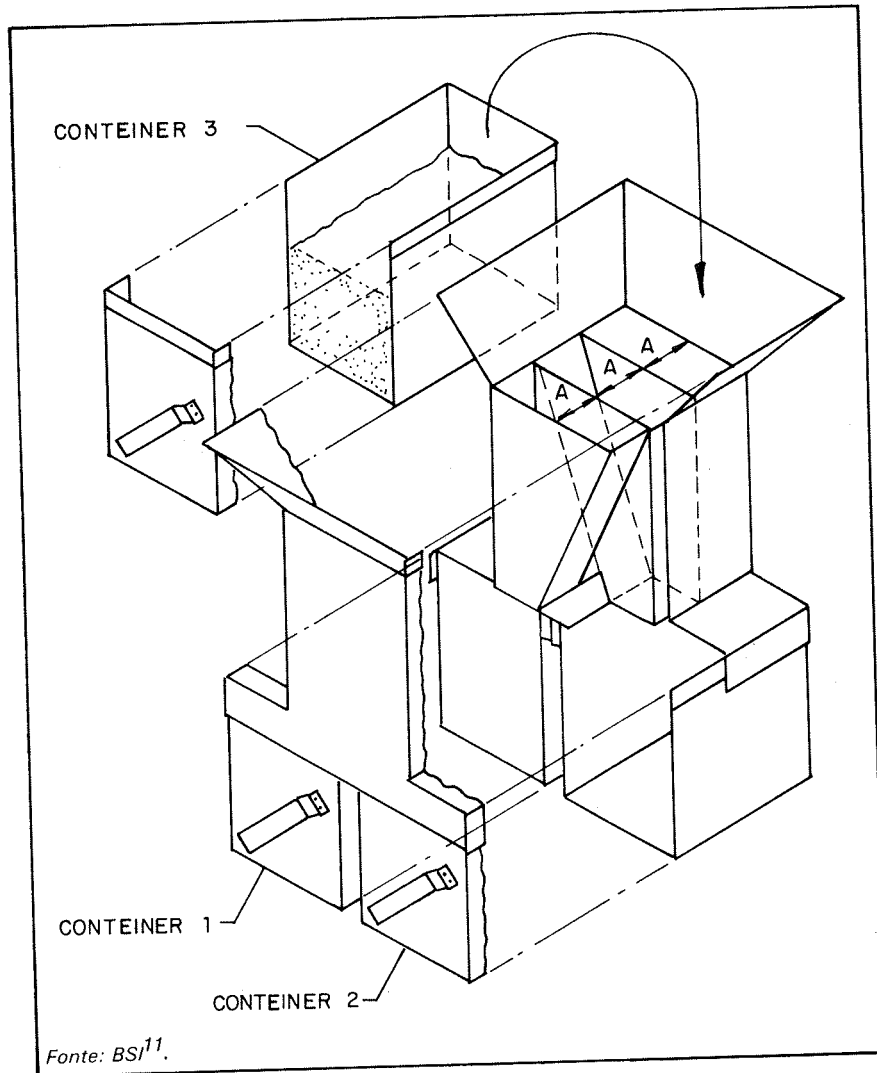


FIGURA 13 – Calhas lanceteiras

- **Amostradores giratórios ("rotary sampling")** – Na amostragem de material particulado, são obtidos melhores resultados se uma corrente do material é amostrada sistematicamente. Nesta corrente, no entanto, não deve haver variações periódicas e seu fluxo deve ser o mais uni-

forme possível. Na prática, as condições citadas podem ser conseguidas quando o material é entregue, por um dispositivo alimentador, a um disco, normalmente giratório, dividido em compartimentos conhecidos por reservatórios (Figura 14).

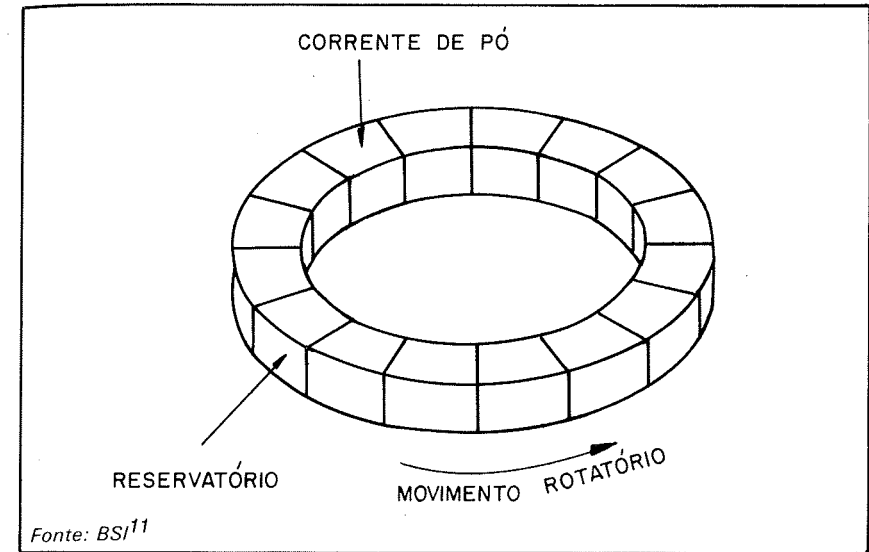


FIGURA 14 – Disco com reservatório

Os equipamentos que usam este princípio podem ter uma alimentação única para os reservatórios do disco, como os das Figuras 15 e 16, ou dividida, como os das Figuras 17 e 18.

No equipamento mostrado na Figura 15, o material é colocado em um contêiner que alimenta uma calha vibratória, a qual, por sua vez, alimenta os reservatórios de um disco giratório.

No equipamento apresentado na Figura 16, o material é colocado em um funil, através do qual atravessa um orifício em direção a um canal giratório que alimenta os reservatórios de um disco estacionário.

Pode-se observar na Figura 17 um equipamento onde o material, contido em um contêiner munido de orifício ajustável, cai sobre um cone que distribuirá o pó nos reservatórios do disco rotatório.

A Figura 18 apresenta um equipamento onde o material contido em um funil cai sobre um distribuidor cônico que alimenta reservatórios de forma truncada dispostos em um disco giratório.

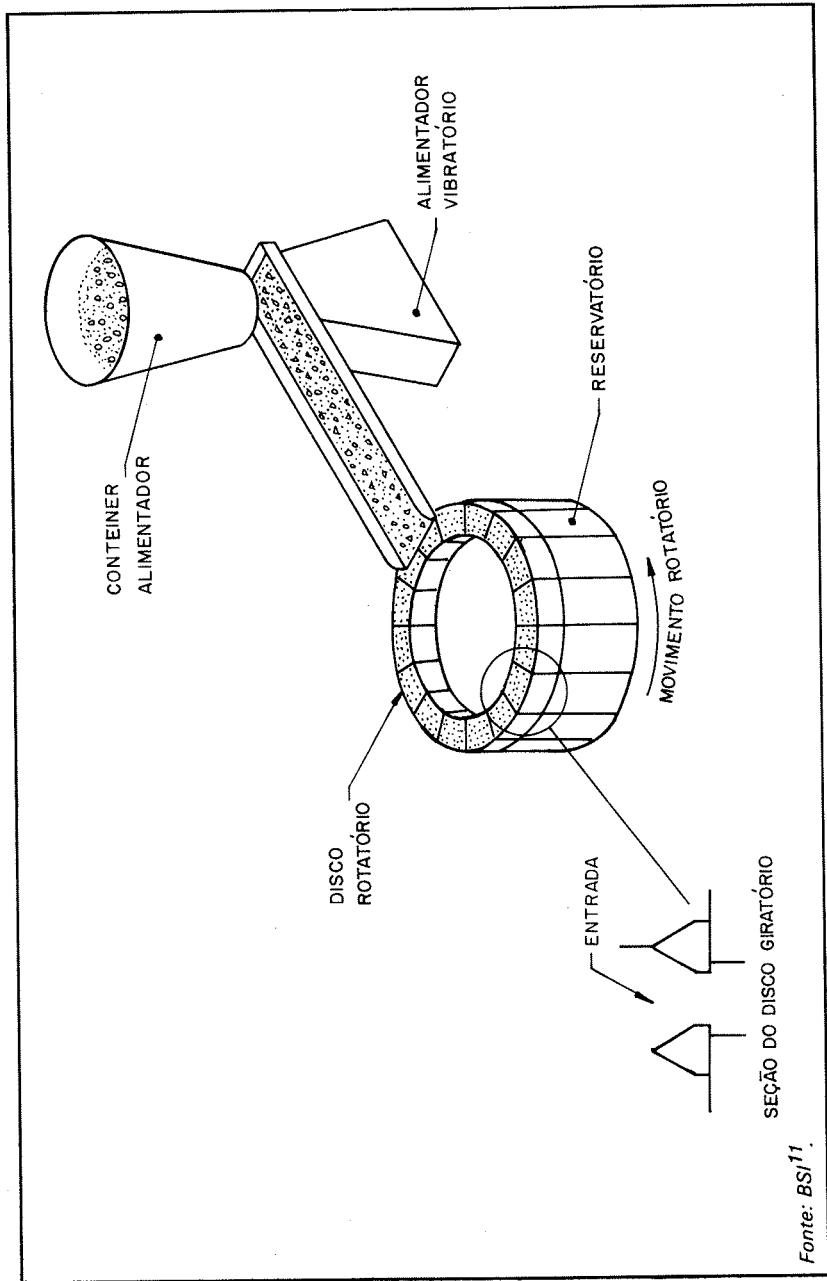


FIGURA 15 — Amostrador com alimentação única aos reservatórios

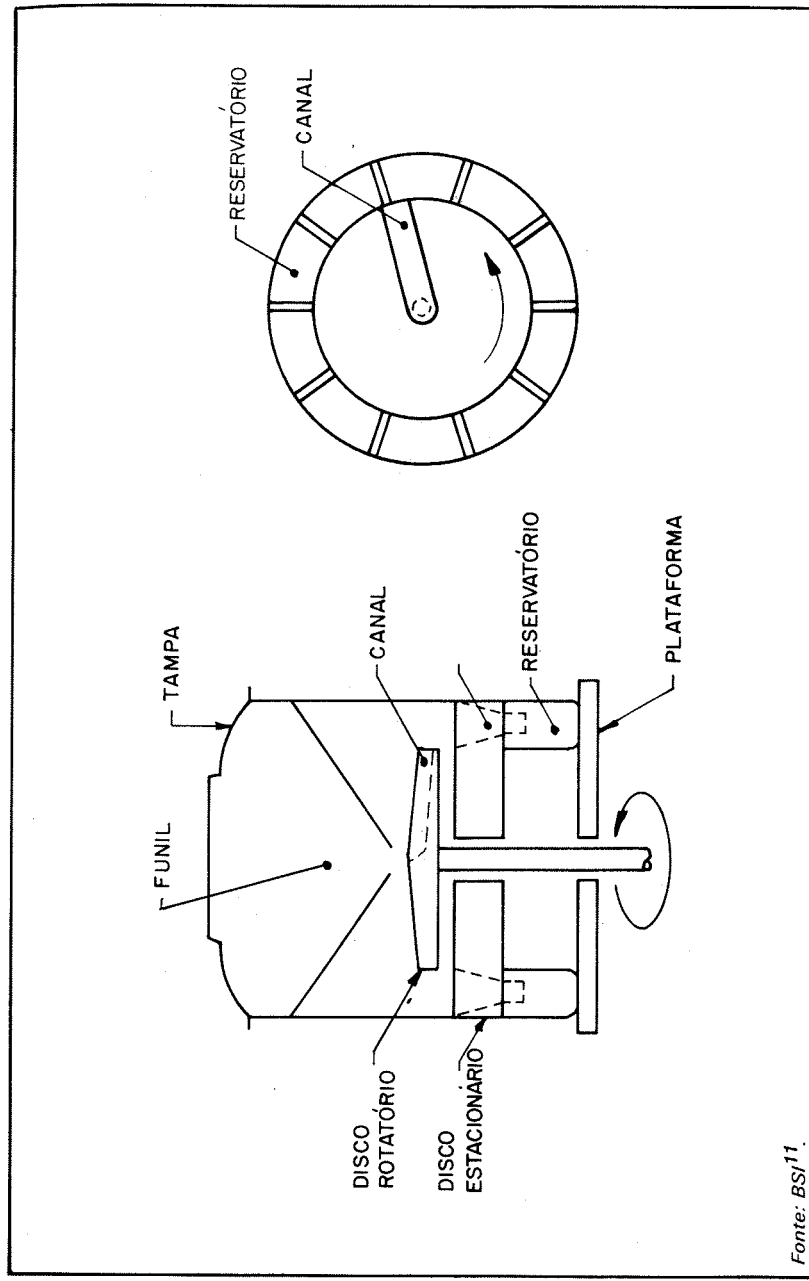


FIGURA 16 — Amostrador com alimentação única aos reservatórios

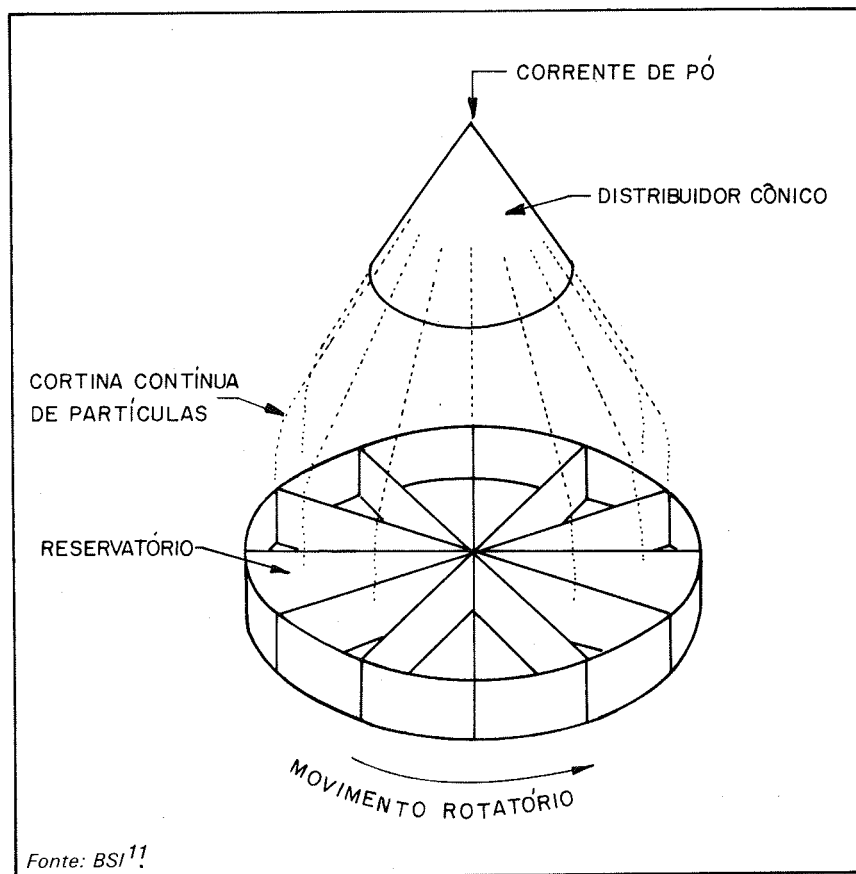


FIGURA 17 – Amostrador com alimentação dividida

Nos amostradores giratórios, a amostra final é obtida combinando-se o conteúdo de alguns reservatórios, de preferência de compartimentos alternados.

Nesta técnica de amostragem, o material é dividido de maneira uniforme nos reservatórios do disco. Quanto maior for o número de incrementos em cada reservatório, menor será a variação entre as subamostras coletadas. O número de incrementos pode ser aumentado usando-se um fluxo baixo de alimentação. Outras condições exigidas para que uma operação seja satisfatória são: rotação uniforme do disco giratório e igualdade de forma e ângulos dos reservatórios que receberão o pó.

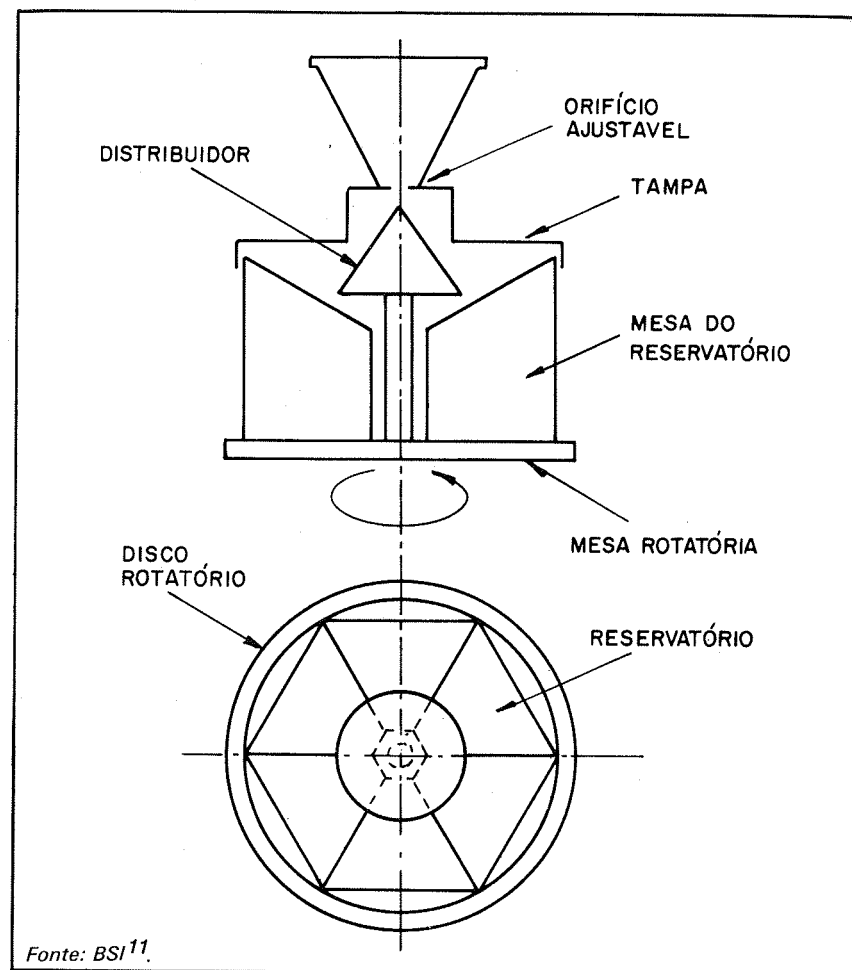


FIGURA 18 – Amostrador com alimentação dividida

6.2 AMOSTRA PARA ENSAIO

A amostra entregue no laboratório (*amostra para laboratório*) passará novamente por outra subdivisão, de onde serão retiradas pequenas quantidades (*amostra ou porção para ensaio*) para servir a determinações específicas.

Em alguns casos, as *porções para ensaio* podem ser retiradas com auxílio de uma espátula ou concha diretamente da *amostra para laboratório*.

rio, após esta ter sido homogeneizada por agitação. No entanto, para alguns casos específicos, ou para trabalhos mais precisos, este procedimento não deve ser aplicado, pois segundo afirmativas de Allen¹⁰:

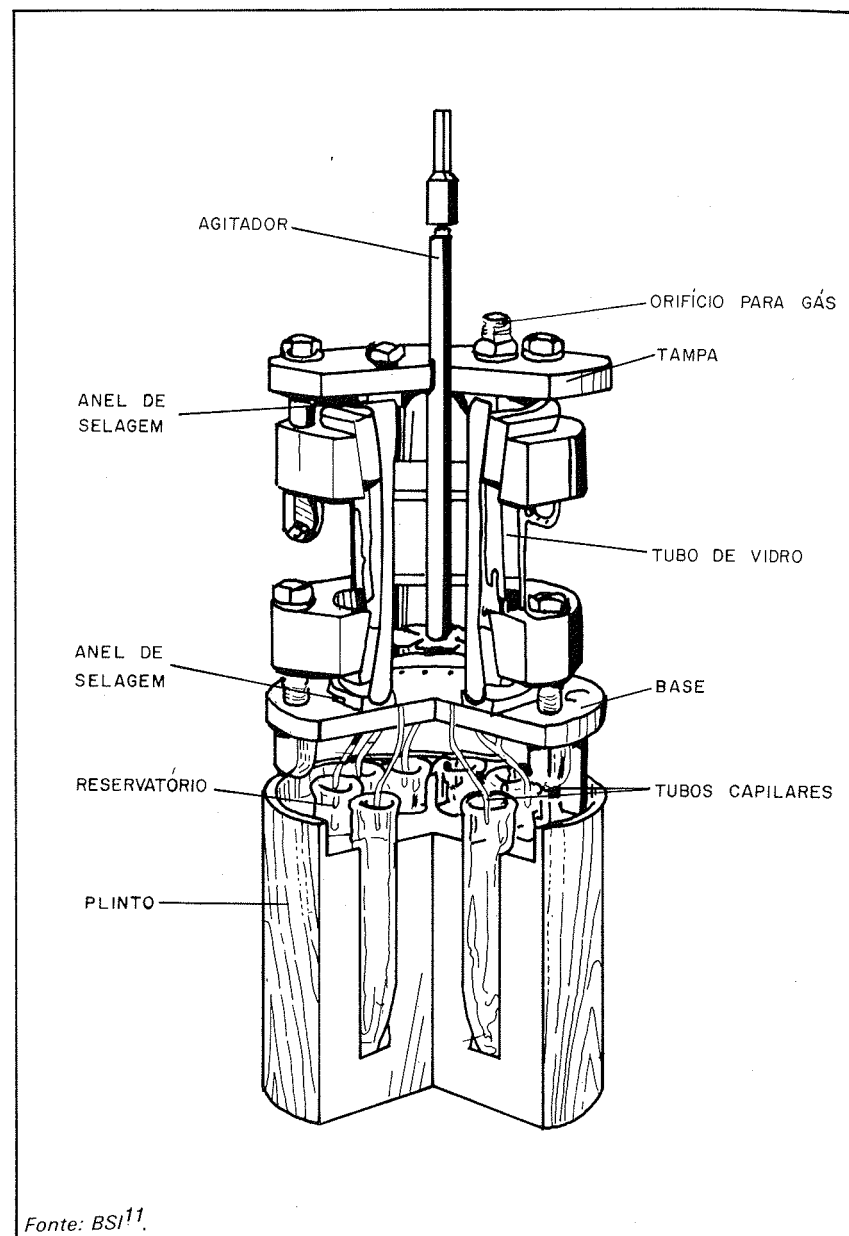
- agitar um recipiente contendo pó não é o método mais efetivo de misturar partículas de tamanhos diferentes; ao contrário, estas são separadas, deixando as maiores na superfície;
- utilizar a espátula ou concha favorece a coleta de partículas finas. Porém, quando a espátula está sendo removida do material, algumas partículas retidas na espátula ou concha deslizarão pela superfície da montanha de pó. As partículas mais grossas são as que tendem a deslizar para a base da montanha e cair fora da espátula e as mais finas preenchem as crateras deixadas por aquelas.

As porções para ensaio que melhor representam o todo de onde foram retiradas podem ser obtidas por qualquer uma das metodologias mencionadas para preparação de amostra para laboratório.

No caso da determinação requerer porções para ensaio muito pequenas, os métodos de preparação de amostra para laboratório não são suficientes. Nestes casos, estas porções para ensaio podem ser obtidas geralmente a partir de uma suspensão feita com uma amostra do pó. Esta suspensão pode ser amostrada com uma seringa, quando for pó fino (partículas menores que $20 \mu\text{m}$), ou a partir de um equipamento do tipo mostrado na Figura 19, que se destina tanto para suspensões de pó fino quanto grosso (partículas menores que $200 \mu\text{m}$)^{10,11}.

O uso de um equipamento como o mostrado na Figura 19 elimina o problema de segregação do tamanho de partículas devido à sedimentação¹⁰. Neste equipamento, um tubo de vidro com capacidade aproximada de 150 mL é provido de um agitador e tem em sua base um prato de aço inoxidável, com orifícios na borda, dispostos em igual distância. Nestes orifícios são fixados tubos capilares, que se estendem do prato para dentro de tubos de ensaio graduados, contidos em um plinto, servindo de base para o prato. O tubo de vidro é coberto por um outro prato de aço inoxidável, que possui um furo central por onde passa o agitador e um orifício para gás que permite aumentar ou diminuir a pressão no recipiente¹¹. Para o funcionamento deste equipamento é necessário introduzir no tubo de vidro 100 mL de uma suspensão do pó, feita com uma amostra obtida por um dos métodos descritos no item 6.1; depois deve-se aplicar vácuo no recipiente e agitar a suspensão. Enquanto se agita, aplicar uma pressão positiva (de 20 a 30 kPa), a fim de que a suspensão flua através dos tubos capilares para dentro dos tubos de ensaio graduados¹¹.

As porções para ensaio destinadas a técnicas microscópicas são da ordem de algumas miligramas. Portanto, a amostragem destas porções



Fonte: BSI¹¹.

FIGURA 19 — Amostrador para suspensões

requer métodos mais especializados. Nestes casos, a amostra pode ser incorporada em um líquido viscoso, no qual se dispersa completamente — por exemplo, glicerina e parafina medicinal — e a porção a ser analisada pode ser retirada com o auxílio de um tubo de vidro graduado. Caso não existam líquidos viscosos em que o material possa ser dispersado, torna-se necessário usar um líquido mais fluído, o que normalmente requer um agente dispersante para prevenir a floculação das partículas. Nestas suspensões, as amostras podem ser retiradas com o auxílio de uma pipeta ou de outro dispositivo mais adequado^{10,37}.

Vários pesquisadores estudaram a eficiência relativa das diversas metodologias de amostragem para *amostras para laboratório* e para *porções para ensaio*. Estes estudos visaram, principalmente, avaliar o efeito das diferentes propriedades físicas do pó, como tamanho de partículas, forma, densidade, propriedades de fluxo, além do desempenho do operador¹¹.

Como conclusão, verificou-se que: para pós que fluem facilmente, os divisores rotativos de amostra são os que fornecem amostras mais representativas, apresentam variação menor entre as massas das subamostras e são relativamente independentes do operador. As calhas lanceteiras são o segundo melhor método. No entanto, à medida que a fluidez de um pó diminui, os divisores rotativos e as calhas lanceteiras tornam-se equipamentos menos adequados.

No caso de suspensões, o equipamento mostrado na Figura 19 fornece melhores resultados do que o método da pipeta.

7 FORMA E TAMANHO DAS PARTÍCULAS

Se todas as partículas fossem esféricas ou cúbicas, teriam seus tamanhos facilmente diferenciados e bem definidos através de seus diâmetros ou arestas. Porém, como a maioria das partículas não são esféricas ou cúbicas, a variação dos seus diâmetros e arestas aumenta à medida que se distanciam dessas formas. Neste caso, para se ter um valor significativo do tamanho da partícula, deve-se, teoricamente, determinar a média de todas as suas dimensões lineares.

Na prática, mede-se o tamanho de uma partícula através de um diâmetro escolhido. O Quadro 3 apresenta definições de vários diâmetros usados para determinar o tamanho de uma partícula.

QUADRO 3 — Diâmetros usados para determinação do tamanho de uma partícula

Diâmetro	Símbolo	Definição
Diâmetro por volume	d_v	Diâmetro de uma esfera que possui o mesmo volume que a partícula
Diâmetro por superfície	d_s	Diâmetro de uma esfera que possui a mesma superfície que a partícula
Diâmetro por superfície e volume	d_{sv}	Diâmetro de uma esfera que possui a mesma razão de superfície externa por volume que a partícula
Diâmetro de arrasto	d_d	Diâmetro de uma esfera que possui a mesma resistência ao movimento que a partícula, em um fluido de mesma viscosidade e que flui à mesma velocidade ($d_d \sim d_s$ para $Re < 0,2$)
Diâmetro de queda livre	d_f	Diâmetro de uma esfera que tem a mesma densidade e a mesma velocidade de queda livre como a partícula em um fluido de mesma densidade e viscosidade

(continua)

QUADRO 3 – Diâmetros usados para determinação do tamanho de uma partícula (continuação)

Diâmetro	Símbolo	Definição
Diâmetro de Stokes	d_{st}	Diâmetro de queda livre de uma partícula em uma região de fluxo laminar ($R_e < 0,2$).
Diâmetro de área projetada	d_a	Diâmetro de um círculo que possui área igual à área projetada da partícula em repouso em uma posição estável
Diâmetro de área projetada	d_p	Diâmetro de um círculo que possui área igual à área projetada da partícula orientada ao acaso
Diâmetro perimetral	d_c	Diâmetro de um círculo que possui o perímetro igual ao do contorno projetado da partícula
Diâmetro de peneira	d_A	Largura da abertura quadrada mínima pela qual a partícula passa
Diâmetro de Feret	d_F	Valor médio da distância entre pares de tangentes paralelas ao contorno projetado da partícula
Diâmetro de Martin	d_M	Comprimento médio de linhas que formam o diâmetro do círculo projetado da partícula
Diâmetro de Crofton	d_C	Comprimento médio de um grande número de linhas que formam o diâmetro de um círculo construído sobre a secante em relação ao contorno da partícula

Fonte: Allen¹⁰.

A forma da partícula é um fator importante na determinação de seu tamanho e pode ser responsável pela obtenção de valores bem diferentes do tamanho de partículas, para um mesmo pó, de acordo com o instrumento e o método usado em sua medição.

7.1 FORMA DAS PARTÍCULAS

As partículas podem ter uma forma unidimensional, bidimensional ou tridimensional.

- *Partículas unidimensionais* — São aquelas que possuem comprimento muito maior do que a seção transversal. Podem ser distinguidos pela superfície de contorno dois tipos diferentes de partículas unidimensionais: lisa e enrugada.

- *Partículas bidimensionais* — São bastante delgadas e a dimensão lateral é consideravelmente maior do que a espessura. Geralmente, o contorno de tais partículas é irregular. Nessas, comprimento e largura são parâmetros bastante importantes.
- *Partículas tridimensionais* — A maioria das partículas são tridimensionais, sendo o caso mais simples a de forma esférica.

Segundo norma da BSI¹⁴, pode-se classificar a forma das partículas como sendo:

Partículas	Forma
• acicular	agulha
• angular	irregular com arestas agudas ou grosseiramente poliédricas
• cristalina	geométrica, desenvolvida livremente em um meio fluido
• dendrítica	geométrica cristalina ramificada
• fibrosa	de fibras regulares ou irregulares
• laminar	geométrica com aspecto de escamas
• granular	aproximadamente equidimensional, mas não esférica
• irregular	geométrica com ausência de qualquer simetria
• nodular	geométrica irregular de contornos arredondados
• esférica	geométrica de esfera

A Figura 20 apresenta esboços das formas citadas, exceto a cristalina¹⁵, e a Figura 21, fotomicrografias de partículas que possuem uma dessas formas, tiradas em microscópio eletrônico de varredura.

Geralmente, é difícil realizar a análise da forma e tamanho das partículas, devido à presença de aglomerados. Para observações experimentais é necessária a dispersão adequada das partículas do pó.

A forma das partículas é determinada por microscópio eletrônico de varredura, através de fatores de forma e caracterização especial da forma^{14,16}.

7.2 ANÁLISE DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS

Como já mencionado, para as partículas dotadas de geometria simples (esférica e cúbica), a definição de seus tamanhos se torna simples.

As partículas que se afastam destas formas podem ter seus tamanhos definidos por uma dimensão característica, que melhor represente sua forma. A dimensão característica escolhida, para demonstrar o tamanho das partículas, depende da técnica e objetivo utilizados na medição. A maioria dos sistemas de partícula, independente da sua formação, possui uma distribuição de tamanho dessas, isto é, um material formado por partículas vai ter os tamanhos destas distribuídos em uma faixa, sendo, comumente, possível definir um diâmetro médio.

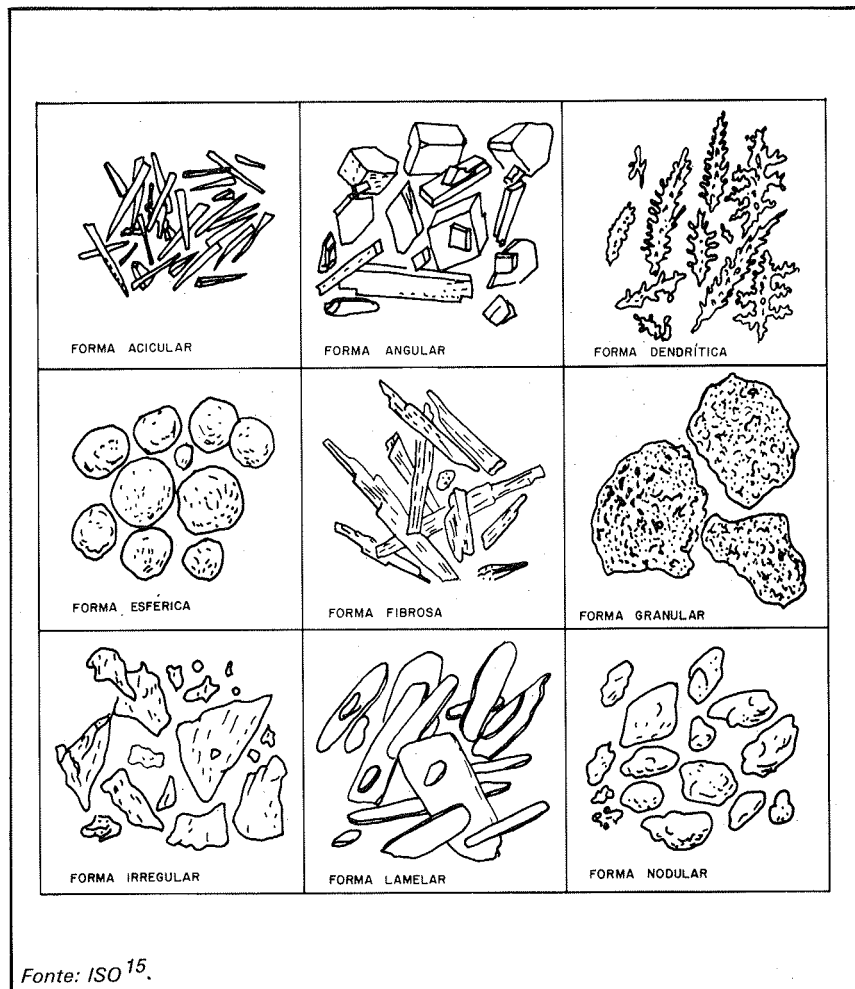
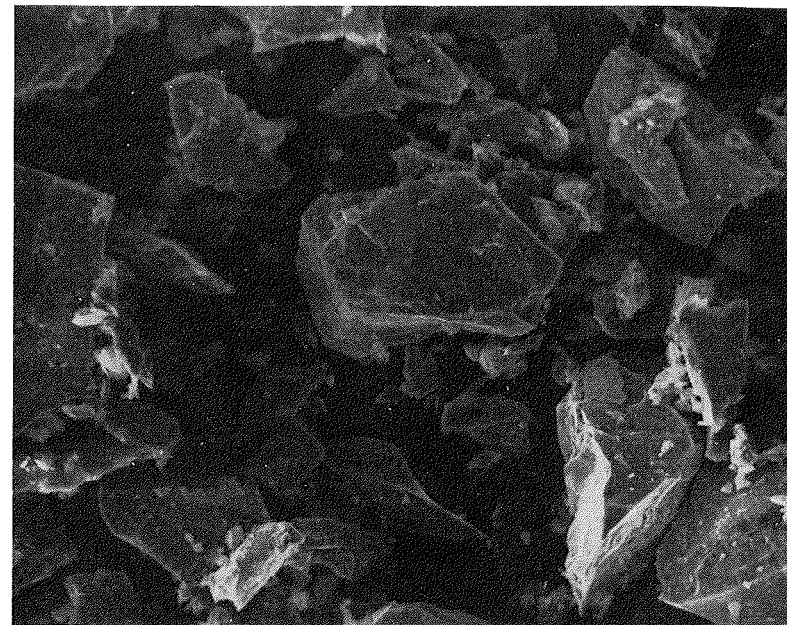
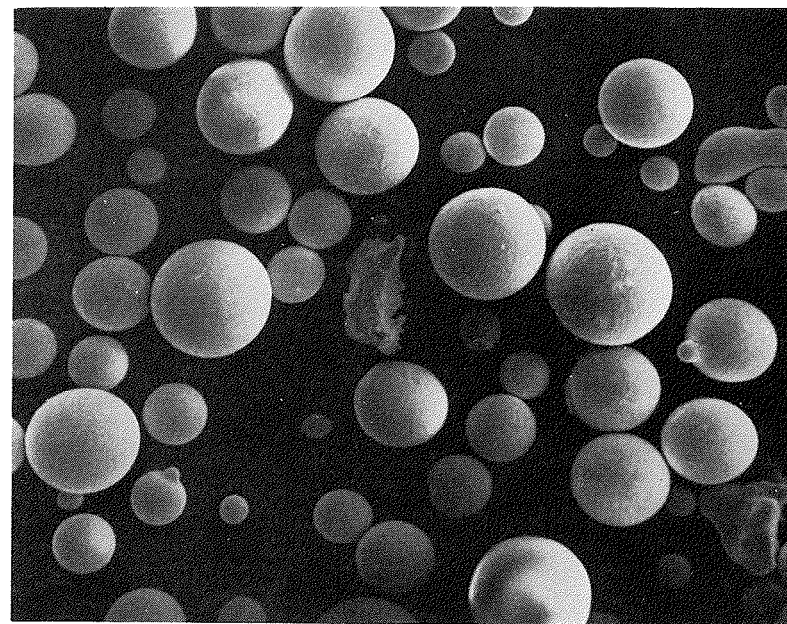


FIGURA 20 – Formas de partículas

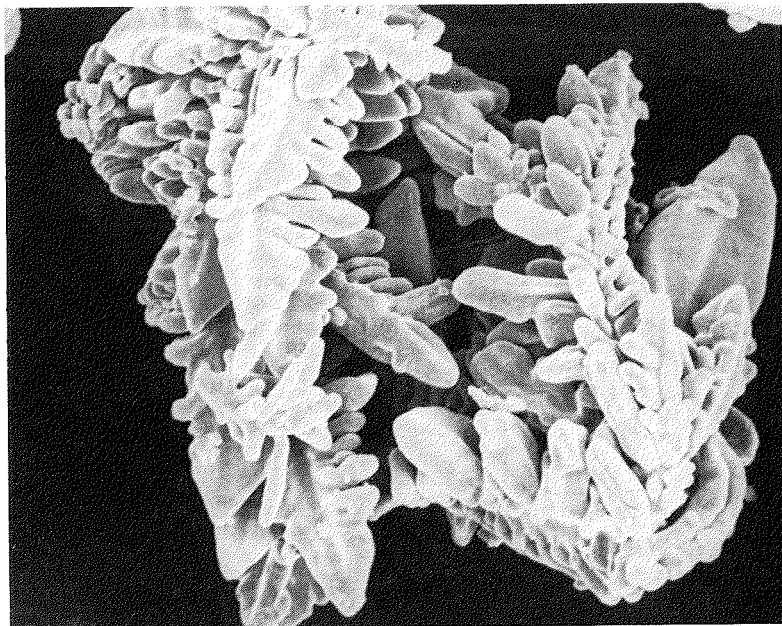
Os métodos para medir o tamanho das partículas podem ser classificados em diretos e indiretos. Os diretos baseiam-se na medição do tamanho geométrico das partículas, através de análise por microscopia ou peneiramento. Os indiretos têm por base propriedades de partícula que dependem do seu tamanho. Nestes casos, o tamanho é calculado através de fórmulas teóricas ou empíricas.



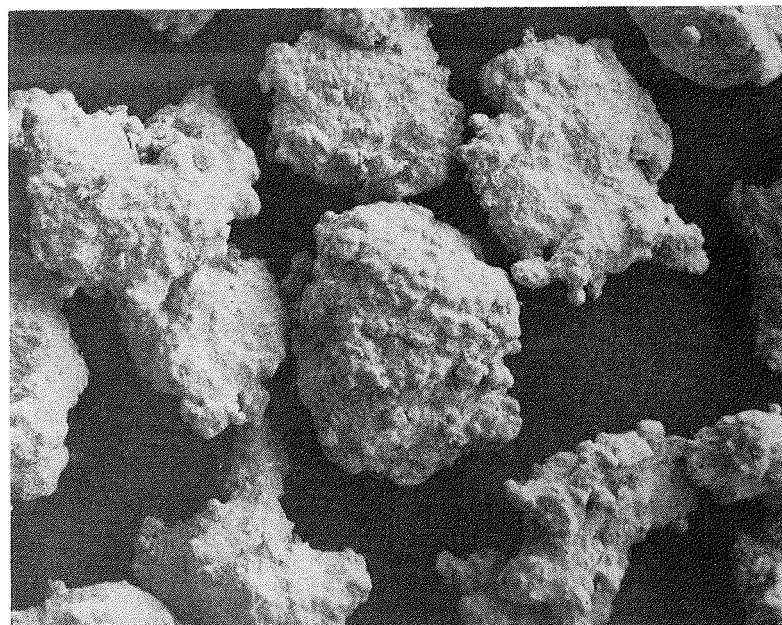
A



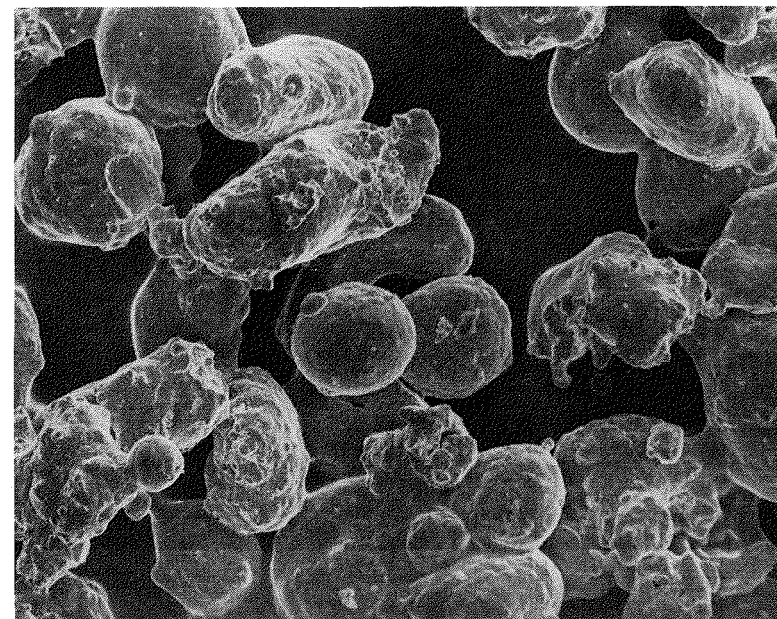
B



C



D



E

Fonte: Acervo do IPT.

FIGURA 21 – Fotomicrografia de partículas de formas geométricas variadas. A - angular (300X); B - esférica (300X); C - dendrítica; D - granular (100X); E - nodular (300X)

7.2.1 Métodos diretos

7.2.1.1 Métodos microscópicos^{10, 17, 18, 19}

O microscópio é um instrumento fundamental para medir o tamanho das partículas, uma vez que é o único método onde as partículas individuais são observadas. Além do tamanho, o exame microscópico fornece informações sobre forma, morfologia, cor e mineralogia.

Na determinação do tamanho da partícula por microscopia, a representatividade da amostra tomada para análise é bastante crítica, uma vez que as medidas são feitas sobre pequenas quantidades do material. As técnicas de amostragem e de preparação de amostra devem ser cuidadosamente delineadas, assim como os preceitos estatísticos a serem aplicados.

Nas técnicas microscópicas, os diâmetros mais empregados para medir o tamanho de partículas que se afastam da forma esférica são: diâme-

tro de Feret, diâmetro de Martin, diâmetro de área projetada, diâmetro perimetral e diâmetro de Crofton (Quadro 3).

O diâmetro de Feret é o mais simples de ser medido manualmente; o de Martin é deduzido da superfície da partícula e o diâmetro de área projetada fornece a melhor estimativa da área seccional verdadeira que contorna a partícula; geralmente $d_M < d_a < d_F$.

Independente do método ou da medição empregada, a distribuição do tamanho das partículas obtida por exame microscópico deriva-se da contagem de um determinado número de partículas. O critério básico, nesta técnica, é que, pelo menos, dez partículas devem ser examinadas para cada classe de tamanho, de efeito significativo na distribuição da curva. Deste modo, a determinação do tamanho das partículas por microscópio requer a contagem de um grande número de partículas, sendo um processo cansativo, dispendioso e propenso a erros humanos.

Os microscópios usuais dividem-se em ópticos e eletrônicos. Os ópticos são normalmente utilizados para caracterização de partículas maiores que $1 \mu\text{m}$, e os eletrônicos medem partículas até $0,001 \mu\text{m}$.

Os microscópios eletrônicos podem ser de transmissão (MET) ou de varredura (MEV).

O Microscópio Eletrônico de Transmissão — MET é empregado na contagem de partículas com tamanho na faixa de $0,001$ a $5 \mu\text{m}$ de diâmetro. Este equipamento tem grande profundidade de campo. Conseqüentemente, todas as partículas são enfocadas no seu campo visual, independente de seus tamanhos. Geralmente, as partículas não são contadas diretamente do anteparo de observação do equipamento, mas em fotografias ampliadas ou na imagem projetada dos próprios negativos.

O Microscópio Eletrônico de Varredura — MEV tem uma resolução de aproximadamente 10 nm (100 \AA) e fornece um aumento entre 10 e $50\,000$ vezes, aproximadamente. Pode ser utilizado na contagem de partículas na faixa de tamanho de $0,1 \mu\text{m}$ a 1 mm . Partículas menores que $0,1 \mu\text{m}$ apresentam, neste equipamento, muito pouco contraste em relação ao fundo, de modo que a contagem não é eficiente. O MEV tem cerca de trezentas vezes a profundidade de foco de um microscópio óptico. A contagem de partículas é feita diretamente no visor ou nas fotografias ou, ainda, utilizando o analisador automático de imagem.

Os analisadores automáticos de imagem são equipamentos controlados por computador que utilizam monitor de vídeo acoplado ao microscópio para análise direta. Estes equipamentos convertem a imagem óptica em pulsos elétricos e os analisa, comparando com padrões armazenados na memória do equipamento, gerando, deste modo, informações quantitativas de imagem. Além das informações sobre a distribuição do tamanho e forma das partículas, podem também fornecer dados sobre o contorno das partículas, área, relação entre a maior e menor dimensão, distribuição dos grãos individuais em uma única partícula (número de material de segunda fase) e densidade média. O limite inferior do tamanho

da partícula que pode ser analisado, com auxílio do analisador de imagem, depende do poder de resolução do microscópio.

7.2.1.2 Método por peneiramento^{10, 18, 19}

A técnica de peneiramento é a mais comumente empregada para separar os minerais por frações e analisar o tamanho de suas partículas. É o método mais rápido e conveniente para análise do tamanho das partículas maiores que $50 \mu\text{m}$, embora desenvolvimentos recentes, de peneiras com abertura na ordem de micromesh, têm tornado exequível a análise de partículas de até $1 \mu\text{m}$. As peneiras podem ter aberturas quadradas ou circular, dependendo do material usado para sua base: tela de tecido ou de metal. Peneiras com malha na ordem de micromesh, por serem manufaturadas por ataque fotoelétrico, podem ter aberturas circulares ou quadradas.

As peneiras disponíveis na praça possuem aberturas normalizadas, sendo as escalas mais conhecidas as da:

- ABNT NBR-5734/80 (Brasil) — Peneiras para ensaio.
- ASTM E-11/87 (EUA) — Specification for wire - Cloth sieve for testing purposes.
- BS-410/86 (Inglaterra) — Specification for test sieves.
- DIN-4188/77 (Alemanha) — Drahtrießböden für Analysensiebe.
- Tyler (EUA).

Na análise por peneiramento, é escolhida uma série de peneiras de forma a abranger todas as faixas de tamanho das partículas presentes no material. As peneiras são empilhadas em ordem de abertura, sendo a de maior malha colocada no topo e a de menor, na base. Nessa análise é essencial uma certa agitação mecânica ou vibratória para facilitar a passagem das partículas pelas peneiras.

A eficiência da operação de peneiramento é freqüentemente definida como sendo a proporção da massa do material que passa por uma peneira com malha específica, em relação à massa total do material que ficou retida na menor malha de abertura da peneira. A análise do tamanho das partículas por peneiramento é, de certa forma, imprecisa, pois não há eficiência de 100% .

A probabilidade com que uma partícula fica retida ou passa por uma peneira depende, entre outros, dos seguintes fatores¹⁰:

- tamanho da partícula;
- número de partículas na peneira (carga);

- certas propriedades físicas das partículas (por exemplo superfície);
- modo de movimentar a peneira;
- dimensão e forma das partículas;
- relação geométrica da superfície de peneiramento (por exemplo área aberta/área total);
- ângulo em que a partícula incide à superfície da peneira;
- deformação e desgastes da peneira.

A distribuição do tamanho das partículas de um pó, obtida por peneiramento, depende também dos fatores:

- duração do peneiramento;
- variação da abertura da malha (elasticidade ou falta de uniformidade);
- aglomeração de partículas;
- espessura do fio que forma a malha;
- erros de observação e experimento;
- falhas na amostragem;
- modo de funcionamento dos equipamentos e do efeito de operações complementares.

Alguns estudos revelaram que as condições ótimas para se conseguir eficiência máxima no peneiramento dependem do tamanho das partículas. Se por um lado uma amplitude e vibração muito baixa pode causar entupimento das aberturas das peneiras, por outro, uma amplitude de vibração muito alta pode resultar na suspensão do material acima da superfície da peneira, diminuindo sua chance de passar pelas aberturas. Muitos autores tentaram fundamentar a cinética e a eficiência do peneiramento por meio de equações matemáticas. No entanto, um dos maiores problemas na determinação do tamanho das partículas por peneiramento é a dificuldade de definir o ponto final da operação. Esta dificuldade provém do fato de que partículas com tamanhos próximos aos da abertura da peneira requerem um número de colisões maior para passar através desta. Ressalta-se também que um peneiramento prolongado pode resultar na quebra da partícula, devido ao atrito e, assim, em um aumento accidental da fração dos finos.

A análise do tamanho de partículas por peneiramento pode ser feita a úmido ou a seco. Para partículas que tendem a formar aglomerados, como é o caso de pós de baixa granulometria, é preferível utilizar peneiramento a úmido. Este tipo de peneiramento minimiza o problema de emissão de poeira e, conseqüentemente, erros de análise. Para partículas com alta granulometria, o peneiramento a seco é suficientemente preciso, sendo ainda mais rápido, pois não é necessária a secagem da fração peneirada.

7.2.2 Métodos indiretos

7.2.2.1 Sedimentação de partículas^{10, 18, 19, 20}

Os métodos que se baseiam na sedimentação de partículas têm por princípio determinar a velocidade da queda de uma partícula em um meio fluido. Essa velocidade está relacionada ao seu tamanho, através da Lei de Stokes, que presume a forma da partícula como esférica e sua queda na condição de estado laminar constante.

Na prática, há um afastamento das condições ideais ditadas por Stokes. Assim, a influência da forma não-esférica da partícula causa diminuição da velocidade terminal desta, o que torna necessária a introdução de um fator de forma. Sendo o fluido de sedimentação finito, deve-se considerar, também, o efeito da redução da velocidade terminal de cada partícula, devido à interferência do movimento de todo o conjunto de partículas em sedimentação. Pode-se mencionar, ainda, os casos em que as partículas de uma população são heterogêneas quanto as suas propriedades, visando ilustrar o nível de variáveis envolvidas.

Com relação à análise por sedimentação, deve-se saber que:

1. há métodos de *sedimentação por incrementos*, onde se verifica com o tempo as mudanças na concentração ou a densidade da suspensão em várias profundidades estabelecidas e, a partir dos dados obtidos, determina-se a distribuição;
2. há métodos de *sedimentação cumulativa*, onde é medida a velocidade com que o pó se sedimenta e, a partir destes valores, deriva-se a distribuição dos tamanhos;
3. há duas técnicas fundamentais de sedimentação: *suspensão uniforme* e *duas camadas*. Na primeira, as partículas são dispersas uniformemente no fluido, enquanto que na segunda, o pó é introduzido como uma camada fina no topo de uma coluna líquida transparente;
4. pode-se classificar os métodos de sedimentação em diretos ou indiretos, em relação à separação em diferentes classes granulométricas. Normalmente, os métodos indiretos são os mais precisos;
5. os métodos de sedimentação podem ser *gravitacionais* ou *centrífugos*;
6. a medição do tamanho das partículas por sedimentação é influenciada por vários fatores, tais como concentração de partículas, força iônica do meio de suspensão, forma da partícula (que normalmente não é esférica), aglomeração de partículas e o potencial elétrico estabelecido na superfície da partícula. Além destes fatores, inerentes ao processo de sedimentação propriamente dito, existem também fatores relativos ao método empregado para sua medição.

- *Métodos gravitacionais por incrementos*

Nos métodos gravitacionais por incrementos, a distribuição do tamanho das partículas na sedimentação de uma suspensão é determinada a

partir de alterações na concentração ou na densidade da suspensão em função do tempo, em uma altura conhecida. Neste método, também pode-se fixar a variável tempo, embora este seja um procedimento incomum. Nestes métodos pode ser usada tanto a técnica de "suspensão uniforme" quanto a de "duas camadas".

Os métodos gravitacionais por incrementos são preferíveis aos cumulativos já que as análises são executadas mais rapidamente e as concentrações requeridas são menores, o que diminui a interação entre as partículas.

Método da pipeta — É um método indireto de sedimentação que se baseia na estratificação da concentração de uma suspensão de pó. Neste, as quantidades de partículas, em cada uma das classes granulométricas, são obtidas pela pipetagem, em intervalos de tempo definidos, e a uma altura conhecida. Em virtude da simplicidade de operação e do equipamento utilizado, este método encontrou grande aceitação, sendo a pipeta de Andreasen a mais empregada.

Método do densímetro — Este também é um método indireto que mede a densidade de uma suspensão em determinados intervalos de tempo, utilizando-se um densímetro imerso na suspensão desde o momento em que a sedimentação se inicia. Embora este método seja impreciso, é útil em trabalhos de controle. Uma extensão desta técnica são os densímetros em miniatura, completamente imersos na suspensão, desenvolvidos por Berg apud Sresty e Venbateswar¹⁹ que chamou estas miniaturas de *mergulhadores* ("divers").

Método da fotosedimentação — Método também indireto que controla a sedimentação gravitacional por medição fotoelétrica: um feixe de luz atravessa o recipiente da sedimentação, de modo que sua intensidade possa ser controlada, com o auxílio de uma fotocélula e registrada continuamente. Se de um lado esta técnica apresenta diversas vantagens, destacando-se entre elas: medição rápida e precisa, ausência de perturbações na suspensão, necessidade de pequena quantidade de amostra, redução da interação entre partículas (devido à baixa concentração da suspensão) e coleta de resultados por registro automático, por outro, tem limitação quanto ao tamanho das partículas. Estas, quando se orientam, constituem um obstáculo e reduzem a área da seção transversal, obstruindo o feixe de luz.

Método por raios X — Método indireto que se baseia no fato da densidade dos feixes de raios X, que atravessam uma suspensão de pó, ser inversamente proporcional à concentração de partículas na mesma.

Método da balança de massa específica — Este é um método indireto que se baseia no acompanhamento da densidade de uma suspensão em sedimentação. O instrumento utilizado contém um pêndulo, em cada bra-

ço da balança, sendo um deles mergulhado no fluido usado para fazer a suspensão e o outro na própria suspensão. A profundidade de imersão dos pêndulos varia com o tempo e estas alterações na flutuação são compensadas por solenóides, ligados a um registrador. A distribuição do tamanho das partículas pode ser determinada a partir dos traços registrados.

• Métodos gravitacionais cumulativos

Através dos métodos cumulativos determina-se a taxa na qual o material em suspensão se deposita. Estes dados permitem a determinação da distribuição granulométrica.

Método da balança de sedimentação — É o método mais comum de sedimentação cumulativa, onde a massa do pó sedimentada em um dispositivo da balança é determinada em relação ao tempo.

O micrometrógrafo é uma balança de sedimentação de duas camadas, que emprega gás como fluido de sedimentação. A amostra é colocada em uma câmara no topo da coluna de sedimentação. Uma corrente de nitrogênio, à alta pressão, força a amostra através de um dispositivo de desagregação, de onde as partículas caem por um tubo de sedimentação em um recipiente da balança, que registra a quantidade de pó depositada com o tempo. Usando fórmulas baseadas na Lei de Stokes, determina-se a curva de distribuição do tamanho das partículas. Este equipamento apresenta limitações, mas é útil quando não se pode encontrar uma suspensão líquida adequada.

Além deste, outros métodos gravitacionais cumulativos que podem ser citados são: os das colunas de sedimentação, os manométricos, o da decantação e o da difusão de radiação β .

• Métodos centrífugos

Os métodos de sedimentação gravitacional requerem um longo tempo de análise para pós finos (abaixo de $5 \mu\text{m}$). Além disso, existe risco de imprecisão por influência de vibrações, correntes de convecção e movimento browniano. Todos estes problemas são eliminados, ou minimizados, com o uso de métodos diretos de centrifugação da suspensão.

Nos métodos por centrifugação, os dados podem ser obtidos pela técnica de incremento ou cumulativa, de *suspensão uniforme* ou *em duas camadas*. Por meio de uma dessas técnicas, uma partícula em sedimentação em um campo centrífugo é influenciada por duas forças, sendo uma centrífuga e outra de arraste. Isto faz com que os cálculos para determinar a distribuição do tamanho das partículas sejam mais difíceis do que no caso de dados obtidos por métodos gravitacionais.

7.2.2.2 Métodos baseados na elutriação^{10, 18}

Elutriação é um processo de separação de partículas que funciona em sentido reverso ao da sedimentação gravimétrica, uma vez que o fluxo ocorre em uma corrente ascendente de fluido, normalmente água ou ar. A Lei de Stokes também se aplica a este processo.

As principais fontes de erro nesta técnica estão relacionadas aos turbilhões. Os elutriadores por corrente de água são recomendados para partículas com tamanho entre 10 e 200 μm e para materiais com densidades maiores que 2,0 g/cm^3 . Os elutriadores por corrente de ar são especialmente úteis para materiais contendo partículas de diferentes densidades, onde as velocidades de deposição não dependem apenas de seus tamanhos.

7.2.2.3 Métodos baseados em propriedades ópticas^{10, 16, 18, 19}

Quando um feixe de radiação passa por um conjunto de partículas, parte deste é transmitida, parte absorvida e parte espalhada. A radiação espalhada inclui a difratada, refratada e refletida.

O tamanho médio de um conjunto de partículas pode ser determinado medindo-se a variação na intensidade da radiação espalhada com o ângulo de espalhamento ou, mais freqüentemente, medindo-se a razão entre as intensidades da radiação espalhada em ângulos, determinados em relação ao feixe incidente. A intensidade da luz espalhada é função do diâmetro da partícula.

A interação de um feixe de radiação com um conjunto de partículas pode ser utilizada para determinar a distribuição do tamanho destas somente quando algum processo de separação de tamanho, como a sedimentação, é incorporado no sistema. Entretanto, em um pó, constituído de partículas pequenas e com dimensões próximas, o tamanho médio pode ser determinado usando-se apenas esta técnica. O método por espalhamento de luz é mais eficaz para partículas da mesma ordem de tamanho da radiação incidente. Destaca-se ainda que a polarização da luz espalhada também pode ser utilizada para medir o tamanho das partículas.

Outra técnica óptica empregada para determinar a distribuição do tamanho das partículas é a medição da turbidez. Os métodos turbidimétricos baseiam-se no princípio de que o tamanho das partículas afeta a intensidade da luz transmitida.

7.2.2.4 Métodos baseados na adsorção de gás^{10, 18, 21}

Por estes métodos, o tamanho das partículas é calculado a partir da medida da sua área superficial, assumindo que estas são esferas uni-

formes. A área superficial das partículas pode ser determinada indiretamente medindo-se o volume de um gás inerte, como argônio e nitrogênio, adsorvido fisicamente sob condições específicas, e em camada monomolecular na superfície das partículas.

A adsorção pode ser física, também chamada de Van der Waals, resultando numa atração fraca entre o gás e o sólido, e química, resultando numa atração relativamente mais forte entre o gás e o sólido. É possível determinar-se, experimentalmente, qual dos dois tipos de adsorção ocorre ou predomina.

O método por adsorção assume que todos os pontos da superfície da partícula possuem atividades iguais. A precisão da área superficial calculada depende da precisão com que se determina o volume adsorvido e do conhecimento da área seccional ocupada por cada molécula adsorvida.

O tipo do equilíbrio da adsorção e seu tratamento teórico é feito por meio de isotermas, representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido à pressão do gás.

7.2.2.5 Métodos baseados na permeabilidade^{10, 16, 18}

Por estes métodos, o tamanho médio das partículas é calculado também a partir da medição da área superficial, determinada mediante a permeabilidade ou difusão de gás por camadas compactadas de pó.

O permeâmetro mais comum é o medidor de Fisher, de baixo custo e amplamente empregado em processos industriais, onde valores relativos são suficientes.

A medição da permeabilidade de um determinado volume de pó permite não só calcular o tamanho médio das partículas, como também sua porosidade.

7.2.2.6 Método baseado na zona de resistência elétrica da partícula (contador de Coulter)^{10, 16, 18, 19}

O método de Coulter consiste em uma técnica que determina o número e o tamanho das partículas suspensas em um eletrólito, que atravessam um orifício de um tubo imerso no eletrólito. Em cada lado deste orifício existe um eletrodo e, à medida que a partícula atravessa o orifício, substitui, com seu próprio volume, o correspondente do eletrólito, causando uma alteração instantânea na resistência entre os eletrodos. Esta alteração gera um pulso de voltagem, cuja magnitude é proporcional ao volume da partícula. Este pulso de voltagem é amplificado, medido e contado para calcular a distribuição do tamanho das partículas na suspensão.

São disponíveis muitas versões comerciais do contador de Coulter. Nesta técnica, para se obter resultados com boa precisão, deve-se diluir suficientemente a suspensão, visando evitar a passagem de mais de uma partícula pelo orifício. A diminuição da área do orifício, por deposição de partículas, leva a erros significativos. O limite de determinação de tamanho por esta técnica pode ser estendido com cuidado para a faixa de 0,6 a 400 μm .

7.3 COMPARAÇÃO ENTRE TÉCNICAS DE ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A Tabela 8 resume e compara as técnicas mais importantes para determinação do tamanho das partículas. Nesta tabela, os valores apresentados na coluna *granulometria* não constituem números absolutos, uma vez que é freqüente encontrar, na literatura, informações diferentes, principalmente quanto aos seus limites. Para exemplificar, no caso do método direto por microscopia óptica, a faixa granulométrica dada pela tabela é a de 0,2 a 400 μm . Já em outra literatura, foi encontrada como indicação a faixa de 0,5 a 100 μm , alegando que, embora a resolução deste tipo de microscópio é ótima na região de 0,25 μm , os efeitos de difração nas bordas das partículas nesta faixa de tamanho geram erros significativos. No entanto, uma resolução abaixo de 0,1 μm pode ser melhorada usando-se luz ultravioleta e óptica de quartzo^{16,19}.

Através de ensaios efetuados no IPT, foi determinada a distribuição granulométrica de um caulim para revestimento e de um carbonato de cálcio precipitado pelas seguintes técnicas de sedimentação:

- pipeta de Andreasen;
- centrifuga com detecção fotométrica (equipamento Shimadzu SA - CP220);
- método do hidrômetro (normas ABNT NBR-6508/82 - Solo-Determinação da massa específica e NBR-7181/84 - Solo - Análise granulométrica);
- detecção por raios X (equipamento Sedigraph 5000 ET).

Além disso, foi efetuado o resíduo em peneira ABNT n.º 325, abertura de 0,044 mm. Os dados obtidos constam nas Tabelas 9 e 10.

Nos métodos mencionados, quando não se seguiu a norma especificada, baseou-se em instruções do equipamento e/ou na experiência do laboratório que realizou o ensaio. Nas várias metodologias, foi usado um único tipo de dispersante, tanto para o caulim, quanto para o carbonato de cálcio.

Cabe lembrar que, exceto para o resíduo em peneira ABNT n.º 325, abertura de 0,044 mm, os métodos empregados possuem fatores limitan-

TABELA 8 — Comparação entre técnicas de análise do tamanho das partículas

Método	Técnica	Meio	Diâmetro empregado	Faixa granulométrica em microns	Precisão
Microscopia	Microscopia óptica	Pó, líquido ou gasoso	1 a 6	0,2 a 400	Boa
	Microscopia eletrônica	Pó, líquido ou gasoso	1 a 6	0,002 a 15	Boa
	Analizador de imagens	Pó, líquido ou gasoso	1 a 6	Depende da precisão do microscópio e às vezes da habilidade de fotografia	Boa
Separação física	Peneiramento a úmido	Líquido	1	10 a 1 000	Boa
	Peneiramento a seco	—	4	10 a 100	Boa
Micropeneiramento	Micropeneiramento	—	4	1 a 20	Regular

MÉTODOS DIRETOS

(continua)

TABELA 10 — Distribuição granulométrica do carbonato de cálcio por diversos métodos

Método	Porcentagem de partícula de diâmetro equivalente, igual ou inferior a															
	44 μm	40 μm	30 μm	20 μm	10 μm	8 μm	5 μm	3 μm	2 μm	1 μm	0,8 μm	0,6 μm	0,5 μm	0,4 μm	0,3 μm	
Pipeta de Andreasen	—	100	99,7	99,5	98,7	98,3	88,3	48,2	20,0	—	—	—	—	—	—	—
Sedígrafo	—	100	99,5	99,0	98,5	98,0	96,0	83,0	50,0	15,0	13,0	9,0	7,5	5,0	3,0	—
Hidrômetro	—	—	—	—	100	100	82	44	30	—	—	—	—	—	—	—
Shimadzu SA-CP 220	—	100	99,0	97,4	95,6	95,0	86,6	78,4	72,1	—	—	—	—	—	—	—
Peneira ABNT n ^o 325, abertura de 0,044 mm	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

tes que muitas vezes se tornam fontes de erro na tentativa de um valor mais próximo do real.

Observando os valores contidos nas Tabelas 9 e 10, notam-se discrepâncias entre os resultados obtidos por métodos diferentes, por fatores já mencionados. Ressalta-se que a amostra para análise não foi obtida pela metodologia de amostragem considerada mais adequada, o que pode ter contribuído para a variação entre os resultados obtidos.

Para se saber, no caso, qual a técnica que mais se aproxima da realidade, deveria ter sido feita a determinação da distribuição granulométrica por microscopia. Métodos microscópicos, por medirem diretamente o tamanho das partículas, são considerados de referência.

No caso de pigmentos para papel, é comum a determinação de seu resíduo em peneira ABNT n^o 325, abertura de 0,044 mm. Para se conhecer a distribuição granulométrica de um pigmento (se este tiver a maioria das partículas acima de 2 μm), pode-se usar o método da sedimentação pela pipeta de Andreasen, caso não se disponha de equipamentos mais sofisticados. Este método é bastante preciso e encontra-se descrito no item 14. Entretanto, para partículas de tamanho inferior a 2 μm , não há como se escapar dos métodos e equipamentos mais sofisticados.

7.4 INFLUÊNCIA DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DO PIGMENTO NA FABRICAÇÃO DE PAPEL REVESTIDO

O desempenho de um pigmento depende muito da sua distribuição granulométrica e da forma de suas partículas. Este fato torna quase impraticável generalizações para um mesmo tipo de pigmento. Além disso, pigmentos do mesmo tipo, mas com origens diferentes, podem apresentar diferenças em suas composições, o que também influi no seu comportamento. Por outro lado, estudos demonstraram que, normalmente, para um mesmo grupo de pigmentos, o aumento do tamanho das partículas diminui a viscosidade da tinta de revestimento, aumenta a resistência ao arrancamento e à absorção de tinta no papel e reduz seu brilho e opacidade²².

8 DENSIDADE

Densidade é a massa de um material contida em uma unidade de volume, sendo, normalmente, expressa em g/cm^3 . A densidade de um material cristalino está relacionada com o número de átomos empacotados em um determinado volume do cristal.

O método mais comumente empregado para a determinação da densidade de pigmentos baseia-se no deslocamento de volumes conhecidos de água (ou outro líquido), através do uso de picnômetros (ver item 14). A densidade também pode ser determinada pelo deslocamento de um volume de gás, por uma massa conhecida. Este método é rápido e fornece resultados precisos, que concordam com os de deslocamento de líquidos, exceto para sólidos porosos^{7, 10}.

Medidas da densidade mais precisas que as mencionadas podem ser obtidas utilizando-se parâmetros estruturais e químicos, conseguidos através de difração de raios X.

O conhecimento da massa específica do pigmento é importante para o cálculo da CVP — Concentração do Volume do Pigmento, que é a razão entre o volume do pigmento e o volume total da tinta de revestimento (pigmento + ligante + aditivo). Valores elevados de CVP indicam alta porcentagem de pigmento e baixo teor de ligante. O ligante, por estar presente em quantidades pequenas na tinta de revestimento, não é suficiente para preencher os espaços entre as partículas do pigmento. Deste modo, quanto menor a densidade do pigmento, menor o CVP e maior condição terá o pigmento de preencher os interstícios entre suas partículas,

9 ABRASÃO

A abrasão que um pigmento produz é importante tanto na fabricação do papel, quanto na indústria gráfica, já que a vida útil da máquina de papel, dos cilindros, ou mesmo das placas de impressão relaciona-se diretamente a ela.

Um pigmento abrasivo afeta a vida da tela da máquina de papel, das lâminas de revestimento, das tampas das caixas de sucção, das facas cortadoras e dos pratos de impressão. Os três primeiros estão sujeitos a uma abrasão a úmido e os últimos a uma abrasão a seco. Portanto, os usuários e fabricantes de pigmentos precisam de um teste, rápido e confiável, para avaliar o grau de abrasão.

Há, pelo menos, três equipamentos para medir as características abrasivas de um pigmento: Valley, Einlehner (AT-1000) e Filcon^{23, 24}.

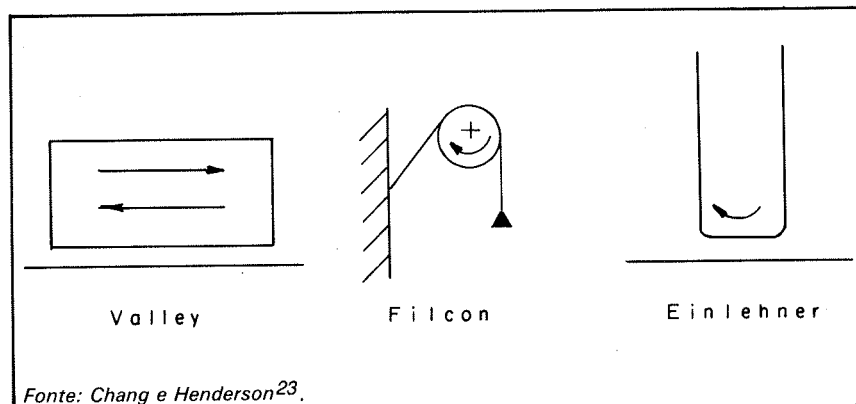
Segundo Chang e Henderson²³, o Filcon (japonês) é o mais usado no Japão. O Valley (americano) é popular nos Estados Unidos, embora esteja sendo substituído, gradativamente, pelo Einlehner (alemão), usado na Europa, devido a sua alta reprodutividade e rapidez de execução.

Os três equipamentos baseiam-se na perda de massa que sofre uma tela quando submetida ao efeito de abrasão de uma suspensão de pigmento. O Valley refere-se à abrasão provocada por um movimento oscilatório; o Filcon depende do uso de um cilindro em um único sentido e o Einlehner é baseado em um movimento circular. Todos fornecem resultados em g/m². A Figura 22 esquematiza o princípio desses equipamentos²³.

Ainda segundo Chang e Henderson²³, quando se usa tela de bronze, a correlação entre os três métodos é alta, ou seja: Valley/Filcon = 0,99; Valley/Einlehner = 0,94; Filcon/Einlehner = 0,98.

Os valores de abrasão variam com o pH da suspensão do pigmento, a distribuição do tamanho de suas partículas, a presença de partículas maiores que 44 μ m, o tipo de tela ou superfície friccionada e o tipo de pigmento testado.

O tamanho das partículas pode ser considerado geralmente como o fator determinante da característica abrasiva de um pigmento, sendo que o poder de abrasão de um pigmento decresce com a diminuição do tamanho de suas partículas.



Fonte: Chang e Henderson²³.

FIGURA 22 — Princípio de funcionamento dos equipamentos Valley, Filcon e Einlehner

10 ALVURA

A alvura é uma característica muito importante dos papéis brancos. Sendo assim, a alvura de um pigmento também é importante porque afeta a do papel. Normalmente, é desejável que o pigmento tenha alvura igual ou superior a do papel.

Define-se por alvura o fator de reflectância no azul, ou seja, o fator de reflectância difuso intrínseco, determinado a um comprimento de onda de 457 nm. Alguns pigmentos, como dióxido de titânio e carbonato de cálcio, têm fator de reflectância maior que as fibras de celulose no papel. Portanto, quando incorporados a este último, aumentam sua alvura²⁵.

Os aparelhos para medir alvura diferem entre si com relação às condições de iluminação e observação e, assim, fornecem valores também diferentes. Os aparelhos de medição de alvura mais comuns são o Elrepho e o Photovolt²⁵.

Para medir a alvura de um pigmento, prepara-se com este uma pastilha que, introduzida no instrumento, permite a leitura do seu valor. Fatores como granulometria do pigmento, teor de umidade e grau de compactação da pastilha exercem grande influência sobre o valor da alvura. Desse modo, estes fatores constituem variáveis que devem ser consideradas.

A granulometria de um pigmento, característica intrínseca deste, influencia o valor da alvura. O pigmento também pode apresentar aglomerados de partículas, cuja influência no valor da alvura depende dos seus tamanhos e quantidades relativas. Deste modo, é necessário, inicialmente, desagregar estes aglomerados para depois determinar a alvura do pigmento.

Das normas para medição de alvura, citam-se as seguintes:

1. TAPPI T 534 om-86 — Brightness of clay and other mineral pigments (diffuse blue reflectance).
2. TAPPI T 646 om-86 — Brightness of clay and other mineral pigments (0 - 45° directional).
3. SCAN-P51/84 — Brightness and Y value.
4. SCAN-P43/81 — Brightness and Y value.

QUADRO 4 — Comparação entre normas para determinação de alvura

	NORMAS			
	1 ^a	2 ^b	3 ^c	4 ^d
Amostragem	Segundo Tappi T 657 om-87	Segundo Tappi T 657 om-87	—	—
Medidor de reflectância	Reflectância difusa (norma Tappi T 525 om-86)	Reflectância direcional (norma Tappi T 452 om-86)	Reflectância difusa (norma Scan-G1/75)	Reflectância difusa (norma Scan-G1/75)
Desagregador de aglomerado de partículas	Indica vários modelos	Indica vários modelos	Indica um modelo específico	Indica um modelo específico
Prensa para preparação de pastilha	Descrita na norma	Descrita na norma	Carl Zeiss	Carl Zeiss
Quantidade de material necessária	100 gramas	100 gramas	100 gramas	100 gramas
Secagem	1 hora a (105±3)°C	1 hora a (105±3)°C	1 hora a (105±3)°C	1 hora a (105±3)°C
Pulverização	Depende do equipamento	Depende do equipamento	Dá condições específicas	Dá condições específicas
Pastilha	Preparação descrita na norma	Preparação descrita na norma	—	—

- (a) Tappi T 534.
 (b) Tappi T 646.
 (c) Scan-P51/84.
 (d) Scan-P43/81.

As normas 1 e 2 descrevem o procedimento para determinação do fator de reflectância difusa no azul (alvura) de caulim e outros pigmentos minerais. Segundo o método, o pigmento deve ser devidamente desagregado (ou pulverizado) e, para a leitura, devem ser confeccionadas pastilhas uniformemente compactadas. Estes métodos se aplicam a pigmentos obtidos em pó e em suspensão. Os métodos 3 e 4 destinam-se à medição de alvura de cargas e pigmentos praticamente brancos, usados na fabricação de papel. O método 3 aplica-se apenas a pigmentos obtidos em suspensão e o 4, aos obtidos na forma de pó.

O Quadro 4 descreve a comparação entre as normas citadas.

11 VISCOSIDADE

A medida da viscosidade de dispersões de pigmento ou de tinta de revestimento tem sido usada para descrever a reologia destas misturas. A reologia, ou propriedades de fluxo, de uma tinta de revestimento é um fator importante. O próprio revestimento é um transporte da tinta para o papel. Newton foi o primeiro a fazer considerações sobre o fluxo de líquidos¹.

A Figura 23 mostra um modelo de fluxo, segundo Newton, que consiste em dois planos paralelos, cujo espaço entre eles é preenchido por líquido. Uma tensão de cisalhamento F é aplicada tangencialmente ao plano superior do líquido, de área A , e faz com que este se mova em relação ao plano inferior, de mesma área, levando consigo inúmeros planos situados paralelamente entre os primeiros. O plano superior tem o maior deslocamento e os intermediários movem-se com velocidade linearmente proporcional a ele. O plano inferior permanece estacionário. Se v é a velocidade do plano superior, x a distância entre os planos superior e inferior, então dv/dx é o gradiente de velocidade ou taxa de cisalhamento. Newton postulou que qualquer aumento na tensão (força) de cisalhamento deve provocar um aumento proporcional na taxa de cisalhamento. Este raciocínio se reflete na seguinte equação^{1, 26}.

$$\frac{F}{A} = n \frac{dv}{dx}$$

onde n é o coeficiente de viscosidade, que é a tensão tangencial de cisalhamento por unidade de área, que induzirá uma taxa de cisalhamento unitária e dv/dx , expressa como uma diferencial, é a taxa de cisalhamento que representa o aumento da velocidade com o aumento da distância que separa os planos^{1, 26}.

No sistema CGS*, a taxa de cisalhamento é expressa em s^{-1} , a área A em cm^2 e a força em dina. Nesse sistema, a unidade para viscosidade é o poise. No Sistema Internacional (SI) a unidade de viscosidade é o mPa.s. O valor de mPa.s corresponde a um centipoise.

(*) CGS = Centímetro-Grama-Segundo.

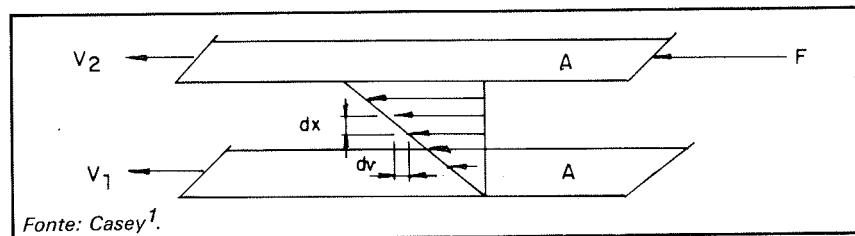


FIGURA 23 — Representação do fluxo newtoniano

Nos fluidos newtonianos, a viscosidade independe da taxa de cisalhamento, mas depende da temperatura. O reograma (taxa de cisalhamento x tensão de cisalhamento) de um fluido newtoniano é uma reta que passa pela origem (Figura 24). A teoria de Newton para fluxos de líquidos, embora aplicada em muitas situações, constitui normalmente um caso ideal¹.

Bingham apud Casey¹, já em 1916, verificou que o fluxo de alguns fluidos não ocorre enquanto não for aplicada uma força suficiente para sobrepor a resistência interna causada pela fricção. Vencida esta barreira, o fluxo se comporta como no sistema newtoniano. Fluxos que apresentam este comportamento são chamados de plástico ou de Bingham (Figura 24).

Quando a taxa de cisalhamento tem um aumento mais rápido do que a tensão do cisalhamento, apresentando assim um decréscimo na viscosidade, chama-se o fluxo de pseudoplástico. O reograma deste tipo de fluxo é uma curva côncava. Quando a tensão de cisalhamento aumenta mais rapidamente do que a taxa de cisalhamento, o que apresenta um aumento na viscosidade do fluido, fala-se de um fluxo dilatante. O reograma deste tipo de fluxo é uma curva convexa (Figura 24).

A dilatância volumétrica ou de *bloqueio do cisalhamento* ("shear-blocking"), como muitas vezes é referida, se associa a suspensões com alta concentração de sólidos e dilatação de volume, ou seja, nestas suspensões, o volume ocupado pela parte não-líquida se expande e a quantidade de líquido disponível não é suficiente para ocupar todos os espaços vazios. Em casos extremos, o sistema apresenta um *bloqueio do cisalhamento*, isto é, atinge-se uma taxa de cisalhamento máxima, cujo valor não é excedido mesmo com o aumento da tensão de cisalhamento. Nestas condições, a suspensão tem normalmente uma aparência friável ou seca e, praticamente, resiste ao fluxo.

Quando a curva obtida com o aumento da taxa de cisalhamento não coincide com a resultante da diminuição dessa taxa, ficando esta à esquerda da primeira (Figura 24), tem-se o fluxo tixotrópico. Este sistema não apresenta uma curva linear, e a taxa de cisalhamento cresce mais ra-

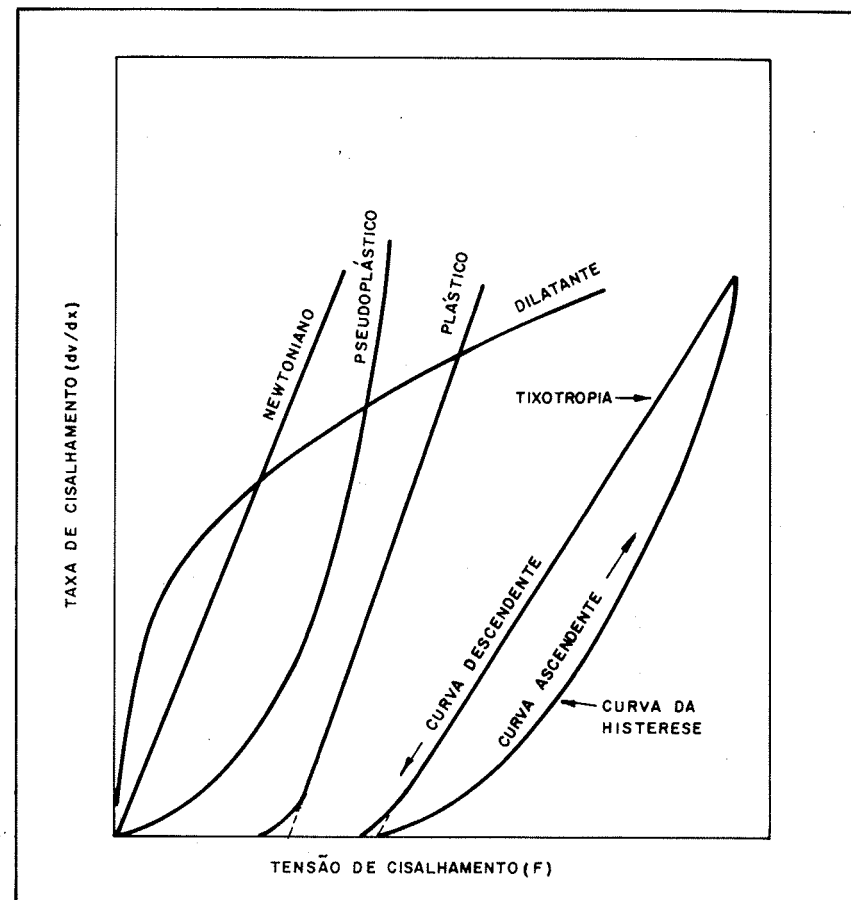


FIGURA 24 — Representação de diferentes tipos de fluxo

pidamente do que a tensão de cisalhamento. Após a quebra da estrutura inicial, a curva de fluxo é semelhante a de um sistema pseudoplástico. Considerando que esta característica é atribuída à quebra, ou realinhamento, de estruturas resistentes ao cisalhamento, à medida que a taxa de cisalhamento aumenta, então, a tixotropia é a formação novamente (dependente do tempo) destas estruturas, quando a taxa de cisalhamento diminui.

No fluxo tixotrópico, quando a curva descendente se torna côncava em relação à ascendente indica que ainda está ocorrendo quebra de estruturas com o decréscimo do cisalhamento. O grau de tixotropia é medido pela área entre as curvas da histerese.

Reopexia é o oposto de tixotropia, ou seja, a curva ascendente da taxa de cisalhamento situa-se à esquerda da descendente. Este fenômeno ocorre em baixas velocidades rotacionais e normalmente em mistura com tendência à dilatação.

Diante do exposto, conclui-se que uma única medição de viscosidade, sob condições fixas, não basta para definir, de maneira adequada, as propriedades reológicas de uma mistura de pigmentos. Este fato acontece porque, normalmente, estas misturas não se comportam como fluidos newtonianos, isto é, não apresentam uma correlação linear entre a tensão e a taxa de cisalhamento. Deste modo, são necessários vários valores de viscosidade, em condições variadas para definir a curva de fluxo destas misturas¹.

11.1 MEDIDORES DE VISCOSIDADE

Para se medir a viscosidade de suspensões, há dois tipos básicos de viscosímetros: o de baixo cisalhamento (Brookfield) e o de alto cisalhamento (Hércules).

11.1.1 Baixo cisalhamento

A Figura 25 ilustra, esquematicamente, um viscosímetro Brookfield, usado em baixo cisalhamento, de 100 ou menos rpm. Ele tem um rotor síncrono de velocidade constante, que impulsiona um conjunto de engrenagens contendo uma caixa de câmbio, e que permite o instrumento operar a diferentes velocidades²⁷.

Para determinar a viscosidade de uma suspensão, torna-se necessário imergir uma haste na suspensão e girá-la a uma velocidade selecionada. Mediante um dispositivo especial, o torque aplicado na haste atua contra uma mola calibrada, a qual, por sua vez, deflete um ponteiro que se movimenta junto com a escala do aparelho. Para que as leituras sejam precisas, quando se imobiliza o sistema, existe uma embreagem que mantém o ponteiro firme à escala.

A constante da mola, a geometria e o tamanho da haste, bem como a velocidade de rotação são dados necessários para calcular a viscosidade aparente. Estes valores são encontrados em uma tabela de constantes que acompanha o equipamento.

Com este tipo de viscosímetro, a medição é, de certo modo, imprecisa com relação ao ponto estacionário de referência, ou seja, o estator. Todavia, o instrumento é largamente utilizado porque é relativamente barato, simples de operar, portátil, adaptável às condições industriais e fornece uma indicação confiável, embora empírica, do comportamento de um fluido submetido ao baixo cisalhamento¹.

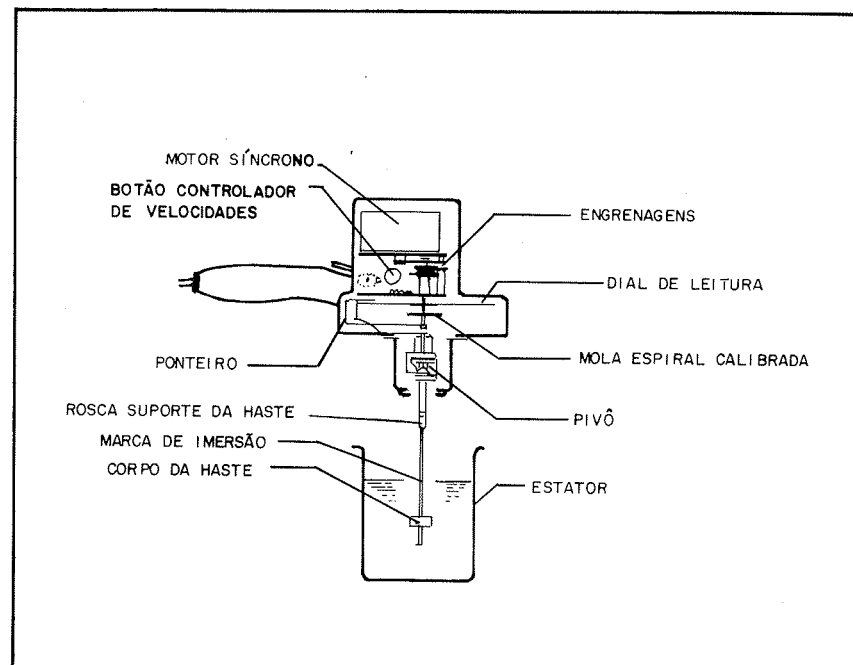


FIGURA 25 — Viscosímetro de baixo cisalhamento (Brookfield)

11.1.2 Alto cisalhamento

A Figura 26 ilustra, esquematicamente, o viscosímetro Hércules, que atinge até 5 500 rpm. Contém um rotor síncrono de velocidade constante, conectado a um conjunto de engrenagens de velocidade variável ligado ao rotor por uma série de correias dentadas e polias. O rotor encaixa-se no estator com uma folga estreita e calibrada. Este último está montado sobre uma base que gira livremente²⁷.

O estator está relacionado a um conjunto de molas calibradas, as quais, por sua vez, são presas aos seus suportes de ajuste e podem ser deslocadas mediante uma barra de extensão.

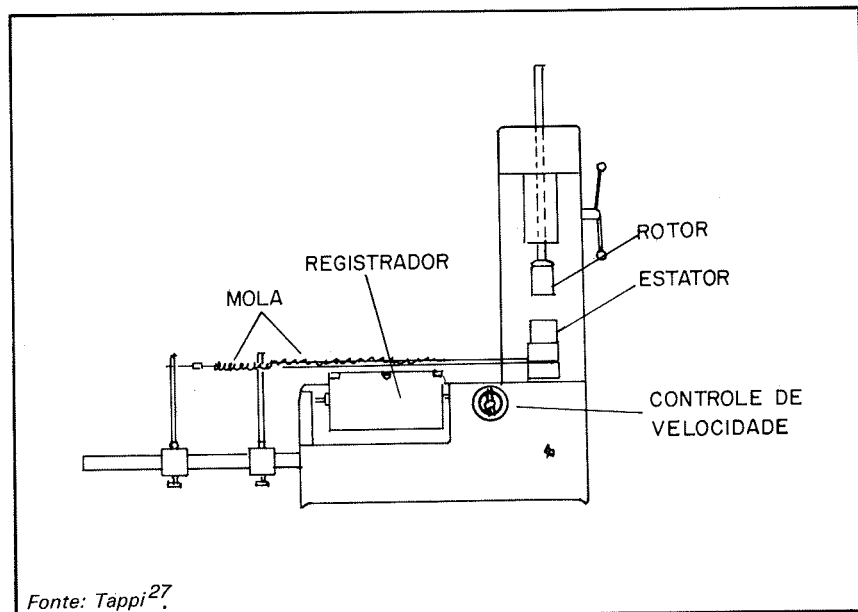
Para traçar o reograma de cisalhamento elevado de uma suspensão de pigmento, coloca-se uma porção desta no estator. O rotor é abaixado, imergindo na suspensão até uma posição predeterminada. O motor é ligado e a velocidade pode ser aumentada até 5 500 rpm. O torque aplicado no rotor atua contra as molas calibradas presas ao estator e causa o deslocamento da pena sobre o papel gráfico fixado no registrador.

O aparelho registra um gráfico da rotação (rpm) versus o deslocamento da mola (em cm) e para se obter a viscosidade aparente (n) usa-se a seguinte equação:

$$n = \frac{9,55 sT}{\text{rpm}}$$

onde s é o fator geométrico que varia com o "bob" usado, T é o torque em dina-cm (calculado multiplicando-se a constante da mola pelo seu deslocamento, em cm), e rpm é a velocidade rotacional do "bob". Tanto s quanto a constante da mola são fatores fixos obtidos no catálogo do equipamento.

Este tipo de viscosímetro controla melhor as condições de cisalhamento do que o equipamento descrito para baixo cisalhamento e pressupõe que a variação da taxa de cisalhamento em todos os pontos entre o rotor e o estator seja uniforme. Uma grande vantagem deste equipamento é a possibilidade de se trabalhar com faixas mais amplas de cisalhamento¹.



Fonte: Tappi²⁷.

FIGURA 26 — Viscosímetro de alto cisalhamento (Hércules)

11.2 CAULIM

A reologia, ou propriedades de fluxo, de uma suspensão de caulim é complexa e influencia a operação de revestimento. Suspensões de caulims, de baixa viscosidade, podem ser conseguidas com altos teores de sólido (71%); mesmo assim podem ser bombeadas e peneiradas com certa facilidade^{1,8}.

A baixa taxa de cisalhamento, quanto menor o tamanho das partículas de caulim, maior é a viscosidade de suas suspensões. Já em altas taxas de cisalhamento, algumas suspensões tendem a se tornar dilatantes. Lamas dilatantes de caulim, de alto teor de sólidos, são difíceis de bombear e normalmente geram revestimentos com superfície áspera^{8,28}.

Os valores máximos de viscosidade a cisalhamentos baixo e alto, que podem ser tolerados em suspensões de caulim, assim como em outros pigmentos, dependem do processo de revestimento.

Para uma suspensão de caulim, as características da viscosidade a alto cisalhamento são mais importantes do que as características a baixo cisalhamento, pois refletem mais o manuseio do caulim, assim como sua influência nas propriedades finais do papel. Entretanto, parece haver uma relação entre a viscosidade a alto cisalhamento e riscos (arranhaduras) que aparecem no revestimento¹.

11.3 CARBONATO DE CÁLCIO

Existe uma diferença significativa entre as propriedades reológicas dos carbonatos natural e precipitado, o que não é tão evidente a baixas taxas de cisalhamento. O carbonato de cálcio natural pode ser classificado em *fino* e *ultrafino* e o precipitado, em *calcita* e *aragonita*. As propriedades físicas típicas destes carbonatos, obtidas de dados de literatura, são mostradas na Tabela 6.

A Tabela 11 mostra os valores de viscosidade para suspensões de carbonatos contendo 70% de sólidos, determinados através de um viscosímetro de baixo cisalhamento. Em cada caso, a quantidade de dispersante usada (poliacrilato de sódio) foi igual à necessária para se conseguir um valor mínimo de viscosidade²⁸.

Para as mesmas suspensões de carbonato, a medição em viscosímetro de alto cisalhamento (Hércules) produz reogramas significativamente diferentes (Figura 27). Ao se interpretar as curvas dessa figura, é importante observar que para os carbonatos de cálcio a reologia é bastante sensível ao modo como estes são dispersos. Assim, deve-se evitar interpretações pontuais²⁸.

TABELA 11 — Viscosidade de suspensões de carbonato de cálcio com 70% de sólidos

Material	Adição dispersante (%)	Viscosidade Brookfield ^a (cp)
Carbonato de cálcio fino	0,20	411
Carbonato de cálcio ultrafino	nenhuma	49
Calcita precipitada	0,45	62
Aragonita precipitada	1,15	327

(a) Haste n^o1, 20 rpm, 25°C.
 Fonte: Price e Hagemeyer²⁸.

11.4 MISTURAS CONTENDO CAULIM E CARBONATO DE CÁLCIO

Em formulações de tintas de revestimento, é comum o uso do carbonato de cálcio em combinação com o caulim, onde o primeiro constitui entre 5 e 50% da composição total.

A Tabela 12 apresenta as mudanças que ocorrem na viscosidade a baixo e alto cisalhamento, quando diferentes carbonatos de cálcio são misturados ao caulim em tintas de revestimento, e permite observar que o carbonato de cálcio precipitado aumenta a viscosidade, enquanto o carbonato de cálcio natural abaixa, sendo esta mais pronunciada em alto cisalhamento e diretamente proporcional à porcentagem de carbonato de cálcio aplicado na formulação²⁸.

A viscosidade mais baixa é a obtida com carbonato de cálcio fino, porém seu uso é limitado pelo fato de não oferecer, comparativamente, um brilho atraente ao papel revestido.

Os reogramas obtidos a alto cisalhamento, usando o carbonato de cálcio ultrafino em mistura com caulim, provaram que a adição do primeiro é um mecanismo conveniente para se obter um revestimento melhor e diminuir a demanda de ligante (Figura 28)²⁸.

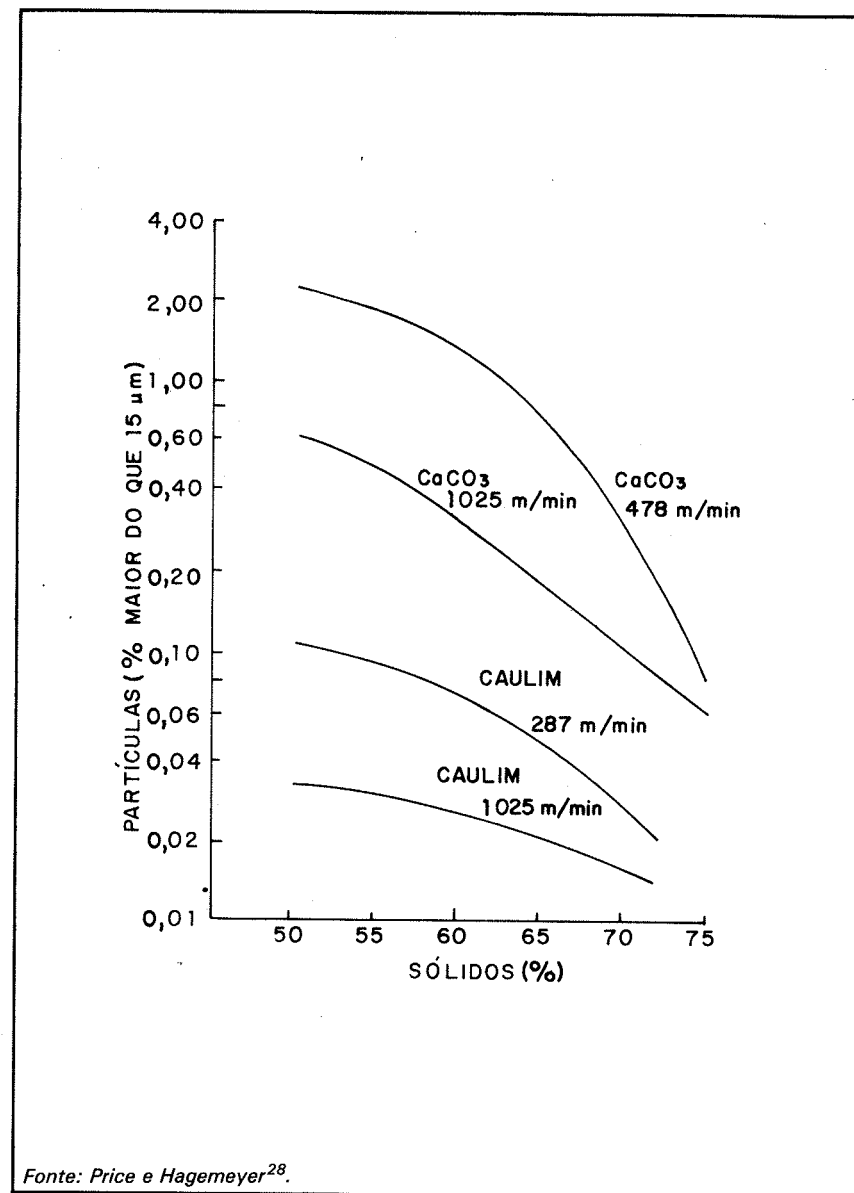


FIGURA 27 — Viscosidade a alto cisalhamento (Hércules) em dispersões de carbonato de cálcio a 70% de sólidos

TABELA 12 — Viscosidades em alto e baixo cisalhamento de misturas de caulim e carbonato de cálcio

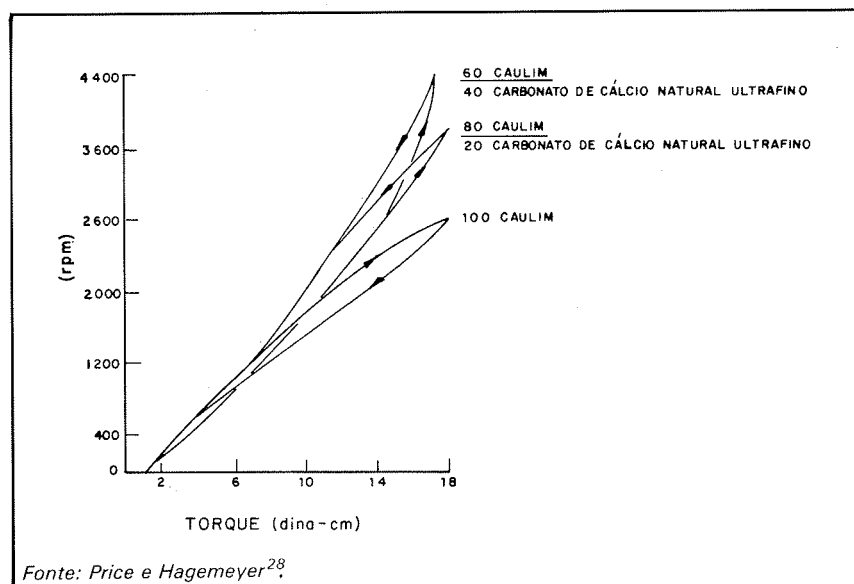
Pigmento			
Caulim (%)	Carbonato de cálcio (%)	Viscosidade Brookfield ^a (mPa.s)	Viscosidade Hércules ^b (dina-cm/rpm)
100	0	2 200	18 +/3 060
80	20-CCF	1 750	14.9/4 400
80	20-CCUF	2 300	18 +/4 000
80	20-CCP-A	3 000	18 +/3 100
80	20-CCP-C	2 850	18 +/3 450
60	40-CCF	1 150	13.1/4 400
60	40-CCUF	1 850	17.2/4 400
60	40-CCP-A	3 200	18 +/2 760
60	40-CCP-C	3 700	18 +/3 780

(a) Brookfield: 20 rpm, haste nº 1.

(b) Hércules: 4 400 rpm, "bob" A.

(c) Formulação: 100 partes de pigmento, 12 partes de resina estireno-butadieno, 4 partes de amido etilado e 62% de sólidos.

Fonte: Price e Hagemeyer²⁸.



Fonte: Price e Hagemeyer²⁸.

FIGURA 28 — Viscosidade a alto cisalhamento para formulações de revestimento tendo 100 partes de pigmento, 4 partes de amido, 16 partes de látex e 64% de sólidos

12 DISPERSÃO DE PIGMENTOS

A preparação da tinta de revestimento é uma operação importante, uma vez que as suas características influenciam as do papel revestido. Além disso, tem sido freqüente a entrega dos pigmentos já em estado disperso. Na tinta de revestimento, o pigmento deve estar completamente disperso no meio fluido (no caso aquoso), para ter uma atuação satisfatória e contribuir para as propriedades desejadas do papel revestido¹.

Dispersar um pigmento significa romper os aglomerados formados por suas partículas. Esses aglomerados são formados durante o beneficiamento do pigmento, como consequência da floculação, durante o processo de secagem deste e, ainda, por cimentação a partir de sais residuais que se precipitam quando os pigmentos perdem os últimos traços de água¹.

Os aglomerados de partículas de pigmento podem conter algumas ou muitas partículas ligadas entre si em maior ou menor grau. Desta maneira, um aglomerado possui determinado número de partículas, com arranjo e mobilidade característica, conferindo-lhe densidade, superfície e resistência específica em relação à quebra e ao rearranjo.

A quebra dos aglomerados de partículas de um pigmento, para obtenção de um estado disperso em um meio fluido, se dá através da combinação de uma ação mecânica e de agentes químicos denominados *dispersantes*. A ação mecânica é responsável pela ruptura do aglomerado e o dispersante pela defloculação das partículas, impedindo a formação de novos agregados²⁹.

O processo de dispersão visa misturar a fase fluida e o pigmento ao ponto onde cada partícula constitui uma entidade separada e individual, cercada pelo fluido em um meio estável, não permitindo sua floculação ou separação por decantação¹.

12.1 DESAGREGAÇÃO DOS AGLOMERADOS DE PIGMENTOS

A ruptura dos aglomerados de pigmentos procede em virtude de uma ação mecânica, exercida por um equipamento que imprime uma quantidade suficiente de energia para desfazer os aglomerados.

Há duas maneiras de se desagregar um pigmento: adicionando água ao pigmento seco ou o inverso. Em ambos os casos, embora os equipa-

mentos utilizados e os procedimentos sejam diferentes, os resultados são equivalentes¹.

O equipamento mostrado na Figura 29 é utilizado quando se adiciona água ao pigmento seco. Neste, os braços móveis se movimentam à velocidade baixa e a desagregação depende tanto da carga aplicada ao aglomerado, quanto da força de cisalhamento, resultante do movimento da massa de pigmento. A mistura deve ter uma consistência que resista fortemente ao movimento dos braços móveis. Uma massa fluida ou friável não desenvolve o cisalhamento necessário para uma boa dispersão^{1, 30}.

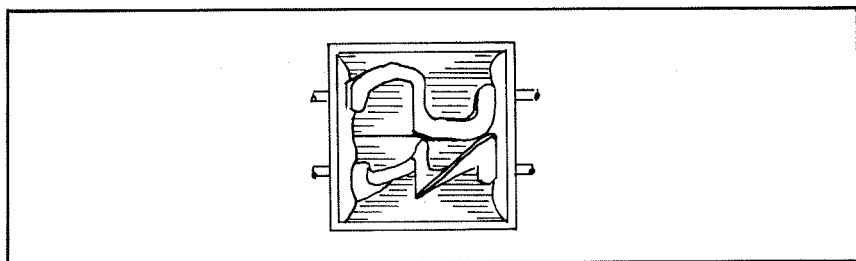


FIGURA 29 — Misturador de alta densidade (para adição de água ao pigmento seco)

Atualmente, é comum o uso de misturadores de alta velocidade e alto cisalhamento, destinados ao processo de dispersão adicionando o pigmento à água. Estes misturadores são de três tipos: rotor não-confinado, rotor semiconfinado e rotor confinado. Todos requerem uma mistura, cuja consistência torne possível sua circulação por todo o recipiente e um fluxo contínuo através da pequena zona, onde é aplicada a força maior de cisalhamento^{1, 30}.

O equipamento de rotor não-confinado é o mais simples (Figura 30). Seu elemento de rotação pode ter várias formas, como a de hélice, lâmina, pá e disco. A ação desagregadora é devida à força de cisalhamento estabelecida entre o agitador e a pequena massa de fluido em contato com ele, assim como pela interação entre partículas na corrente turbulenta que emerge do rotor. Neste equipamento, as forças geradas são funções da velocidade periférica linear do elemento de rotação, sendo a zona de maior intensidade aquela em contato com a circunferência do agitador^{1, 30}.

O equipamento com rotor semiconfinado (Figura 31) foi concebido para produzir um fluxo rápido do material pelo elemento rotacional, provido de ranhuras, e pelas fendas em um elemento estático (estator) que rodeia o rotor. O equipamento com rotor confinado (Figura 32) funciona de maneira semelhante ao do rotor semiconfinado^{1, 30}.

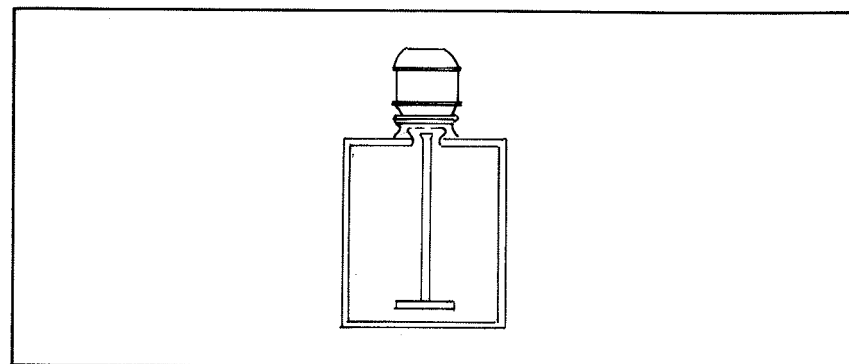


FIGURA 30 — Misturador de rotor não-confinado (para adição de pigmento à água)

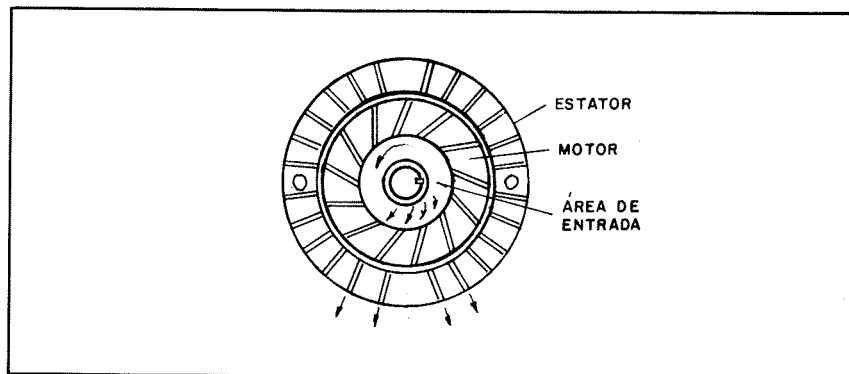


FIGURA 31 — Misturador com rotor semiconfinado (para adição de pigmento à água)

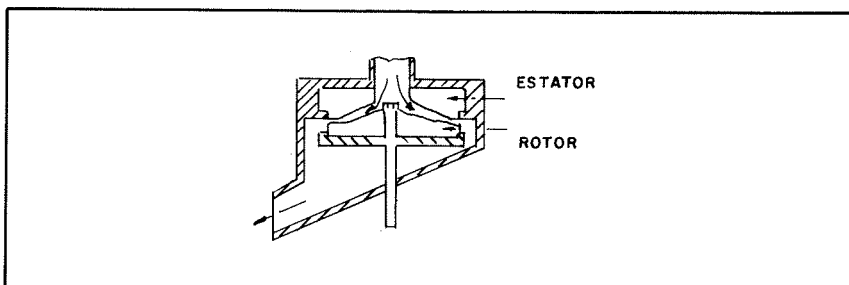


FIGURA 32 — Misturador com rotor confinado (para adição de pigmento à água)

Na desagregação dos aglomerados, produzida pela ação mecânica, são variáveis importantes: a intensidade da agitação, o tempo de agitação e a concentração do pigmento.

12.1.1 Intensidade de agitação

Quanto maior for a velocidade de agitação, melhor será a desagregação dos aglomerados, principalmente se estes forem pequenos. À medida que se aumenta a velocidade de agitação, aumenta-se também a entrada de energia no sistema e a frequência com que o material passa pelo ponto de intensidade de energia máxima, aprimorando-se, dessa forma, o grau de desagregação e reduzindo-se o tempo deste fenômeno³⁰.

A quantidade de energia introduzida pelo misturador deve ser suficiente para desfazer os aglomerados presentes¹.

A intensidade de energia nos misturadores não é uniforme em todos os pontos, já que o elemento rotacional gera uma zona de maior energia ao seu redor, envolta por uma área onde as forças de atrito são menores. Embora a desagregação de aglomerados possa ocorrer em todos os pontos do misturador, esta só será completa quando todos os aglomerados e partículas presentes na suspensão de pigmento passarem repetidas vezes na zona de maior intensidade de energia do misturador. Assim, pode-se concluir que, basicamente, é a força que alcança cada agregado, o que determina a desagregação de aglomerados. Quanto maior a potência aplicada em uma dada massa, maior é a força que atinge seus agregados²⁹.

Complementando, deve-se ressaltar que:

- em suspensões diluídas, podem ser fornecidas potências elevadas através de agitadores com alta velocidade, mas a força que atinge os agregados normalmente não é suficiente para rompê-los. Nestes casos, a potência é usada apenas para bombear o fluido e é dissipada na forma de calor, em consequência do trabalho e não da fricção entre partículas¹;
- forças de intensidade relativamente alta podem ser aplicadas aos agregados usando-se baixa potência, desde que esta atue sobre um pequeno volume. Equipamentos que funcionam segundo este princípio requerem tempos maiores para desagregar uma certa quantidade de material do que aqueles que aplicam alta potência em um grande volume;
- qualquer equipamento que exerça baixa potência em grande volume será incapaz de desagregar aglomerados, pois a força atuante sobre estes será insuficiente para tal;
- o que determina a desagregação de aglomerados é a potência aplicada por unidade de volume do material na zona de eficiência máxima

do equipamento (próxima ao rotor) e a energia sendo dissipada, devido à fricção entre partículas e não à movimentação da massa²⁹;

- à medida que diminui o tamanho do agregado, aumenta a dificuldade em fornecer energia suficiente para rompê-lo²⁹.

12.1.2 Tempo de agitação

A questão do tempo é relevante quando se quer desagregar aglomerados de partículas de pigmentos, porque este é necessário para trazer cada aglomerado para a zona de maior densidade energética do equipamento (próximo ao rotor). Para uma dada velocidade de agitação, haverá sempre um tempo ótimo de desagregação. Além deste, a agitação, sob as mesmas condições, em pouco beneficia a desagregação do sistema e, tampouco, o tempo compensa a falta de intensidade de agitação³⁰.

12.1.3 Concentração do pigmento

O aumento da concentração do pigmento na suspensão melhora a desagregação dos aglomerados devido ao aumento das forças de cisalhamento, produzidas por uma viscosidade mais alta, e à interferência entre as partículas (Figura 33)³⁰. Por exemplo: um aumento na concentração da suspensão de 70 para 75% de sólidos pode vir a aumentar a eficácia de agitadores mais lentos.

Millman e Whitley³⁰ estudaram a interdependência entre velocidade de agitação, tempo de agitação e tamanho das partículas em suspensões de caulim e carbonato de cálcio. Os resultados são apresentados nas Figuras 34 e 35.

12.2 VOLUME DO SEDIMENTO

Entende-se por *volume do sedimento* o volume que o pigmento ocupa quando suas partículas repousam umas sobre as outras. Partículas aglomeradas têm um volume de sedimento maior do que partículas separadas. Estas apresentam empacotamento mais denso e com menos espaços vazios²⁹.

O processo de desagregação dos aglomerados de pigmentos pode ser considerado como sendo o de redução do volume de sedimento. Como visto, esta desagregação se dá através da ação mecânica aplicada à mistura de pigmento-meio fluido.

O objetivo do meio fluido é permitir que as partículas deslizem mais facilmente umas sobre as outras, ao contrário do que ocorre quando secas. No caso de não haver líquido suficiente para preencher os espaços

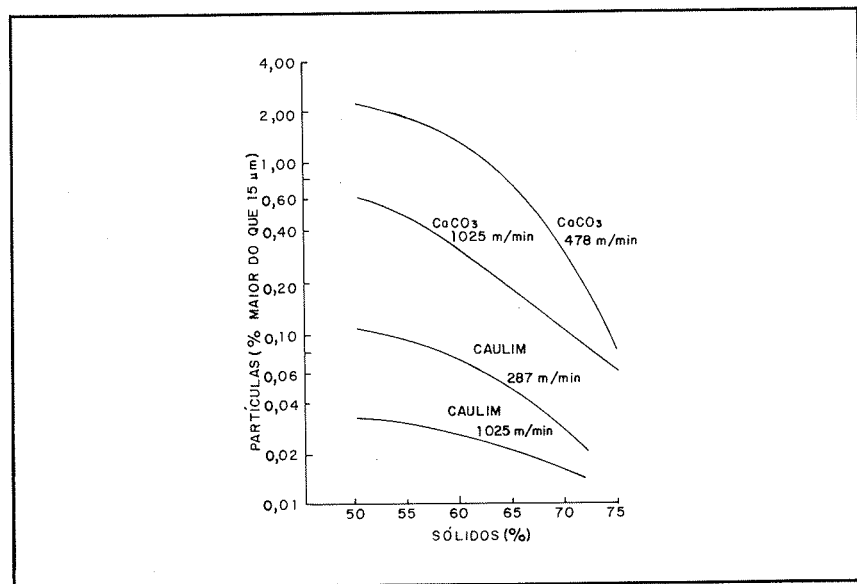
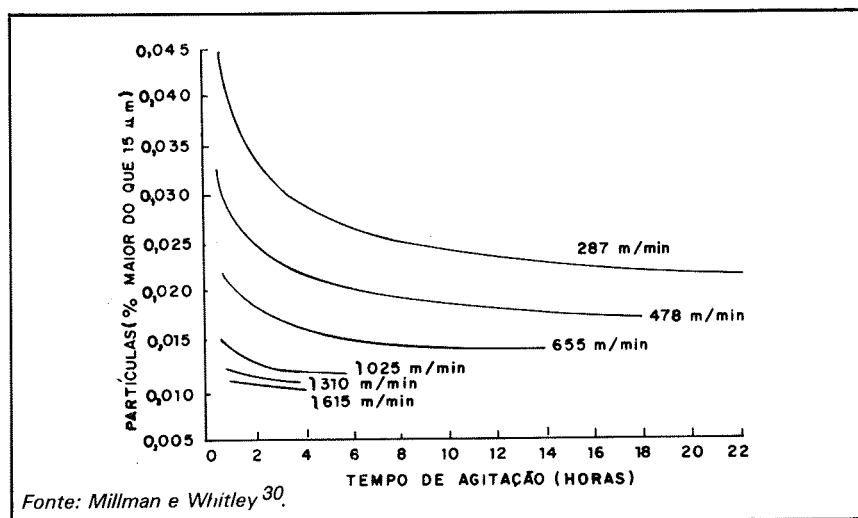
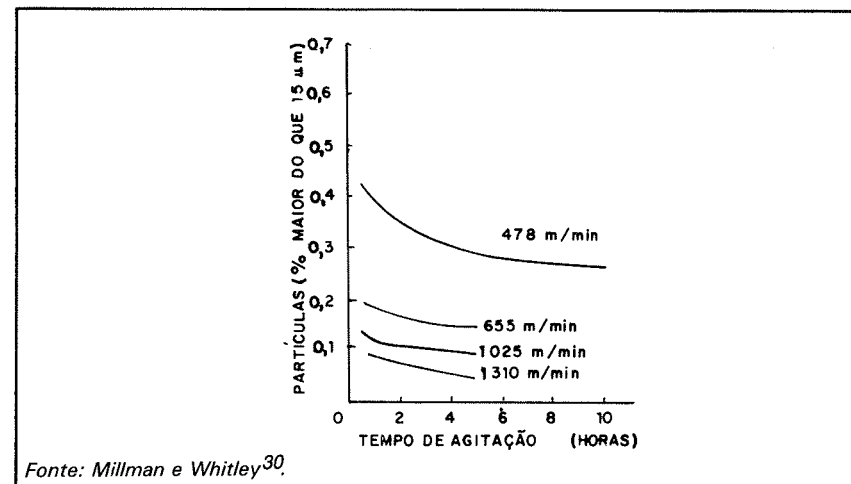


FIGURA 33 — Efeito da concentração do pigmento na desagregação de aglomerados



Fonte: Millman e Whitley³⁰.

FIGURA 34 — Interdependência entre velocidade de agitação, tempo de agitação e tamanho das partículas em suspensão, contendo 70% de caulim em massa, empregando misturador de rotor não-confinado



Fonte: Millman e Whitley³⁰.

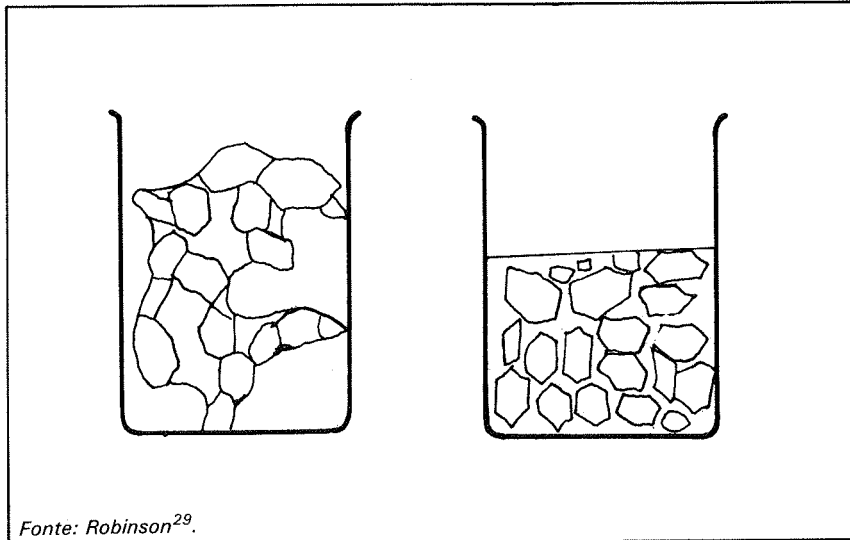
FIGURA 35 — Interdependência entre velocidade de agitação, tempo de agitação e tamanho das partículas em suspensão, contendo 70% de carbonato de cálcio em massa, empregando misturador de rotor não-confinado

vazios da mistura, a consistência da massa de pigmento é a de um pó úmido, havendo, assim, partículas secas que se friccionam.

A redução do volume de sedimento — pela desagregação de aglomerados e impedimento da floculação — pode fazer com que a mesma quantidade de líquido, inicialmente insuficiente, baste para preencher todos os espaços vazios na mistura, formando um filme lubrificante que envolve as partículas. Neste ponto, a mistura pigmento-líquido assume a consistência de um líquido viscoso. A Figura 36 ilustra, segundo Robinson²⁹, a transição do estado de um pó úmido para a consistência viscosa, sem alterar a composição da mistura pigmento-meio fluido.

Para que a mistura pigmento-meio fluido tenha a propriedade de uma suspensão fluida, os espaços vazios entre as partículas devem estar preenchidos com líquido, bem como haver um excesso deste para manter as partículas suspensas e separadas umas das outras. Deste modo, o volume de sedimento e, conseqüentemente, o estado disperso do pigmento está relacionado ao comportamento de fluxo da mistura pigmento-meio líquido, ou seja, com a sua viscosidade.

O *volume relativo de sedimento*, que é a razão entre o volume de sedimento e o de sólidos, é independente do tamanho das partículas do pigmento. Um *volume relativo de sedimento* alto significa, tanto para partículas pequenas quanto para grandes, que o pigmento possui um alto grau de aglomeração (Figura 37).



Fonte: Robinson²⁹.

FIGURA 36 — Mistura pigmento-meio líquido: transição da consistência de pó úmido para a viscosa

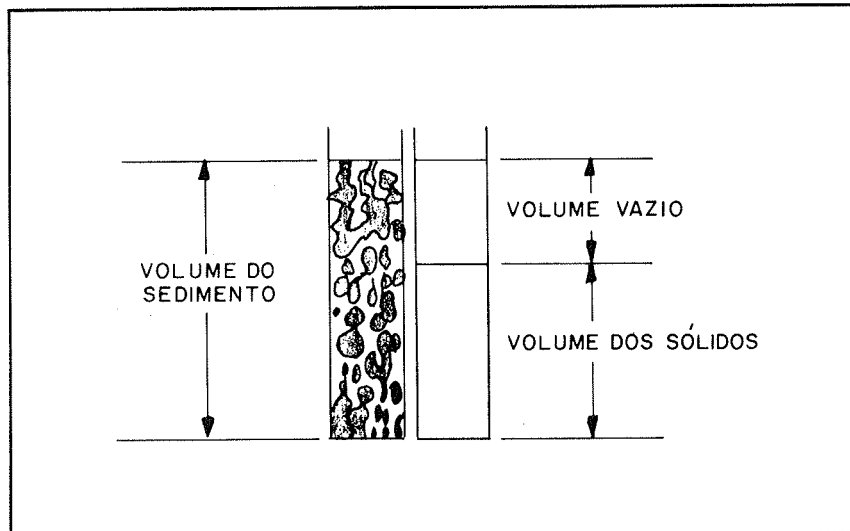


FIGURA 37 — Volume relativo de sedimento

Em seu trabalho, Robinson²⁹ apresenta uma relação algébrica entre o volume relativo de sedimento e o teor de sólidos:

$$\bar{S} = (1/d_s - 1/d_L) + 100/(d_L) \text{ (% sólidos)}$$

$$S' = (1 - d_s/d_L) + 100 d_s/(d_L) \text{ (% sólidos)}$$

$$S' = d_s \bar{S}$$

$$S'V = 1$$

$$V = \frac{(\% \text{ sólidos})/d}{(100 - \% \text{ sólidos})/d_L + (\% \text{ sólidos})/d_s}$$

onde:

\bar{S} = volume específico de sedimento = razão entre volume de sedimento e massa de sólidos;

S' = volume relativo de sedimento = razão entre volume de sedimento e volume de sólidos;

d_s = densidade dos sólidos;

d_L = densidade do líquido.

sendo que:

$$\% \text{ sólidos} = \frac{100 \times (\text{massa do sólido})}{(\text{massa do sólido} + \text{massa do líquido})}$$

$$V = \frac{(\text{volume do sólido})}{(\text{volume do sólido} + \text{volume do líquido})}$$

$100V$ = porcentagem do volume do sólido

$$S' = 1/V$$

A função $S' = 1/V$ colocada logaritmicamente em gráfico apresenta uma linha reta com coeficiente angular negativo (Figura 38). Os pon-

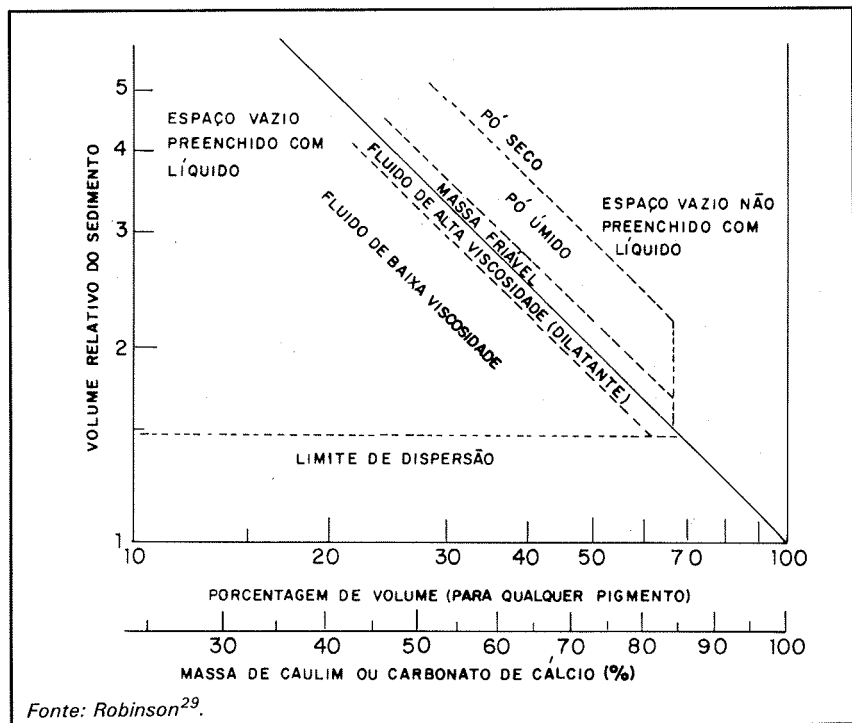


FIGURA 38 — Relação entre o volume relativo de sedimento e a porcentagem de pigmento em volume

tos da reta representam a situação onde o volume do líquido presente é igual ao dos espaços vazios. Todos os pontos abaixo desta linha representam situações de misturas contendo líquido em excesso, além daquele requerido para preencher os espaços vazios entre as partículas. Esta mistura é uma suspensão. Quanto maior a distância abaixo desta linha, mais fluida e menos viscosa será a suspensão. Os pontos situados acima da linha são misturas de pigmento-líquido, nas quais o volume dos espaços vazios entre as partículas é maior do que o de líquido presente. Tais misturas de pigmento não são totalmente fluidas, uma vez que falta uma fase líquida contínua²⁹.

Cada ponto no gráfico da Figura 38 representa um comportamento de fluxo ou viscosidade, uma vez que S' e V são parâmetros determinantes para a viscosidade da suspensão de um pigmento em um líquido.

O volume de sedimento pode ser determinado por vários procedimentos. Robinson²⁹ usou em seu trabalho o método da centrífuga. Há tam-

bém o método de determinação por filtração sob pressão, que é mais rápido e direto, fornecendo maior reprodutibilidade. Em todos os métodos, o valor encontrado para o volume de sedimento representa a composição, onde está presente apenas líquido suficiente para preencher os espaços vazios entre as partículas^{1, 29}.

A facilidade de se quantificar o volume de sedimento e o fato deste estar diretamente ligado ao estado de dispersão do pigmento permitem correlacionar este volume com outras variáveis, como, por exemplo, a concentração de sólidos (Tabela 13).

TABELA 13 — Efeito do teor de sólidos na dispersão de aglomerados de carbonato de cálcio usando como agente dispersante 0,2% de metáfospato

Em massa	Em volume	Volume relativo de sedimento
40,0	20,0	3,10
53,5	30,3	2,94
53,7	30,5	2,86
56,8	33,3	2,78
56,6	33,1	2,70
57,7	34,1	2,68
59,1	35,4	2,60
66,4	36,6	2,55
60,7	36,8	2,47
61,0	37,1	2,41
66,9	43,3	2,23
74,7	52,9	1,80
75,3	53,6	1,86
75,9	54,4	1,80
76,2	54,6	1,77
78,8	58,3	1,70
80,4	60,8	1,62
81,1	61,7	1,62
82,0	63,2	1,62
82,3	63,7	1,59

12.3 AGENTES DISPERSANTES

O agente dispersante ajusta a carga elétrica de superfície nas partículas do pigmento, a fim de prevenir a floculação das mesmas. Quando dissolvidos em água, os dispersantes se ionizam e começam a agir no momento em que seus íons são adsorvidos, a partir da solução para a superfície da partícula do pigmento. Como resultado desta adsorção, a partícula do pigmento recebe uma carga eletrostática igual a do íon adsorvido. Esta carga se estabelece na superfície da partícula e sua magnitude depende do número de íons adsorvidos e de suas cargas^{1, 34, 35}.

A adsorção de íons pela partícula não afeta o balanço de cargas (positivas e negativas) da suspensão como um todo. As partículas de pigmento apresentam uma concentração de íons de uma certa carga em sua superfície e a solução, ao redor, outra de íons de carga oposta. A Figura 39 exemplifica este fato, onde a partícula de pigmento mostra em sua superfície ânions que foram adsorvidos da solução. Estes, ânions, por sua vez, atraem os cátions que estão em excesso na solução. Os cátions distribuem-se da superfície da partícula para a solução, tendendo a aglomerar-se mais nas proximidades de cada uma, estabelecendo assim a dupla camada iônica^{1, 34}.

Os ânions adsorvidos na superfície da partícula do pigmento estão concentrados em uma camada mono iônica, isto é, de alguns Angströms de espessura (Figura 39). Os cátions estão dispersos em uma camada de espessura de algumas dezenas de Angströms, formando uma nuvem de íons em volta da partícula. Esta camada de íons tem carga semelhan-

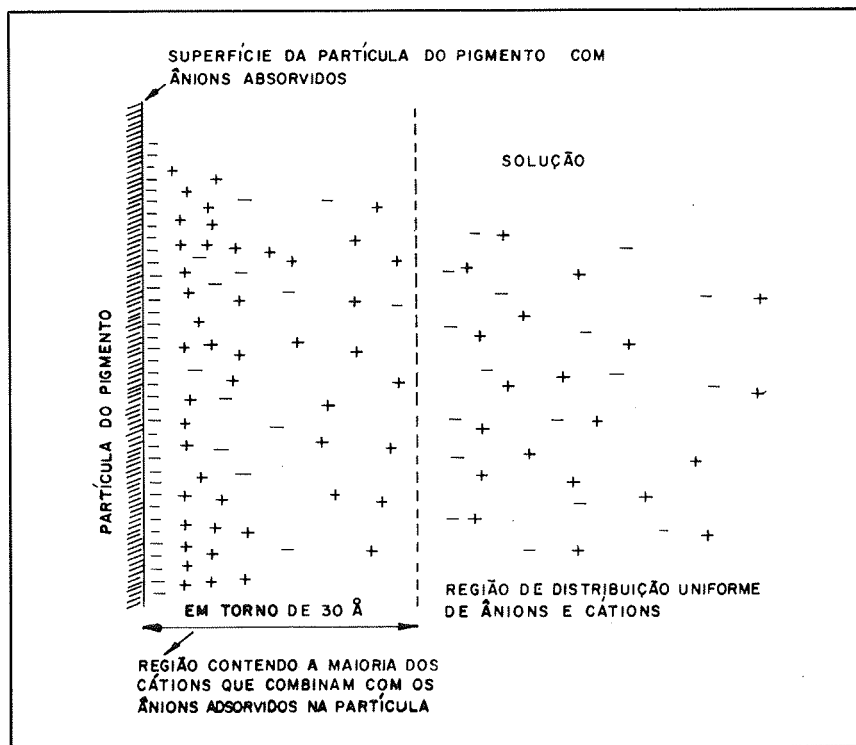


FIGURA 39 — Efeito do dispersante na partícula do pigmento

te às partículas de pigmento, fazendo com que estas se repilam entre si e mantenham-se dispersas na suspensão. Um bom dispersante deve criar, em torno da partícula do pigmento, uma nuvem de íons espessa e de alta carga eletrostática¹.

Os dispersantes comumente utilizados são os polifosfatos (hexametáfosfato de sódio, tetrafosfato de sódio, tripolifosfato de sódio e pirofosfato de tetrasódio) e os poliácridatos.

Os poliácridatos atribuem às suspensões de pigmento uma melhor estabilidade em relação ao tempo e à temperatura. São especialmente adequados para suspensões de carbonato de cálcio, sensíveis a estas variáveis^{1, 31}.

Em adição aos polifosfatos e poliácridatos, outros materiais podem ser usados, embora com limitações, tais como proteínas, amido, carboximetilcelulose de sódio, os quais são eficientes como mantenedores de suspensão. Citrato de sódio e lignossulfonato de sódio têm sido usados para estabilizar suspensões de carbonato de cálcio¹.

Para se conhecer a quantidade ótima de dispersante requerida, plota-se a viscosidade da suspensão de pigmento contra a concentração de dispersante. Quanto menor for a viscosidade, melhor será o nível do dispersante¹.

12.4 LIGANTES

Além do dispersante, é necessário incorporar um ligante, na formulação de uma tinta de revestimento, cuja função é manter as partículas do pigmento ligadas entre si e ao papel base.

A espécie e a quantidade de ligante empregado em uma tinta de revestimento dependem de vários fatores, como, por exemplo, tipo de pigmento, método de revestimento e de impressão. Porém, para um caso específico, a demanda de ligante tem muito a ver com o estado de dispersão do pigmento. Quanto mais disperso estiver o pigmento, menor será a quantidade necessária de ligante. Essa demanda depende, também, do volume dos espaços vazios do pigmento compactado que é $1 - (1/S')$, onde S' é igual ao volume relativo de sedimento. À medida que S' decresce a demanda de ligante diminui¹.

Como a demanda de ligante está relacionada diretamente à concentração do pigmento (ou áreas vazias), qualquer condição que influencie favoravelmente esta propriedade deve diminuir a demanda de ligante. Deste modo, devem ser considerados os seguintes fatores: distribuição do tamanho e simetria das partículas, reatividade da superfície e compatibilidade dos pigmentos¹.

Na tinta de revestimento, além dos ligantes, são introduzidos aditivos para melhorar o manuseio, aplicação, secagem e calandragem da tinta e para conferir propriedades específicas ao produto final.

12.5 QUANTIDADE DE DISPERSANTE PARA UMA VISCOSIDADE MÍNIMA

12.5.1 Caulim

O caulim é um pigmento que se dispersa facilmente devido ao caráter hidrófilo de sua superfície. No seu estado natural, possui um caráter ácido e está floculado. Em suspensões aquosas, a transferência de prótons do caulim para a água origina cargas negativas no sólido, a qual dependerá do pH da água⁷.

Como visto no item 3, os cristais de caulins têm a forma de *placas hexagonais*. As faces destas *placas* mantêm uma carga negativa sobre uma faixa extensa de pH, ao passo que suas bordas comportam-se como óxidos, passando a carga de positiva para negativa à medida que o pH aumenta⁷.

No caulim pode-se considerar três tipos de interações entre as *placas*: face-face, face-borda e borda-borda. Estudos mostraram que acima de pH 10, estas interações têm caráter repulsivo e são suficientemente fortes para prevenir a floculação e, portanto, favorecer uma boa dispersão.

Em pH baixo ocorre, principalmente, a interação borda-face originando flocos do tipo de um castelo de cartas ou de corrente. À medida que o pH aumenta ao ponto de carga igual a zero nas *bordas das placas*, a interação borda-borda se torna favorável levando a flocos do tipo folha. O último estado corresponde a uma suspensão com viscosidade mais alta, devido ao raio axial maior das folhas. Em um pH alcalino, a viscosidade decresce devido à ruptura das estruturas de flocos em partículas individuais, correspondendo o menor valor de viscosidade a um estado ótimo de dispersão⁷.

A Figura 40 mostra a relação entre o pH e a viscosidade para uma suspensão de caulim de 5 g/100 mL, em solução de cloreto de sódio 10^{-4} M, nas várias velocidades de cisalhamento especificadas. Esta figura permite, ainda, observar que a viscosidade atinge um ápice na região de pH de 5,75 e decresce rapidamente com o seu aumento. Para valores altos de pH, extrapola-se as curvas para um ponto único, que corresponderia a um pH, no qual o sistema assume caráter de um fluido newtoniano. É importante lembrar que a viscosidade de uma suspensão não é apenas função da energia proveniente das forças repulsivas entre partículas ou de retículos formados pela ação de forças atrativas, mas, também, da energia hidrodinâmica envolvida na manutenção do fluxo laminar da dispersão⁷.

Dennison e Toms³² estudaram as propriedades superficiais do caulim e seu efeito em sistemas que envolvem a preparação de tintas de revestimento, e concluíram que as variações nas propriedades reológicas de suspensões de caulim associam-se à adsorção de material aniônico pelo mesmo.

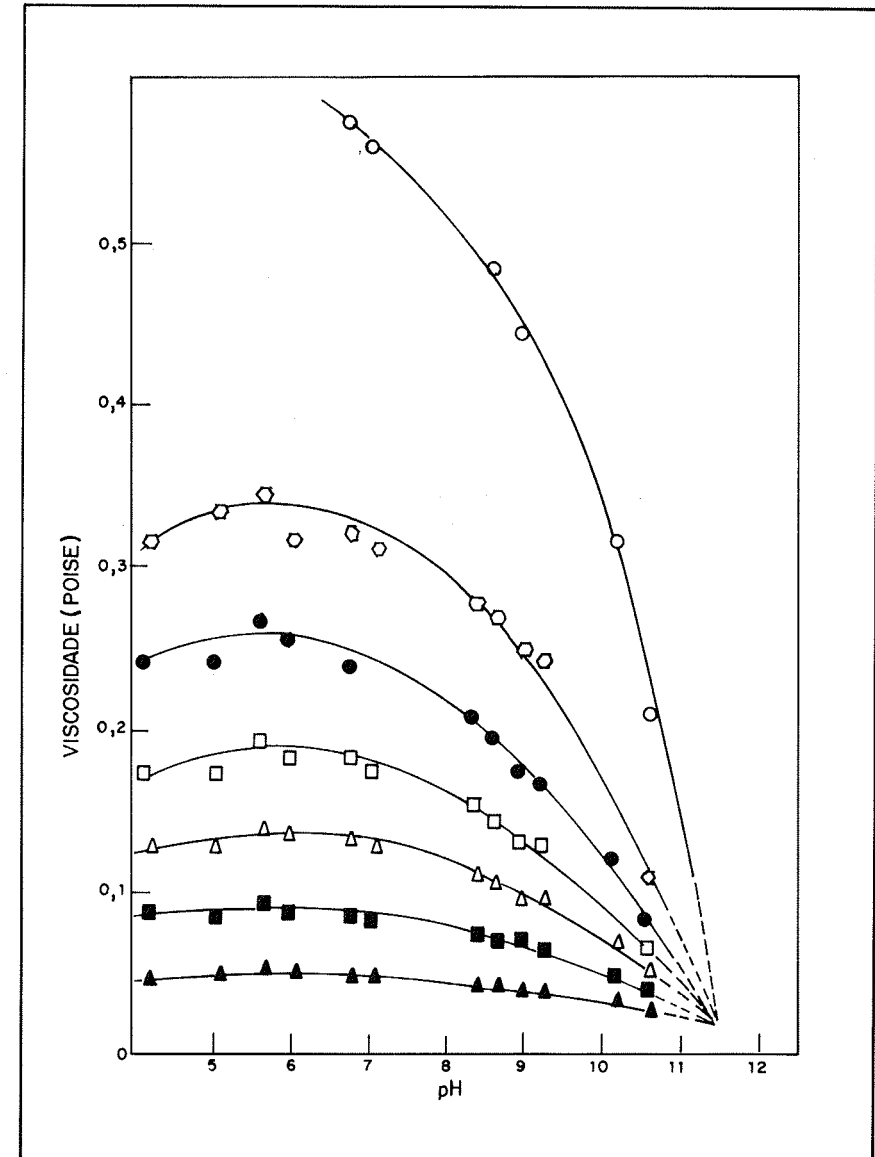
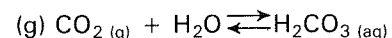
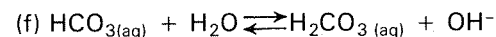
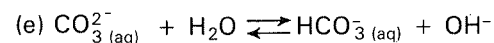
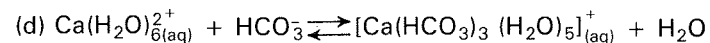
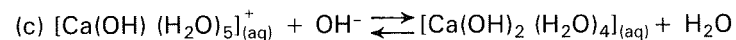
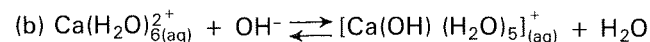
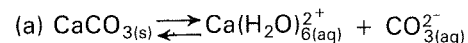


FIGURA 40 — Viscosidade X pH de uma dispersão a 5 g/100 mL de caulim em solução de cloreto de sódio 10^{-4} M a uma taxa constante de cisalhamento (s^{-1}): -○-, 13,14; -○●-, 32,9; -●-, 52,3; -□-, 82,9; -△- 131,4; -■-, 261,7; -▲-, 657,0

12.5.2 Carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio precipitado é mais difícil de se dispersar do que o natural, requerendo forças de cisalhamento maiores e concentrações de sólidos mais elevadas na suspensão¹.

Segundo Greene e Reder³³, quando o carbonato de cálcio é suspenso em água, é gerada uma carga em sua superfície, proveniente das diversas reações que se processam. Estas reações são representadas pelas equações a seguir:



Destas equações, pode-se obter as seguintes conclusões sobre uma suspensão aquosa de carbonato de cálcio:

- Ca^{2+} e CO_3^{2-} são íons livres, que se movem da solução para o meio sólido e, portanto, estabelecem uma dupla camada de carga na interface destes meios;
- a concentração dos íons Ca^{2+} hidratados diminui à medida que o pH aumenta, ou seja, a dissolução de íons Ca^{2+} a partir do CaCO_3 aumenta à medida que o pH diminui, assim como acontece com íons de CO_3^{2-} (ou HCO_3^-);
- o CO_2 atmosférico pode afetar a dissolução e o equilíbrio hidrolítico da suspensão.

Para uma suspensão de carbonato de cálcio, existe um valor de pH (equações a - g), no qual há compensação elétrica dos íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} em solução (ponto isoelétrico) e na superfície do sólido (ponto de carga zero).

No ponto de carga zero, a dissolução de íons Ca^{2+} do CaCO_3 é mínima. Deste modo, as tintas de revestimento são mais estáveis quando

preparadas a partir de dispersões com este pH, estimado em 8,5, tanto para o carbonato de cálcio natural, quanto para a forma precipitada. Uma determinação rigorosa do ponto de carga zero pode ser feita através de medidas de mobilidade do CaCO_3 ³³.

12.5.3 Método de determinação

Para se determinar a quantidade necessária de dispersante para uma viscosidade mínima em certa suspensão de pigmento (o que corresponderia a um estado de dispersão completo), deve-se construir uma curva da viscosidade em relação à quantidade de dispersante, levando-se em conta a influência das diversas variáveis envolvidas na dispersão da suspensão, como:

- natureza do pigmento;
- teor de sólidos na suspensão do pigmento;
- tipo de dispersante usado;
- modo de adição do dispersante;
- preparação da mistura pigmento-água;
- tipo de equipamento usado para a dispersão;
- velocidade empregada na agitação da suspensão;
- tempo de agitação usado;
- medição da viscosidade da suspensão;
- temperatura na qual a viscosidade foi medida;
- pH da suspensão.

A determinação da quantidade mínima de dispersante visa comparar dispersantes ou formulações diferentes de tinta, ou obter um valor de referência para reproduzi-lo em escala industrial. Assim, torna-se difícil elaborar uma norma de procedimento para determinar a sua quantidade mínima.

Atualmente, as normas existentes tentam fixar as variáveis mencionadas, porém, mesmo observando estes cuidados, obtêm-se resultados diferentes quando se usam normas diferentes, ou até mesmo quando se efetuam pequenas modificações na mesma norma. Por exemplo: os resultados são diferentes nas situações em que: a) adiciona-se incrementos de dispersante em uma suspensão de caulim e lê-se a viscosidade após cada etapa de adição; b) prepara-se uma suspensão de caulim para cada etapa de adição de dispersante. Para as mesmas condições de dispersão de caulim, foi obtida uma viscosidade mínima a um valor de dispersante de 0,22% no primeiro caso, e de 0,50% no segundo caso*.

Quando o objetivo é apenas comparar diversos dispersantes, é adequado um procedimento cuidadoso, levando-se em conta as variáveis

(*) Dados obtidos nos laboratórios do IPT.

mencionadas. No item 14 é sugerido um esquema para determinar a quantidade de agente dispersante.

Quando se procura obter um valor para reprodução industrial, qualquer procedimento deve ser visto com muitas reservas, pois além das variáveis envolvidas, existe o problema do equipamento para dispersão e da água a ser empregada. Com relação ao primeiro, deve ser lembrado que por maior que seja a semelhança entre as partes do equipamento do laboratório e do industrial, seus tamanhos diferem consideravelmente. Com relação ao segundo, deve-se ressaltar que uma suspensão de pigmento é uma solução coloidal; portanto, a quantidade e os tipos de eletrólitos presentes na água podem exercer alguma influência sobre a suspensão.

13 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Para se conhecer a composição de cargas e pigmentos minerais são utilizadas análises por métodos tradicionais ou por via instrumental. A determinação da composição química usando-se métodos tradicionais consiste em um meio demorado e, muitas vezes, cansativo. Quando possível, deve-se determinar a composição química dos minerais por via instrumental (normalmente espectrometria de radiação fluorescente produzida por raios X, aliada eventualmente à absorção atômica) por ser este um meio bem mais rápido e em alguns casos mais seletivo. Entretanto, resalta-se que métodos instrumentais para análise quantitativa requerem materiais de referência, que nem sempre são de fácil acesso.

No caso da espectrometria de raios X, os materiais de referência devem ter, além de uma composição química similar a do material em análise, a mesma forma física. Na maioria das vezes os minerais procedentes de uma determinada fonte possuem composição química praticamente semelhante.

O conhecimento da composição química do mineral permite prever sua compatibilidade com outros constituintes da tinta, bem como o comportamento do conjunto. Também auxiliam na avaliação da reatividade do mineral, o conhecimento de algumas de suas características, como material solúvel em água, pH, resíduo inorgânico fixo, assim como a verificação da presença de certos elementos. Deve-se ter cautela somente ao se fazer inferências, como, por exemplo, na comparação entre materiais, um teor mais alto de silício não significa necessariamente um maior poder de abrasão, pois a sílica pode ocorrer em uma forma amorfa. O item 15 traz alguns procedimentos analíticos que podem auxiliar no conhecimento do mineral.

14

PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS PARA CARGAS E PIGMENTOS MINERAIS

Estes procedimentos referem-se à metodologia adotada no IPT para cargas e pigmentos minerais, e foram divididos em: amostragem, umidade, perda ao fogo em caulim, perda ao fogo em carbonato de cálcio, solúveis em água, pH de suspensões aquosas, densidade de caulim e carbonato de cálcio, análise granulométrica de caulim e carbonato de cálcio (método da pipeta de Andreasen), viscosidade a baixo cisalhamento de suspensões de pigmentos (Brookfield), viscosidade a alto cisalhamento de suspensões de pigmentos (Hércules) e determinação da quantidade de agente dispersante.

Para facilitar a consulta, estes procedimentos foram denominados CPM 1 a CPM 11, respectivamente.

	AMOSTRAGEM	CPM 1
1 Objetivo		
1.1 O presente método descreve o procedimento de amostragem de depósitos de pigmentos para produção de papel e papelão.		
1.2 Este método aplica-se à amostragem que visa o controle de qualidade deste material, quando estocado.		
2 Definição		
2.1 <i>Lote</i> : é uma quantidade determinada de mercadoria produzida sob condições uniformes.		
2.2 <i>Depósito</i> : designa o local onde uma mercadoria é entregue a uma determinada hora. Este depósito pode abrigar um ou mais lotes ou mesmo parte de um lote.		
2.3 <i>Amostra</i> : é uma ou mais parcelas extraídas de uma população para possibilitar informações referentes à população e, possivelmente, para servirem de base a uma decisão, quanto à população ou ao processo que a tem produzido.		

2.4 *Amostra pontual*: é uma quantidade de material extraída a uma determinada hora, de uma grande massa do material.

2.5 *Amostra global*: é um agregado de amostras pontuais.

3 Aparelhagem para as diversas situações de amostragem

3.1 *Amostragem em correia transportadora*: pá, concha ou vasilhame, todos de plástico.

3.2 *Amostragem em carros-tanques ou containeres*: amostrador em forma de lança constituído de dois cilindros concêntricos de metal, como mostrado na Figura 1. O cilindro externo, de ponta aguda e fechada, apresenta áreas vazadas ao longo da manta. O cilindro interno é oco e sua superfície não apresenta áreas vazadas.

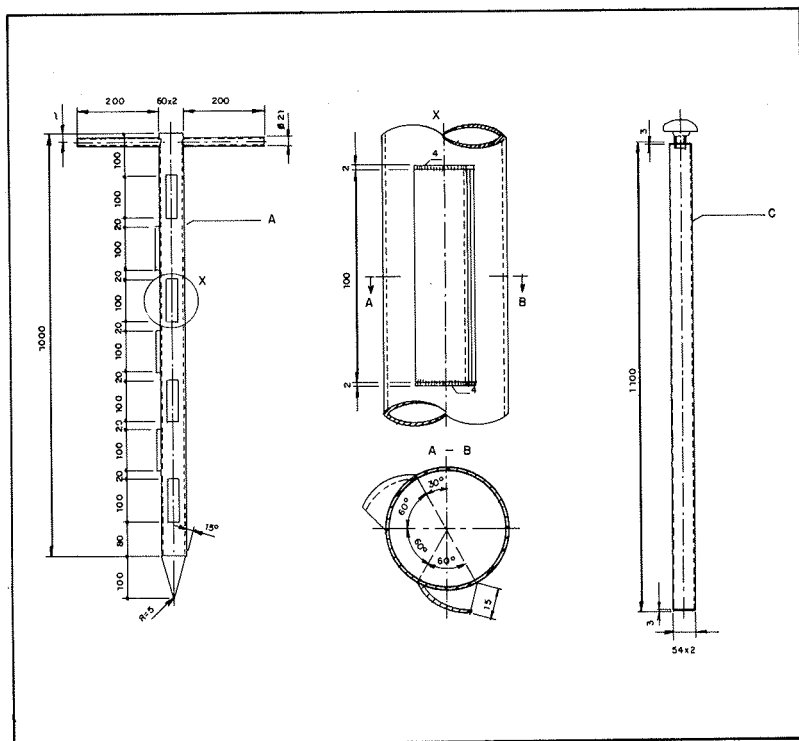


FIGURA 1 - Amostrador na forma de lança. A - tubo externo; X - detalhes do tubo externo; A-B - corte de A-B; C - tubo interno

Para proceder à amostragem, a lança (consistindo nos dois cilindros concêntricos), é mergulhada na massa a ser amostrada até uma profundidade preestabelecida, quando então é retirado o tubo interno, e o externo é girado no sentido anti-horário, para ser preenchido com o material a ser amostrado. O tubo interno é, então, inserido novamente, com movimento giratório, separando uma coluna de amostra do material.

3.3 *Amostragem de lamas*: uma garrafa com capacidade de um litro, de gargalo largo, é fixada na extremidade inferior de um cabo longo e de comprimento suficiente para tocar o fundo do container que contém a lama.

O bocal da garrafa é tampado com uma rolha de borracha, fixada a uma corda fina que passa através de um orifício em uma barra presa ao cabo (Figura 2). Ao puxar a corda, a garrafa se abre.

Quando os containeres ou tanques com a lama a ser amostrada são muito profundos, podem ser usados amostradores iguais àqueles destinados a amostrar águas de lagos. O princípio de tais amostradores está esquematizado na Figura 3.

Alternativamente, pode-se empregar um tubo de plástico ou de vidro (comprimento aproximado de 1,5 m e diâmetro de 10 mm). Mantendo a extremidade superior do tubo fechada com o polegar, introduzi-lo no container até a profundidade desejada de amostragem. Remover o polegar, a fim de permitir que a lama suba no tubo e, em seguida, colocar novamente o polegar na sua extremidade superior, fechando-a. Transferir a lama contida no tubo para um frasco.

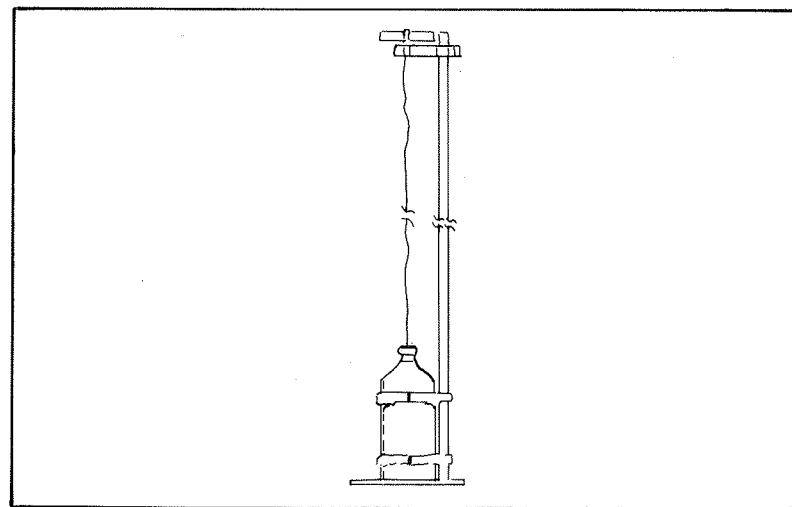


FIGURA 2 - Amostrador de garrafa para lamas

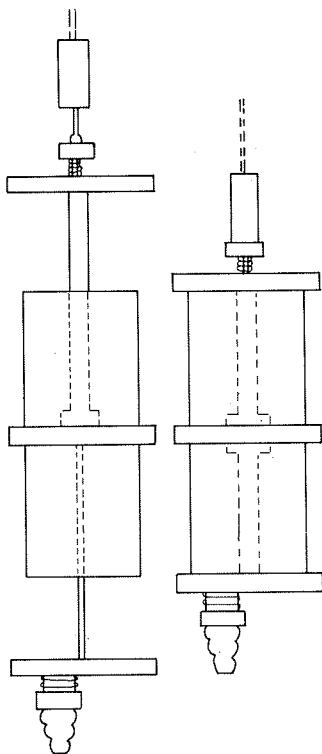


FIGURA 3 - Equipamento de amostragem destinado a contêineres ou tanques profundos

3.4 *Frasco de amostra*: de vidro ou plástico, com capacidade aproximada de um litro e com tampa que assegure boa vedação.

3.5 *Roupas protetoras e filtros de respiração*: para impedir a aspiração e inalação do pó.

4 Inspeção do contêiner

4.1 Antes de iniciar a amostragem, deve-se conhecer o objeto de estudo. Entre outros detalhes, recomenda-se verificar se o depósito abriga um ou vários lotes, além de seu aspecto geral, como presença de embalagens danificadas, contaminação etc.

5 Procedimento

5.1 Caso seja necessário medir a variação dentro de um depósito, deve-se manter todas as amostras pontuais separadas. Em caso contrário, combinar todas em uma única amostra global. As amostras devem ser guardadas em frascos hermeticamente fechados e devidamente identificados.

5.2 *Amostragem em correia transportadora*: fazer a amostragem no final da correia, usando uma pá (concha ou vasilhame) e, se possível, movimentá-la de maneira a coletar o material em toda extensão transversal do fluxo (Figura 4). Quando não for possível usar este procedimento, coletar amostras pontuais no centro e nas bordas da correia transportadora. Numericamente, as amostras pontuais devem ser de 5 a 10, contendo cada uma, pelo menos, 0,5 kg do pigmento.

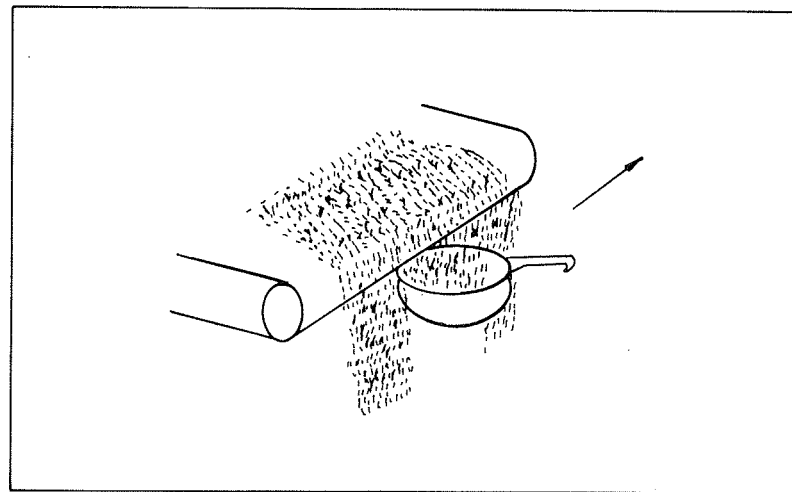


FIGURA 4 - Amostragem em correia transportadora

5.3 *Amostragem em carros-tanques ou contêineres*: usando o amostrador de lança, retirar, no mínimo, cinco amostras pontuais de locais diferentes de carga. A massa total da amostra extraída não deve ser inferior a 2,5 kg.

5.4 *Amostragem em pilhas ou contêineres grandes*: dividir o lote a ser amostrado em quatro a seis partes. Usando o amostrador de lança, extrair de cada parte, no mínimo, cinco amostras pontuais, provenientes de locais diferentes e cuja massa total não seja inferior a 2,5 kg.

5.5 *Amostragem do material acondicionado em sacos ou barricas*: selecionar, ao acaso, o número de unidades indicadas na Tabela 1.

TABELA 1 - Unidades extraídas para amostragem

Faixa total de unidades	Número de unidades a serem amostradas
2 - 10	2
11 - 20	3
21 - 35	4
36 - 50	5
51 - 70	6
71 - 90	7
91 - 125	8
126 - 160	9
161 - 200	10

Se o depósito consistir em mais de duzentas unidades, amostrar mais uma unidade para cada cinquenta unidades excedentes. Abrir todas as unidades a serem amostradas e usar a pá para extrair de cada uma amostra pontual, a qual não deve ser inferior a 0,5 kg.

Notas: 1. Caso o saco ou barrica seja muito grande, empregar o amostrador de lança.
2. A amostra final resultante não deve ser inferior a 2,5 kg.

5.6 *Amostragem de lamas*: é preferível extrair a amostra com a lama em movimento, como, por exemplo, no momento da sua descarga. Neste caso, usar um vasilhame e retirar, pelo menos, cinco amostras em intervalos de tempo iguais, durante o descarregamento. Para amostras de containeres ou tanques profundos, usar um dos dispositivos descritos no item 3.3. Retirar amostras de cinco pontos diferentes de profundidade, igualmente espaçados. O total de massa retirada deve atingir, no mínimo, 2,5 kg na base seca.

6 Relatório

6.1 O relatório de amostragem deve incluir toda informação pertinente para identificar as amostras e instruções para manuseio apropriado. Por exemplo: tipo de amostragem realizada, local da amostragem, data e hora etc. Este relatório deve incluir, também, informações referentes a: unidades danificadas; contaminação visível; aspectos anômalos (variação de cor, sedimentos etc.); modificações efetuadas no procedimento recomendado.

7 Normas de referência

7.1 SCAN-P45/82 - Fillers and pigments. Sampling.

7.2 ISO-1512/74 - Points and varnishes. Sampling.

7.3 MERKBLATT V/270/75 - Prüfung von füllstoffen und pigmenten für papier, Karton und pappe. Publicação de "Verein der Zellstoff-und Papier-Chemiker und Ingenieure", Darmstadt.

7.4 TAPPI T 657 om-87 - Sampling of fillers and pigments.

8 Apêndice

8.1 Neste método, amostras coletadas, segundo os procedimentos descritos, são geralmente volumosas, o que justifica formar amostras menores para serem enviadas ao laboratório (*amostras para laboratório*). Estas amostras, no seu destino, passarão por uma nova amostragem, pois delas serão retiradas pequenas quantidades necessárias para efetuar uma determinação específica (*amostra para ensaio*).

Para que o resultado de um ensaio seja fiel à composição do material de origem, é necessário que todas as amostragens tenham sido realizadas de maneira adequada: nos depósitos, para laboratórios e para ensaios.

Para a obtenção de *amostras para laboratório* e de *porções para ensaio*, existem diversos procedimentos, alguns envolvendo equipamentos específicos. A descrição destes procedimentos pode ser encontrada na norma BS-3406/86: Part 1, da British Standards Institution¹ (ver item 6 - Amostragem).

	UMIDADE	CPM 2
<p>1 Objetivo</p> <p>1.1 Este método determina a água livre em pigmentos, cargas e lamas usadas na fabricação de papel.</p> <p>2 Significado</p> <p>2.1 Pigmentos e cargas contêm água na forma livre e água combinada quimicamente. De acordo com este método, a água livre é eliminada aquecendo-se o material a 105°C. A água combinada quimicamente faz parte da estrutura do cristal e é eliminada apenas a temperaturas bem mais elevadas.</p> <p>3 Princípio</p> <p>3.1 A amostra é seca a 105°C, em um vasilhame destampado, até atingir uma massa constante. O material volátil a esta temperatura é tido como umidade.</p> <p>4 Aparelhagem</p> <p>4.1 Pesa-filtros, com largura de 70 mm e altura de 30 mm aproximadamente, munidos de tampas esmerilhadas.</p> <p>4.2 Estufa, capaz de manter temperaturas de (105 ± 3)°C.</p> <p>4.3 Dessecador.</p> <p>4.4 Balança analítica.</p> <p>5 Amostragem</p> <p>5.1 Obter amostras representativas, de acordo com a CPM 1 - Amostragem.</p> <p>6 Preparação da amostra</p> <p>6.1 Manter a amostra em um frasco hermeticamente fechado.</p> <p>6.2 No caso de lama, mantê-la sob refrigeração.</p> <p>6.3 O período entre a amostragem e a análise deve ser o menor possível.</p> <p>6.4 Homogeneizar a amostra sempre antes de tirar porções para análise.</p>		

<p>7 Procedimento</p> <p>7.1 Pesar, com a precisão da terceira casa após a vírgula, uma massa da amostra entre 5 e 25 g, em um pesa-filtro, previamente tarado.</p> <p>7.2 Colocar, em estufa a (105 ± 3)°C, o pesa-filtro destampado e deixá-lo durante duas horas (no caso de lama, durante quatro horas).</p> <p>7.3 Recolocar a tampa no pesa-filtro, removê-lo da estufa e esfriá-lo em dessecador.</p> <p>7.4 Remover a tampa do pesa-filtro por um instante, para igualar a pressão externa e interna, e pesá-lo.</p> <p>7.5 Repetir os itens de 7.2 a 7.4, por períodos de uma hora na estufa, até obter uma massa constante (diferenças de até 0,02 g entre leituras consecutivas).</p> <p>8 Resultado</p> <p>8.1 Calcular o resultado segundo a fórmula:</p> $\text{Umidade (em \%)} = \frac{M_2 - M_3}{M_2 - M_1} \times 100$ <p>onde:</p> <p>M₁ = massa do pesa-filtro vazio e com a tampa; M₂ = massa do pesa-filtro com a amostra e com a tampa, antes de ir para a estufa; M₃ = massa do pesa-filtro com a amostra e com a tampa, após tratamento na estufa até atingir uma massa constante.</p> <p>8.2 Expressar os resultados como média aritmética de, no mínimo, duas determinações, com a aproximação de 0,1%.</p> <p>9 Precisão</p> <p>9.1 Segundo a norma TAPPI T 671 om-85, a repetitividade deste método é de 0,1% de umidade.</p> <p>10 Comentário</p> <p>10.1 Um procedimento mais rápido, porém menos preciso, é o da determinação da umidade por destilação com tolueno. Sua precisão é de 0,4%, porém possui a vantagem de não incluir, como umidade, outro material volátil a 105°C. Este método encontra-se descrito na norma ASTM D-1208/84.</p>

11 Normas de referência

- 11.1 TAPPI T 671 om-85 — Free moisture in fillers and pigments.
- 11.2 SCAN-P39/80 — Dry matter content.
- 11.3 ASTM D-1208/84 — Standard test methods for common properties of certain pigments.

12 Normas correlatas

- 12.1 ASTM D-280/81 — Test method for hygroscopic moisture (and other matter volatile under the test condition) in pigments.
- 12.2 ISO-787/81. Part 2 — General methods of test for pigments and extenders - Part 2: Determination of matter volatile at 105 degrees C.
- 12.3 AFNOR NF-T30-030 — Determination de la teneur des pigments en matieres volatiles a 105°C.
- 12.4 TGL 3336/03 — Pruefung von pigmenten und fuelstoffen: Bestimmung des gehalts an fluechtigen stoffen.

	PERDA AO FOGO EM CAULIM	CPM 3
<p>1 Objetivo</p> <p>1.1 Este método estabelece o procedimento para determinar a perda ao fogo em caulim.</p> <p>2 Princípio</p> <p>2.1 A amostra é aquecida em mufla a $(925 \pm 25)^\circ\text{C}$.</p> <p>3 Aparentagem</p> <p>3.1 Cadinho de porcelana, sílica ou platina.</p> <p>3.2 Mufla, capaz de atingir e manter temperaturas de $(925 \pm 25)^\circ\text{C}$.</p> <p>3.3 Balança analítica, com precisão de 0,1 mg.</p> <p>3.4 Pinças para manipular cadinhos, para dentro ou fora da zona de aquecimento da mufla.</p> <p>4 Amostragem</p> <p>4.1 Obter amostras representativas, de acordo com a CPM 1 - Amostragem.</p> <p>5 Preparação da amostra</p> <p>5.1 Manter a amostra em um frasco hermeticamente fechado.</p> <p>5.2 No caso de lama, mantê-la sob refrigeração.</p> <p>5.3 O intervalo de tempo entre a amostragem e a análise deve ser o menor possível.</p> <p>5.4 Homogeneizar a amostra antes de tirar porções para análise.</p> <p>5.5 Determinar a umidade da amostra, segundo a CPM 2 - Umidade.</p> <p>6 Procedimento</p> <p>6.1 Tarar os cadinhos após terem sido calcinados em mufla a $(925 \pm 25)^\circ\text{C}$ durante trinta minutos e esfriados em dessecador.</p> <p>6.2 Pesar dentro de um cadinho, previamente tarado, exatamente em torno de 1 g do material a ser analisado.</p>		

Nota: Caso a amostra seja lama, colocar o cadinho em estufa a 105°C, até a secagem completa do material.

6.3 Colocar o cadinho contendo a amostra na mufla, elevar a temperatura a (925 ± 25)°C e deixar por duas horas.

6.4 Esfriar o cadinho em dessecador e pesar.

7 Resultado

7.1 Calcular o resultado pela fórmula:

$$\text{Perda ao fogo (em \%)} = \frac{W-(b-c)}{W} \times 100$$

onde:

b = massa do cadinho com o material calcinado (em g);

c = massa do cadinho vazio (em g);

W = massa da amostra completamente seca (em g).

7.2 Expressar os resultados, como média de, no mínimo, duas determinações, com a aproximação de 0,1%.

8 Normas de referência

8.1 SCAN-P40/80 — Ignition residue.

8.2 ASTM D-1208/84 — Standard test methods for common properties of certain pigments.

PERDA AO FOGO EM CARBONATO DE CÁLCIO

CPM 4

1 Objetivo

1.1 Este método estabelece o procedimento para determinar a perda ao fogo em carbonato de cálcio.

2 Princípio

2.1 A amostra é aquecida em mufla a (575 ± 25)°C e a (925 ± 25)°C.

3 Aparelhagem

3.1 Cadinhos de platina.

3.2 Mufla, capaz de atingir e manter temperaturas de (925 ± 25)°C.

3.3 Balança analítica, com precisão de 0,1 mg.

4 Amostragem

4.1 Obter amostras representativas de acordo com a CPM 1 - Amostragem.

5 Preparação da amostra

5.1 Manter a amostra em um frasco hermeticamente fechado.

5.2 No caso de lama, mantê-la sob refrigeração.

5.3 O intervalo de tempo entre a amostragem e a análise deve ser o menor possível.

5.4 Homogeneizar a amostra antes de tirar porções para análise.

5.5 Determinar a umidade da amostra segundo a CPM 2 - Umidade.

6 Procedimento

6.1 Tarar os cadinhos, após terem sido calcinados, durante trinta minutos, em mufla a (925 ± 25)°C, e esfriados em dessecador.

6.2 Pesar, em um cadinho previamente tarado, exatamente em torno de 1 g do material a ser analisado.

Nota: Caso a amostra seja lama, colocar o cadinho em estufa a 105°C até secagem completa do material.

6.3 Colocar o cadinho contendo a amostra na mufla, elevar a temperatura a $(575 \pm 25)^\circ\text{C}$ e deixar por duas horas.

6.4 Esfriar o cadinho em dessecador e pesar. Registrar o valor da massa (b).

6.5 Retornar o cadinho na mufla, elevar a temperatura até $(925 \pm 25)^\circ\text{C}$ e deixar por duas horas.

6.6 Esfriar o cadinho em dessecador e pesar outra vez. Registrar o novo valor da massa (b_1).

7 Resultado

7.1 Calcular o resultado pela fórmula:

$$\text{A) Perda ao fogo a } (575 \pm 25)^\circ\text{C} = \frac{W - (b - c)}{W} \times 100$$

$$\text{B) Perda ao fogo a } (925 \pm 25)^\circ\text{C} = \frac{W - (b_1 - c)}{W} \times 100$$

onde:

b e b_1 = massa do cadinho com o resíduo de ignição na temperatura referida (em g);

c = massa do cadinho vazio, tarado a $(925 \pm 25)^\circ\text{C}$ (em g);

W = massa da amostra absolutamente seca (em g);

A - B = material volatilizado entre $(575 \pm 25)^\circ\text{C}$ e $(925 \pm 25)^\circ\text{C}$.

7.2 Expressar o resultado, como média de, no mínimo, duas determinações, com a aproximação de 0,1%.

8 Normas de referência

8.1 SCAN-P40/80 — Ignition residue.

8.2 ASTM D-1208/84 — Standard test methods for common properties of certain pigments.

8.3 BS-6463/84. Part 2 — Quicklime, hydrated lime and natural calcium carbonate: methods of chemical analysis.

	SOLÚVEIS EM ÁGUA	CPM 5
<p>1 Objetivo</p> <p>1.1 Este método estabelece o procedimento para determinar os solúveis em água que as cargas e pigmentos fornecem nas condições de ensaio.</p> <p>2 Princípio</p> <p>2.1 A água, com a qual o material foi tratado, é separada deste por filtração. Depois é evaporada e, assim, determinado o resíduo sólido.</p> <p>3 Aparelhagem</p> <p>3.1 Balança analítica, com precisão de 0,1 mg.</p> <p>3.2 Estufa, capaz de manter temperaturas de $(105 \pm 3)^\circ\text{C}$.</p> <p>3.3 Béquer de 400 mL, proveta de 100 mL, balão volumétrico de 250 mL, bagueta e funil de filtração.</p> <p>3.4 Cápsula de porcelana, com capacidade de 150 mL (diâmetro superior de 100 mm).</p> <p>3.5 Papel de filtro, com porosidade capaz de fornecer um filtrado límpido.</p> <p>4 Amostragem</p> <p>4.1 Obter amostras representativas, de acordo com a CPM 1 - Amostragem.</p> <p>5 Preparação da amostra</p> <p>5.1 Manter a amostra em um frasco hermeticamente fechado.</p> <p>5.2 O período entre a amostragem e o início da análise deve ser o menor possível.</p> <p>5.3 Homogeneizar a amostra antes de tirar porções para análise.</p> <p>5.4 Determinar a umidade da amostra segundo a CPM 2 - Umidade.</p> <p>6 Procedimento</p> <p>6.1 Pesar, com precisão de 1 mg, o equivalente a 10 g da amostra seca e transferi-la para um béquer de 400 mL.</p>		

6.2 Adicionar ao material, por meio de uma proveta, 100 mL de água destilada e ferver durante cinco minutos.

Nota: Caso a carga ou o pigmento seja extremamente repelente à água, molhar a amostra com alguns mililitros de álcool ou fazer uma lavagem preliminar com clorofórmio.

6.3 Transferir a suspensão quantitativamente para um balão volumétrico de 250 mL, completar com água destilada até a marca, misturar e deixar decantar.

6.4 Passar o líquido sobrenadante por um papel de filtro seco, descartando os primeiros 25 mL.

6.5 Pipetar 100 mL do filtrado límpido para dentro de uma cápsula de porcelana e evaporar completamente.

6.6 Secar a cápsula, com o resíduo, em estufa a $(105 \pm 3)^\circ\text{C}$ durante uma hora. Em seguida, esfriar em dessecador e pesar.

6.7 Repetir a operação do item 6.6 até atingir uma massa constante, deixando apenas trinta minutos na estufa de cada vez.

7 Resultado

7.1 Calcular a quantidade dos solúveis em água usando a fórmula:

$$M = \frac{250 R}{W}$$

onde:

M = solúveis em água (em %);

W = massa da amostra (em g);

R = massa do resíduo da cápsula (em g).

8 Norma de referência

8.1 ASTM D-1208/84 — Standard test methods for common properties of certain pigments.

pH DE SUSPENSÕES AQUOSAS

CPM 6

1 Objetivo

1.1 Este método estabelece o procedimento para determinar o valor do pH em suspensões aquosas de cargas ou pigmentos minerais, usados na fabricação de papel e papelão.

1.2 Este método se aplica a todos os tipos de carga ou pigmentos minerais, tanto na forma de pó quanto de lama.

2 Significado

2.1 O pH de uma suspensão de carga ou pigmento é um valor útil para: prever certas propriedades destas suspensões, como fluxo, velocidade de decantação, demanda de água, tipo de dispersante ou floculante; revelar a compatibilidade com outros materiais.

3 Princípio

3.1 Uma suspensão aquosa (100 g/kg) da amostra em questão é preparada conforme as instruções do método. Seu pH é, então, medido, usando um pHmetro comercial.

4 Aparelhagem

4.1 pHmetro comercial incluindo dois eletrodos, sendo um de vidro e outro de referência, ou apenas um eletrodo de vidro combinado, que indicará diretamente o pH com uma precisão de 0,1 unidade. O aparelho deve ser munido de compensador de temperatura.

4.2 Béquer, com capacidade de 250 mL, e proveta graduada de 100 mL.

4.3 Agitador magnético.

4.4 Balança analítica, com precisão de 0,1 mg.

5 Reagente

5.1 Água destilada ou deionizada, recentemente fervida e esfriada, cujo pH está entre 6 e 7.

5.2 Soluções-tampão de pH, 7,4 e 9,2.

Nota: As soluções-tampão são adquiridas comercialmente ou preparadas em laboratório (ver Apêndice).

6 Amostragem

6.1 Obter amostras representativas de acordo com a CPM 1 - Amostragem.

7 Preparação da amostra

- 7.1 Manter a amostra em um frasco hermeticamente fechado.
- 7.2 No caso de lama, mantê-la sob refrigeração.
- 7.3 O intervalo de tempo entre a amostragem e a análise deve ser o menor possível.
- 7.4 Homogeneizar a amostra antes de tirar porções para análise.

8 Procedimento

- 8.1 Pesar uma porção de $(10 \pm 0,5)$ g de carga ou pigmento seco e transferi-la para um béquer.
- 8.2 Adicionar 90 mL de água destilada (ver item 5.1) e imergir o imã do agitador magnético.

Nota: Caso a amostra esteja na forma de lama, calcular seu teor de sólidos e verificar as quantidades de lama e água necessárias para fazer uma suspensão contendo $(10 \pm 0,5)$ g de sólidos em 90 mL de água. O teor de sólidos pode ser calculado, tirando de 100 o valor obtido na CPM 2 - Umidade.

- 8.3 Colocar o béquer no agitador magnético, ajustar até formar um vórtex e deixar agitando durante trinta minutos.
- 8.4 Deixar a suspensão descansar por mais trinta minutos, após o período de agitação.
- 8.5 Calibrar o pHmêtro, conforme instruções do fabricante, usando as soluções-tampão. Imergir os eletrodos, ou o eletrodo combinado no líquido sobrenadante do béquer, e, após dois minutos, fazer a leitura do valor de pH.

Notas: 1. As partículas em suspensão afetam o desempenho do eletrodo de vidro e podem causar erros significativos. Geralmente, o período de descanso de trinta minutos é suficiente para eliminar ou diminuir o impacto deste problema.

2. Cargas ou pigmentos contendo agentes que dificultam sua decantação, ou sais solúveis em água, não possuem pH definido, uma vez que seu valor depende dos tempos de agitação e de decantação, aos quais se submeteu a suspensão.

9 Resultado

9.1 Expressar o valor de pH como média de, no mínimo, duas determinações e aproximação de 0,1 unidade.

9.2 Os resultados individuais não devem diferir em mais de 0,2 unidade.

10 Norma de referência

10.1 SCAN-P48/83 — pH value of an aqueous suspension.

11 Normas correlatas

- 11.1 TAPPI T 667 os-77 — pH of filler and pigment slurries.
- 11.2 ASTM D-1208/84 — Standard test methods for common properties of certain pigments.

12 Apêndice

- 12.1 Solução-tampão de pH 4: dissolver 10,21 g de biftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) em água destilada, contida em um balão volumétrico de um litro e completar o volume com água destilada. Agitar para homogeneizar a solução. O pH desta solução é de 4,00 a 20°C e de 4,01 a 25°C.
- 12.2 Solução-tampão de pH 7: dissolver 3,39 g de dihidrogênio ortofosfato de potássio (KH_2PO_4) e 3,45 g de hidrogênio ortofosfato de dissódio (Na_2HPO_4) em água destilada, usando um balão volumétrico de um litro, diluindo com água destilada até a marca. Agitar para homogeneizar a solução. O pH desta solução é de 6,87 a 20°C e de 6,86 a 25°C.
- 12.3 Solução-tampão de pH 9,2: dissolver 3,80 g de tetraborato de dissódio decahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) em água destilada, recentemente fervida e esfriada, transferindo a solução para um balão volumétrico de um litro e diluindo com água destilada até a marca. Sendo que esta solução absorve CO_2 , mantê-la o mínimo possível em contato com o ar. O pH desta solução é de 9,23 a 20°C e de 9,18 a 25°C.

Nota: Todos os reagentes devem ser p.a. e as soluções de referência não devem ser usadas quando decorrido um período de tempo superior a um mês, desde a sua preparação. Quando se usar frascos de vidro para guardar as soluções, estes devem ser essencialmente neutros e resistentes ao ataque químico, a fim de não alterar o pH da solução.

DENSIDADE DE CAULIM E CARBONATO DE CÁLCIO		CPM 7
1 Objetivo		
1.1 Este método descreve o procedimento para a determinação da densidade de caulim e de carbonato de cálcio.		
2 Definição		
2.1 Densidade é a razão entre a massa do material e o volume ocupado por ela.		
2.2 A densidade normalmente é expressa em g/cm ³ .		
2.3 Este método baseia-se na determinação do deslocamento de um volume conhecido de água ou outro líquido, por uma massa conhecida de pigmento, utilizando-se, para isso, um picnômetro.		
2.4 Quando o pigmento não contém constituintes solúveis em água, esta pode ser usada como veículo. Caso contrário, deve-se usar líquidos como xilol, querosene, tolueno, ou outro qualquer, não muito volátil, que se adapte às condições do ensaio.		
2.5 No caso de caulim e de carbonato de cálcio usa-se água. No entanto, para resultados mais exatos, deve-se empregar outro líquido, uma vez que estes pigmentos apresentam uma certa solubilidade em água, a qual é desprezada neste método.		
3 Aparelhagem		
3.1 Picnômetro de 50 mL de capacidade, com termômetro de escala de 0 a 50°C e graduado em 0,5°C.		
3.2 Balança analítica, com precisão de 1 mg.		
3.3 Béquero, com capacidade de 50 mL.		
4 Reagente		
4.1 Água destilada, recém-fervida e esfriada à temperatura ambiente.		
Nota: Caso não seja empregada a água como líquido, escolher um dos solventes orgânicos mencionados.		
5 Procedimento		
5.1 Secar 50 g da amostra a (105 ± 3)°C, até atingir uma massa constante.		

5.2 Pesar exatamente entre 10 e 20 g de material no béquer de 50 mL (M₁).

Nota: A quantidade de pigmento deve ser suficiente para possibilitar a formação de uma camada de aproximadamente 2 mm no picnômetro.

5.3 Adicionar 30 mL de água destilada e ferver durante cinco minutos ou até expulsão completa do ar.

5.4 Transferir quantitativamente o material para o picnômetro, após o resfriamento à temperatura ambiente, lavando o béquer com água destilada até completar o volume do picnômetro.

5.5 Enxugar cuidadosamente o picnômetro, deixar dez minutos sobre a balança, reajustar o volume no caso em que este tenha se alterado, pesar (M₂) e registrar a temperatura.

5.6 Esvaziar o conteúdo do picnômetro, lavá-lo e enchê-lo com água destilada.

5.7 Pesar o picnômetro contendo a água (M₃), cuidando para que esta esteja na mesma temperatura que em 5.5.

Notas: 1. No caso de dificuldades em se obter a mesma temperatura nas duas leituras, fazer duas determinações da massa do picnômetro com água em duas temperaturas diferentes e obter, por interpolação, a massa na temperatura desejada.

2. No caso de se usar solvente orgânico no lugar de água, seguir o mesmo procedimento descrito nos itens 5.1 a 5.7.

5.8 Determinar a densidade (D) em g/cm³, do material, segundo a fórmula:

$$D = \frac{M_1 \times D_a}{M_1 + M_3 - M_2}$$

onde:

M₁ = massa do pigmento (em g);

M₂ = massa do picnômetro contendo o pigmento e a água (em g);

M₃ = massa do picnômetro contendo a água (em g).

D_a = densidade da água na temperatura do ensaio (em g/cm³).

Notas: 1. Quando for usado solvente orgânico no lugar da água, substituir D_a pela densidade do solvente na temperatura do ensaio.

2. Cálculo detalhado da densidade:

$$a) D = \frac{M_1}{V_1}$$

onde:

D = densidade do pigmento (em g/cm³);

M₁ = massa do pigmento (em g);

V₁ = volume ocupado pelo pigmento no picnômetro (em cm³ = V - V₂).

onde:

V = volume do picnômetro;

V_2 = volume ocupado pela água no picnômetro quando junto com o pigmento.

$$b) V = \frac{M_3 - M_p}{D_a}$$

onde:

M_3 = massa do picnômetro e a da água;

M_p = massa do picnômetro;

D_a = densidade da água na temperatura do ensaio.

$$c) V_2 = \frac{M_2 - M_p - M_1}{D_a}$$

onde:

M_2 = massa do picnômetro, da água e do pigmento (em g).

$$d) V_1 = \frac{M_3 - M_p}{D_a} - \frac{M_2 - M_p - M_1}{D_a} = \frac{M_3 - M_2 + M_1}{D_a}$$

$$e) D = \frac{M_1 D_a}{M_1 + M_3 - M_2}$$

6 Resultado

6.1. Expressar o resultado em g/cm^3 como média de, no mínimo, duas determinações e com duas casas decimais.

ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DE CAULIM E CARBONATO DE CÁLCIO (Método da pipeta de Andreasen)

CPM 8

1 Objetivo

1.1 O objetivo deste ensaio é determinar a distribuição granulométrica do caulim e do carbonato de cálcio, que possuem a maioria de suas partículas entre 2 e 90 μm .

2 Definição

2.1 Este método baseia-se nos diferentes tempos de queda das diversas partículas dispersas em um meio fluido.

2.2 Admite-se que as partículas são esféricas, sendo encontrados seus tamanhos por seus diâmetros equivalentes, em microns, através da Lei de Stokes.

Nota: Normalmente, as partículas que constituem os pigmentos minerais não possuem forma esférica. Logo, os diâmetros devem ser considerados apenas como valores equivalentes.

2.3 Este método apresenta resultados reprodutíveis e compatíveis para exigência prática.

3 Aparelhagem

3.1 Pipeta de Andreasen: cilindro com diâmetro interno de 50 mm e volume aproximado de 600 mL, graduado, em altura, de 0 a 200 mm, com boca esmerilhada, na qual se adapta uma pipeta tendo um bulbo de 10 mL de capacidade e uma haste que vai até a marca zero da escala, marca esta distante em quase 25 mm da base do cilindro (Figura 1). A capacidade do cilindro até a marca de graduação de 200 mm deve ser exatamente de 550 mL e a do bulbo da pipeta, de 10 mL. Caso contrário, deve-se conhecer exatamente o volume destes dois espaços.

3.2 Peneira ABNT n° 325, abertura de 0,044 mm, com diâmetro em torno de 200 mm.

3.3 Balança analítica, com precisão de 0,1 mg.

3.4 Estufa, capaz de manter temperaturas de $(105 \pm 3)^\circ\text{C}$.

3.5 Béqueres, com capacidades de 50 e 1 000 mL.

3.6 Almofariz, com pistilo.

3.7 Funil de Büchner.

3.8 Papel de filtro de porosidade média ou menor.

3.9 Agitador mecânico, capaz de fornecer uma rotação de 600 rpm.

3.10 Pisseta, com água destilada.

3.11 Cápsulas de porcelana, com capacidades de 500 e 1 000 mL.

3.12 Proveta, com capacidade de 1 000 mL.

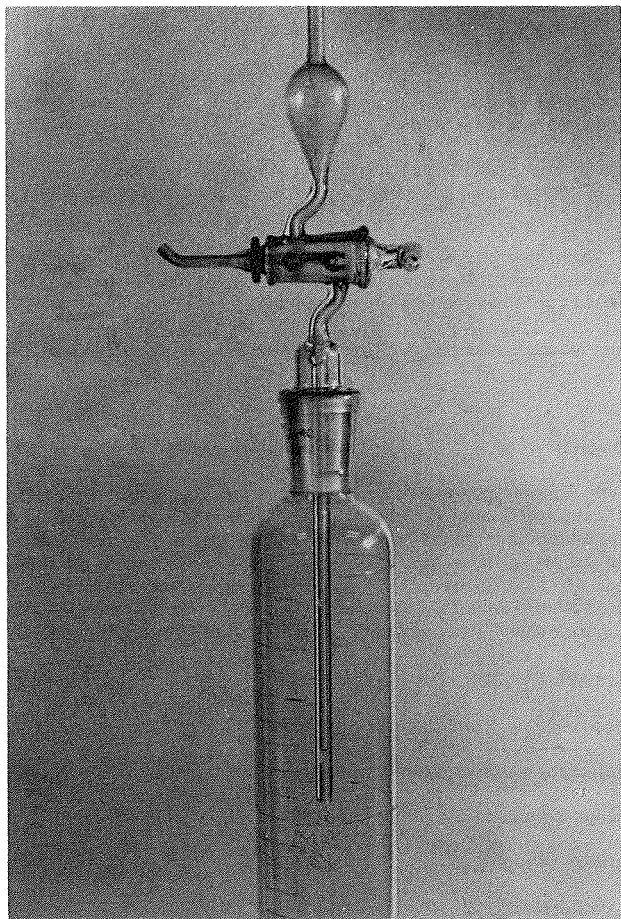


FIGURA 1 - Pipeta de Andreasen

4 Reagente

4.1 Solução aquosa 0,055N de decahidrato de pirofosfato de sódio p.a. ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$): dissolver, em balão volumétrico de 500 mL de capacidade, 3,0665 g de pirofosfato, usando água destilada.

5 Preparação da amostra

5.1 Pesar 250 g do material para dentro de uma cápsula de 500 mL de capacidade e secá-lo em estufa a $(105 \pm 3)^\circ\text{C}$ até atingir um peso constante.

5.2 Transferir o conteúdo da cápsula para um béquer de 2 000 mL, usando 1 000 mL de água destilada.

5.3 Agitar durante uma hora em agitador mecânico a uma velocidade de 600 rpm.

5.4 Ferver o material por duas horas, após agitação, tampando o béquer com um vidro de relógio.

5.5 Deixar o material esfriar e passá-lo em peneira ABNT n^o 325, abertura de 0,044 mm, lavando o resíduo retido na peneira com água destilada até que esta saia límpida.

5.6 Transferir quantitativamente o resíduo retido na peneira para um béquer, usando como auxílio água destilada, e secá-lo em estufa a $(105 \pm 3)^\circ\text{C}$ até atingir uma massa constante. Calcular a porcentagem do material retido na peneira, como segue:

$$\% \text{ de material retido na peneira} = \frac{\text{massa seca do resíduo da peneira}}{\text{massa inicial}} \times 100$$

5.7 Recolher o material que passa pela peneira, assim como as águas de lavagem, em uma cápsula de porcelana de 100 mL. Após a decantação do material em suspensão, sifonar ao máximo seu sobrenadante, que deve ser límpido (alternativamente, pode-se verter a cápsula para despejar o sobrenadante límpido). Colocar a cápsula na estufa para secar o material.

5.8 Desagregar o material seco, contido na cápsula, em almofariz e passá-lo em peneira USS n^o 100 (abertura de 0,149 mm).

5.9 Pesar exatamente 5,5 000 g deste material e transferi-lo para um béquer de 1 000 mL, adicionar 500 mL de água destilada e 200 mL da solução de pirofosfato de sódio 0,05 N.

Nota: A quantidade de dispersante a ser adicionada varia para cada ensaio e depende do material a ser analisado. O ideal é achar esta quantidade através de uma curva de dispersão, ou seja, determinar a quantidade de dispersante para uma viscosidade mínima, nas condições da solução. Pode-se também, quando desejado, usar um dispersante diferente do indicado.

5.10 Agitar a mistura do béquer em agitador mecânico, aplicando uma velocidade de 600 rpm, durante uma hora ou empregar um dispersor ultrassônico durante cinco minutos, usando uma potência de 100 W.

- 5.11 Esperar que a suspensão atinja a temperatura ambiente e transferi-la para a pipeta, completando o volume até a marca de 200 mm, com água destilada.
- 5.12 Efetuar o ensaio a uma temperatura constante, sendo que a pipeta deve estar em uma sala climatizada ou, então, mergulhada em um banho, cuja temperatura é controlada por termostato.
- 5.13 Fixar a pipeta firmemente em uma bancada, a fim de não ocorrer vibrações durante a execução do ensaio.
- 5.14 Anotar a temperatura de realização do ensaio e calcular tempos de pipetagem para coletar as partículas de diâmetro desejado, segundo a fórmula:

$$t = \frac{18 \times h \times N \times 10^6}{(D_2 - D_1) \times 980 \times d^2}$$

onde:

- d = diâmetro desejado (em μm). Normalmente, são fixados os valores 30, 20, 10, 8, 5, 3, 2;
- h = altura de sedimentação (em cm);
- N = viscosidade do meio de suspensão, no caso a água, na temperatura do ensaio (em cp);
- D_2 = densidade do pigmento (em g/cm^3);
- D_1 = densidade do meio de suspensão, no caso a água, na temperatura do ensaio (em g/cm^3);
- 980 = aceleração da gravidade (em cm^2/s);
- t = tempo de sedimentação (em s);
- 10^6 = fator de correção para dar o diâmetro (em μm).

- 5.15 Anotar, em uma tabela (Quadro 1), os tempos onde devem ser realizadas as pipetagens.
- 5.16 Agitar a pipeta de Andreasen contendo a suspensão durante três minutos, após fixá-la, e começar a cronometrar o tempo para efetuar as pipetagens.

Nota: É importante respeitar o tempo, até os segundos, para se fazer as pipetagens. A contagem do tempo deve ser realizada a partir do início da cronometragem.

- 5.17 Retirar, em cada um dos tempos predeterminados, alíquotas da suspensão do material, preenchendo o volume do bulbo da pipeta de Andreasen (10,0 mL) mediante sucção e com velocidade constante do líquido, até que este atinja o menisco do bulbo (usar para esta operação um tempo de aproximadamente trinta segundos).

Nota: Ao aspirar a suspensão, deve-se evitar turbilhonamento. Uma velocidade constante de sucção pode ser conseguida adaptando-se um êmbolo à pipeta com massa constante ou, mais simplesmente, uma pèra, como mostrado na Figura 2.

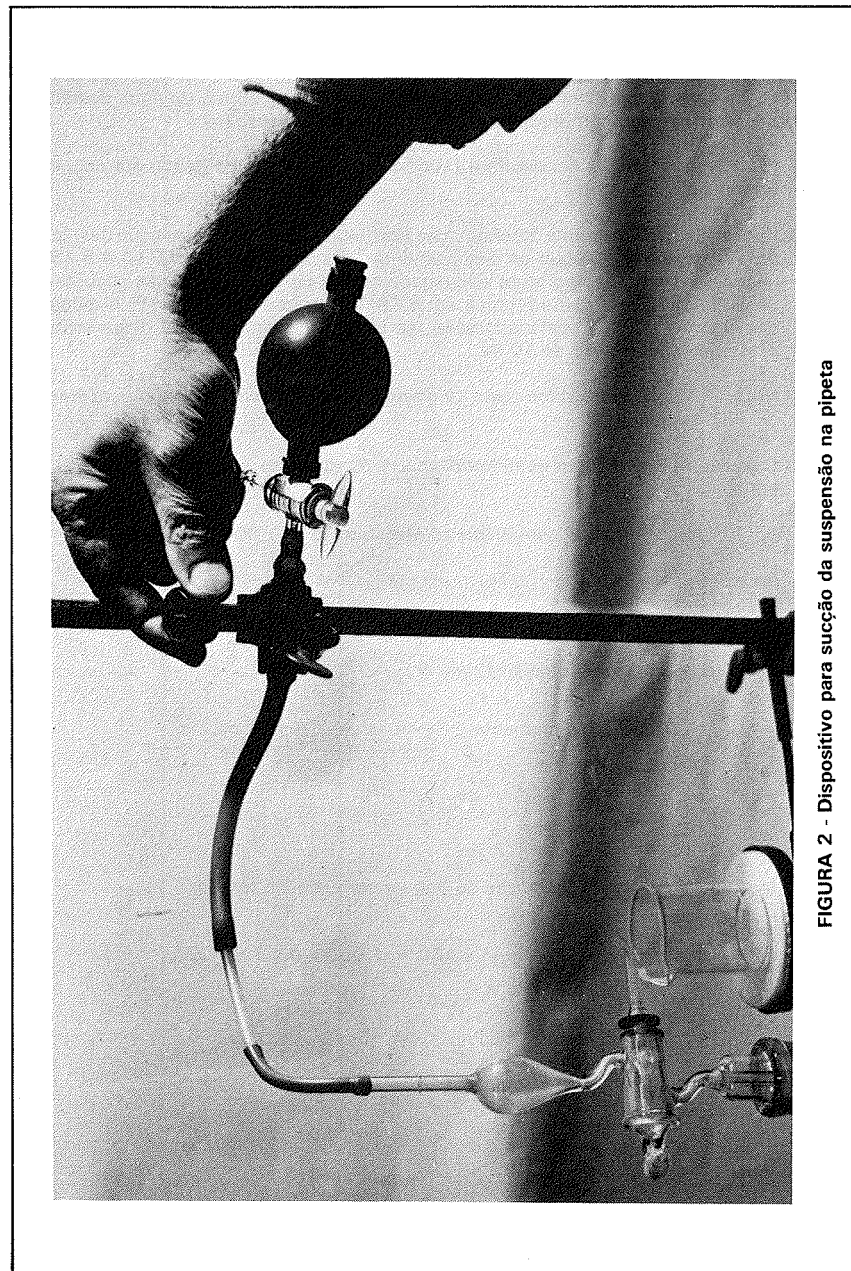


FIGURA 2 - Dispositivo para sucção da suspensão na pipeta

5.18 Transferir cada alíquota retirada para um bquer de 50 mL, previamente tarado a $(105 \pm 3)^\circ\text{C}$, abrindo a torneira lateral da pipeta e remover o material que aderiu às paredes do bulbo da pipeta, usando no máximo 20 mL de água destilada. Recolher, também no mesmo bquer, a água de lavagem.

5.19 Colocar os bqueres em estufa a $(105 \pm 3)^\circ\text{C}$ e secar seu conteúdo até atingir uma massa constante.

5.20 Paralelamente, fazer uma determinação em branco, usando apenas água destilada e dispersante e seguir os procedimentos descritos nos itens 5.10 a 5.13, usando a mesma temperatura empregada no ensaio. Recolher várias alíquotas de 10,0 mL desta mistura, como em 5.18, e tratá-la como em 5.19. A média das massas obtidas nesta operação representa a quantidade de dispersante presente em alíquotas de 10 mL.

Nota: A operação realizada neste item é necessária toda vez que se prepara mais dispersante.

5.21 Calcular a porcentagem de material abaixo do diâmetro coletado, segundo a equação:

$$\% \text{ de material com diâmetro abaixo de } \phi = 1\,000 \times m$$

onde:

m = massa do material no bquer (em g).

Nota: A dedução da equação acima é:

$$\frac{5,5 \text{ g de pigmento}}{x} = \frac{550 \text{ mL}}{10 \text{ mL}}$$

onde:

$$x = 0,1\,000 \text{ g}$$

logo, a porcentagem da massa do bquer com relação total é:

$$\frac{m}{0,1\,000} \times 100 = 1\,000 \times m$$

QUADRO 1 — Modelo de tabela para anotação de dados do ensaio

Número	Diâmetro em micron	Tempo de sedimentação		Massa do bquer (em g)	Massa do bquer + amostra + massa de floculante (em g)	Massa de floculante ^a (em g)	Massa da amostra (em g)	Porcentagem de partículas abaixo do diâmetro especificado	
		hora	minuto					amostra I	amostra II
1	30								
2	20								
3	10								
4	8								
5	5								
6	3								
7	2								

(a) Normalmente, a massa de floculante é constante; neste método, equivale a 0,0022 g.

**VISCOSIDADE A BAIXO CISALHAMENTO DE
SUSPENSÕES DE PIGMENTOS (Brookfield)**

CPM 9

1 Objetivo

- 1.1 Este método descreve o procedimento para medir a viscosidade de suspensões de pigmento a baixo cisalhamento, usando o viscosímetro Brookfield.

2 Definição

- 2.1 A viscosidade da suspensão de pigmento é medida a uma temperatura constante, usando um equipamento específico para baixo cisalhamento (Brookfield), que opera com um torque máximo de 0,7187 mN.m.
- 2.2 As suspensões de pigmentos não são fluidos newtonianos. Portanto, suas viscosidades são sensíveis à taxa de cisalhamento aplicada. Neste caso, a medição de viscosidade é melhor descrita por uma curva do valor de viscosidade contra a velocidade de rotação da haste do equipamento (taxa de cisalhamento).
- 2.3 A medição da viscosidade de uma suspensão de pigmento em condições prefixadas é valiosa quando usada para prever o comportamento da mistura em uma aplicação específica.

3 Aparelhagem

- 3.1 Viscosímetro para baixo cisalhamento: aparelho provido de haste rotacional, operando a 20 rpm, e com acessórios necessários. Este equipamento está descrito no Apêndice.

Notas: 1. O valor de 20 rpm é o comumente referido no caso de especificações de formulações que contêm pigmento.
2. O equipamento é capaz de operar em outras rotações, como, por exemplo, de 10, 50 e 100 rpm. Valores de viscosidade obtidos em todas essas velocidades permitem prever o comportamento reológico da amostra a baixo cisalhamento.

- 3.2 Béquer de vidro ou aço inoxidável, com capacidade de 600 mL, forma baixa.
3.3 Termômetro subdividido em graus entre 0 e 100°C.

4 Reagente

- 4.1 Óleo de viscosidade de referência.

Nota: Estes óleos não devem ser usados além do período especificado pelo fornecedor, uma vez que sua viscosidade tende a mudar.

5 Procedimento

- 5.1 Verificar os recursos do aparelho e o modo de operá-lo no manual que o acompanha.
- 5.2 Calibração do aparelho
- 5.2.1 Calibrar o aparelho com óleo de viscosidade de referência usando a mesma haste, volume, temperatura e frasco utilizado para a amostra. Efetuar uma curva de calibração para o instrumento, usando pelo menos dois óleos de referência, tendo um deles, preferivelmente, viscosidade mais alta e o outro mais baixa do que a da amostra em questão.
- 5.2.2 Aplicar no valor obtido para a amostra um fator de correção proporcional, caso o valor da viscosidade do óleo de referência atinja menos que 2% do valor especificado pelo fornecedor. Se a diferença for maior que 2%, ajustar o aparelho antes de usá-lo.
- 5.3 Medição da viscosidade
- 5.3.1 Escolher a haste a ser usada de acordo com a faixa de viscosidade esperada para a suspensão do pigmento.
- 5.3.2 Obter (500 ± 5) mL de amostra representativa da suspensão. Levá-la a uma temperatura constante de $(25 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ e mantê-la até o final do ensaio, pois a viscosidade é altamente dependente da temperatura.
- 5.3.3 Imergir a haste na amostra, até sua marca, cuidando para que seja feito no centro do béquer que contém a suspensão. Evitar a entrada de ar.
- 5.3.4 Nivelar o viscosímetro, ligar o motor e observar a posição do ponteiro na escala.

Nota: O ponteiro deve ficar em uma posição entre 30 e 70% da escala usada. Caso isto não ocorra, ajustar o botão de controle da velocidade ou mudar a haste.

- 5.3.5 Deixar o viscosímetro operar durante pelo menos trinta segundos após o ponteiro fixar-se em um ponto. Se o ponteiro não permanecer constante (± 1 a 2 unidades), construir uma curva da viscosidade em relação ao tempo. A curva em si, ou um ponto nela, deve ser usada para especificar a viscosidade.
- 5.3.6 Multiplicar a leitura obtida no aparelho pelo fator de calibração apropriado, relativo à combinação haste-velocidade. O valor obtido é o da viscosidade em centipoise, quando é usado um frasco com geometria simples (béquer de forma baixa).

6 Resultado

- 6.1 Dar o resultado da viscosidade em mPa.s (ou centipoise = 1 mPa.s), acompanhado dos seguintes dados:

- marca e modelo do equipamento usado;
- número da haste e velocidade de rotação;

- tempo de rotação ou número de revoluções da haste antes da leitura (normalmente trinta segundos);
- número de medições realizadas ou uma curva que relaciona a viscosidade com o tempo;
- descrição do frasco que continha a suspensão, caso não se utilize o béquer de 600 mL de forma baixa;
- volume e temperatura da suspensão;
- qualquer mudança no procedimento.

7 Precisão

7.1 Repetitividade (intralaboratorial) = $\pm 2,5\%$.

7.2 Reprodutividade (entre laboratórios) = $\pm 5,0\%$.

Nota: Repetitividade e reprodutividade devem ser de acordo com a definição da norma TAPPI T 1206 — Precision statement for test methods.

8 Normas de referência

8.1 TAPPI T 648 om-81 — Viscosity of coating clay slurry.

8.2 TAPPI T 666 om-86 — Viscosity of adhesives using a low-shear rotating apparatus.

9 Apêndice: descrição do viscosímetro

A Figura 1 mostra um diagrama esquemático de um viscosímetro para baixo cisalhamento. A identificação de suas partes é feita por letras.

- A - Motor síncrono usado para acionar o viscosímetro. Pode operar na velocidade correspondente às possibilidades normais do aparelho. Quando operado com sobrecarga ou em voltagens extremamente baixas, a haste do aparelho não girará uniformemente.
- B - Sistema de transmissão de velocidades.
- C - Comando de liga/desliga (motor).
- D - Comando de controle de velocidade.
- E - Mostrador do instrumento que gira na mesma velocidade da haste. Duas escalas, linearmente graduadas de 0 a 500 e de 0 a 100, sobrepostas sobre 312° da circunferência do dial. Nos modelos mais recentes, a escala é única, de 0 a 100. Em qualquer caso, os valores da escala de 0 a 100 são usados na determinação da viscosidade, expressa em centipoise.
- F - Mola de cobre-berílio, sendo que uma extremidade é presa diretamente ao dial do viscosímetro. A mola é calibrada para deflexão por um número específico de graus de rotação angular, sob a aplicação de um valor definido de torque. Entre o torque aplicado e a deflexão angular, a relação é linear e depende do modelo particular, sendo a mesma para modelos equivalentes.
- G - Ponteiro, feito com liga não-magnética, presa ao anel onde a mola F de cobre-berílio está montada.
- H - Eixo central sobre o qual está montado o anel, que mantém preso o ponteiro G e a mola.
- I - Braço girando sobre rubi, ligado diretamente ao mostrador e à engrenagem de transmissão ao motor.

- J - Pino central montado no eixo central.
- K - Rosca inversa 3-56 na porção inferior ao eixo central.
- L - Haste (pode ter um disco ou um bulbo de forma cilíndrica), presa na rosca K do eixo central.
- M - Marca de imersão gravada no eixo de cada haste.
- N - Recipiente para o corpo-de-prova (usualmente não fornecido com o instrumento).
- O - Bolha indicadora do nivelamento horizontal.
- P - Braço da alavanca, se pressionada, levanta o mostrador e fixa o ponteiro.

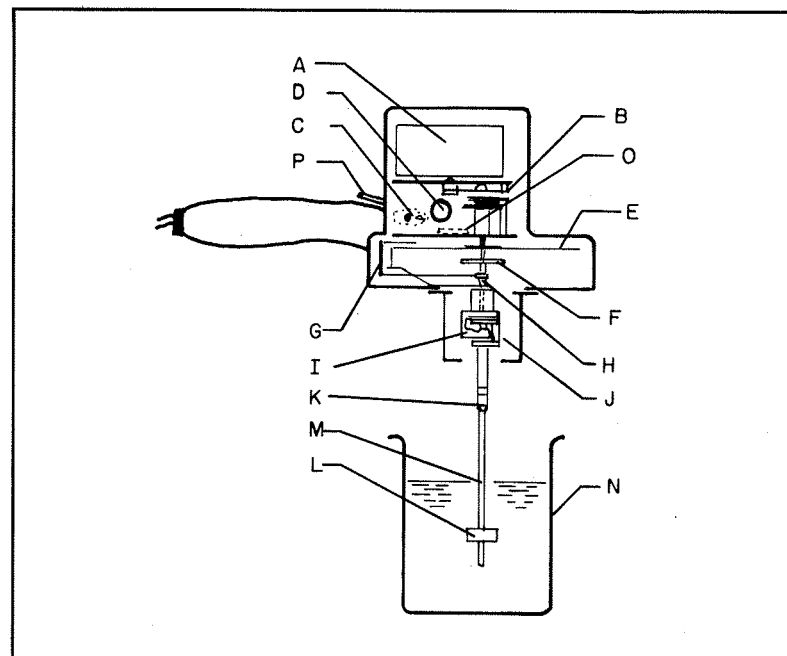


FIGURA 1 - Viscosímetro para baixo cisalhamento

**VISCOSIDADE A ALTO CISALHAMENTO DE
SUSPENSÕES DE PIGMENTOS (Hércules)**
CPM 10
1 Objetivo

1.1 Este método descreve o procedimento para medir a viscosidade de suspensões de pigmento a alto cisalhamento, usando o viscosímetro Hércules.

2 Definição

2.1 As suspensões de pigmento não são fluidos newtonianos. Portanto, suas viscosidades são sensíveis à taxa de cisalhamento aplicada.

2.2 Neste procedimento, é medida a viscosidade de suspensões de pigmento em taxas altas de cisalhamento, usando um dispositivo que aciona um rotor calibrado para medir torque de 10 mN.m, a velocidades crescentes de cisalhamento até um máximo de $114.895.5^{-1}$ (5 500 rpm) ("bob" FF).

3 Aparelhagem

3.1 Viscosímetro para alto cisalhamento: um aparelho equipado com os acessórios necessários para o teste. Este equipamento está descrito no Apêndice.

3.2 Termômetro, com graduação entre 0 e 100°C.

4 Reagente

4.1 Óleo de viscosidade de referência.

Nota: Estes óleos não devem ser usados além do período especificado pelo fornecedor, uma vez que sua viscosidade tende a mudar.

5 Procedimento

5.1 Obter 500 mL de amostra representativa da suspensão.

5.2 Determinar a viscosidade conforme manual de operação, fornecido pelo fabricante do equipamento.

6 Resultado

6.1 Fornecer a curva de comportamento da suspensão em função da taxa de cisalhamento, as constantes dos acessórios usados (mola-rotor), a velocidade máxima e a temperatura inicial e final.

7 Precisão

7.1 Para o tipo de equipamento utilizado:

repetitividade (intralaboratorial) = $\pm 2,5\%$;

reprodutividade (entre laboratórios) = $\pm 5,0\%$.

Nota: Repetitividade e reprodutividade devem ser de acordo com a definição da norma TAPPI T 1206 — Precision statement for test methods.

8 Norma de referência

8.1 TAPPI T 648 om-81 — Viscosity of coating clay slurry.

9 Apêndice: descrição do viscosímetro

A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático de um viscosímetro para alto cisalhamento. A identificação de suas partes é feita por letras.

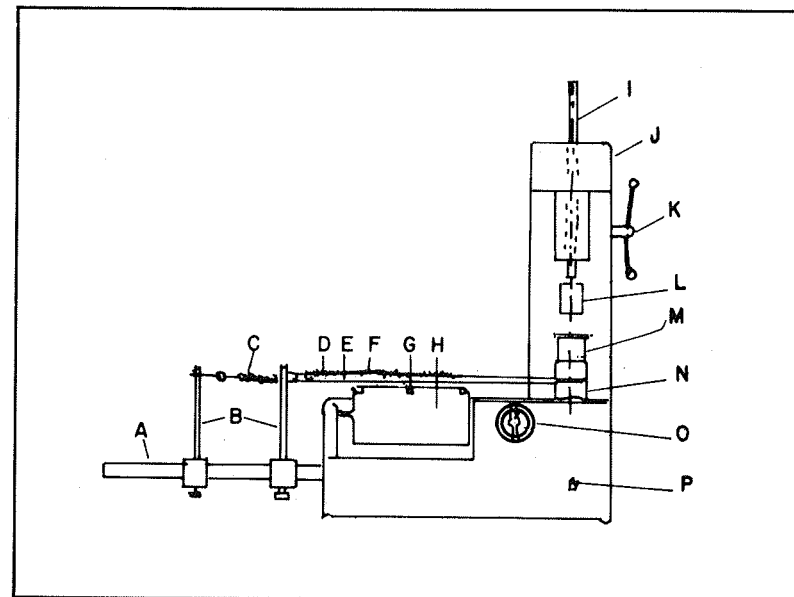


FIGURA 1 - Viscosímetro para alto cisalhamento

- A - Barra de extensão.
- B - Suportes de ajuste das molas.
- C - Mola pesada.
- D - Mola leve.
- E - Linha de náilon trançado.
- F - Pena do registrador.
- G - Prendedor do papel registrador.
- H - Tambor registrador.
- I - Eixo acionador.
- J - Protetor da correia.
- K - Manivela.
- L - Bulbo A (rotor).
- M - Copo ou estator.
- N - Dispositivo para encaixar o copo.
- O - Comando de controle de velocidade.
- P - Comando liga/desliga para acionamento da velocidade variável de 0 a 5 500 rpm.

Nota: As molas C e D são calibradas para medir um torque máximo de 1,0 Nm/m.

	DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE AGENTE DISPERSANTE	CPM 11
<p>1 Objetivo</p> <p>1.1 Este método tem como objetivo apresentar os pontos que devem ser considerados na determinação da quantidade de um certo dispersante, necessária para reduzir ao mínimo a viscosidade Brookfield de uma suspensão de pigmento (ponto ótimo de dispersão).</p> <p>1.2 Destina-se à comparação da atuação de agentes diferentes de dispersão em relação a um pigmento específico.</p> <p>1.3 Aplica-se, preferencialmente, para caulim e carbonato de cálcio.</p> <p>2 Definição</p> <p>2.1 Quantidade de dispersante necessária (para pigmento): é a quantidade requerida de um determinado agente dispersante para reduzir ao mínimo a viscosidade Brookfield da suspensão, preparada com o pigmento em estudo.</p> <p>3 Princípio</p> <p>3.1 À uma suspensão de pigmento de teor de sólidos conhecido, adiciona-se pequenas quantidades de um agente dispersante. Após cada adição, o valor da viscosidade Brookfield é medido e plotado versus a quantidade de dispersante adicionada até o momento. O ponto no qual a curva passa por um mínimo indica a quantidade de dispersante necessária para se atingir o ponto ótimo de dispersão.</p> <p>4 Equipamento</p> <p>4.1 Desintegrador de laboratório de alta rotação (acima de 1 800 rpm), destinado à dispersão de pigmentos. O desintegrador não deve permitir a entrada de ar na suspensão de pigmento.</p> <p>4.2 Viscosímetro para baixo cisalhamento (Brookfield).</p> <p>5 Reagente</p> <p>5.1 Solução de hidróxido de sódio 2,5 mol/L: dissolver 100 g de hidróxido de sódio, NaOH, em água destilada e diluir até um litro.</p> <p>5.2 Agente de dispersão: escolher um agente de dispersão ou uma mistura deles, adequada para o pigmento estudado. No caso de caulim e de carbonato de cálcio, são mais usados os poliofosfatos e poliacrilatos de sódio.</p> <p>Nota: Usar o produto comercial como obtido, ou, se necessário, preparar uma solução contendo 250 g/L (calculada na base seca em estufa).</p>		

6 Procedimento

6.1 Recomenda-se, para a determinação da quantidade de dispersante necessária para atingir uma viscosidade mínima, os seguintes passos:

a) Determinação do tempo necessário para dispersão completa de um pigmento no equipamento disponível

Para determinar este tempo, traça-se uma curva da viscosidade versus o tempo de agitação para uma suspensão do pigmento, feita com uma quantidade de dispersante recomendada por fornecedores ou pela literatura. O tempo necessário para a dispersão completa do pigmento, no equipamento em uso, é aquele a partir do qual a viscosidade praticamente permanece constante (Figura 1).

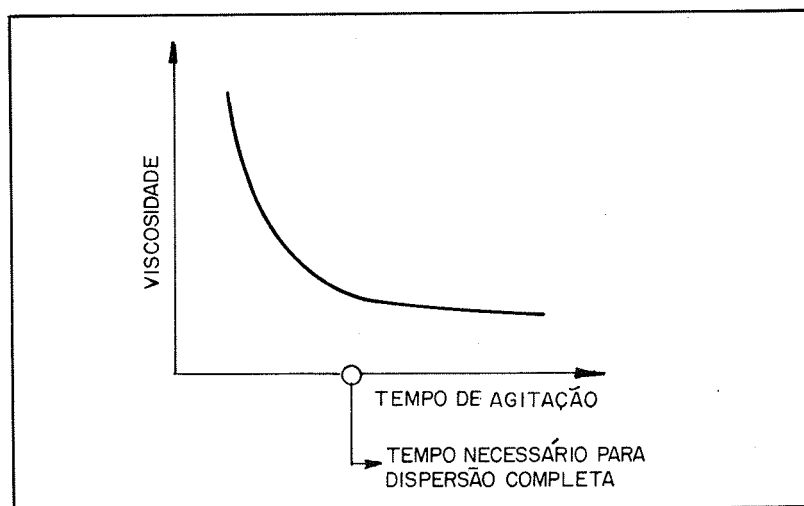


FIGURA 1 - Tempo necessário para a dispersão completa do pigmento

b) Determinação da quantidade de dispersante para uma viscosidade mínima

Adicionar no vasilhame, onde será feita a dispersão, água suficiente para obter um teor de sólidos da suspensão em torno de 71% e uma certa quantidade inicial do dispersante a ser usado (ver Nota 1).

Com o equipamento ligado em baixa rotação (2 000 rpm), adicionar lentamente o pigmento (ver Nota 2). Após a adição total do pigmento, agitar a mistura em alta rotação (por exemplo 3 000 rpm) durante o período de tempo determinado no item a.

Medir a viscosidade da dispersão no equipamento Brookfield, transferindo 500 mL da suspensão para um béquer de 600 mL, forma baixa, de acordo com a norma de viscosidade (ver CPM 9). Após a medição, transferir a suspensão nova-

mente para o vasilhame onde está sendo feita a dispersão, adicionar mais uma alíquota do dispersante (ver Nota 3) e agitar por um tempo prefixado, por exemplo, dez minutos. Tornar a medir a viscosidade. Repetir esta operação pelo menos mais três vezes, após passar por um ponto mínimo de viscosidade (Figura 2).

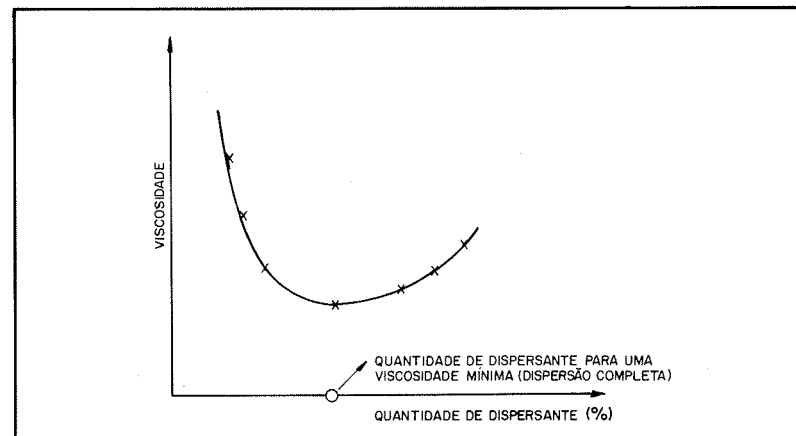


FIGURA 2 - Quantidade de dispersante para uma viscosidade mínima

No final do ensaio, fazer uma determinação do teor de sólidos da suspensão (ver Nota 4).

- Notas:
1. A quantidade de dispersante utilizada refere-se à massa seca em estufa do pigmento. A quantidade inicial referida no caso depende do pigmento e deve ser o mínimo necessário para permitir o início de uma dispersão, a fim de se obter o primeiro ponto da curva de dispersão. Esta quantidade deve ser encontrada experimentalmente.
 2. No caso do caulim, o pH final da dispersão deve estar entre 8,5 e 8,8; para isso, deve-se adicionar solução de hidróxido de sódio.
 3. Existem várias maneiras de se saber, com exatidão, a quantidade de dispersante que se está adicionando à suspensão. Por exemplo: fazer uma diluição do dispersante em uma concentração conhecida e adicionar alíquotas desta solução na suspensão. Outra maneira seria adicionar um volume de dispersante, cujo peso seja exatamente conhecido.
 4. O teor de sólidos deve estar em torno de 71%.

7 Normas de referência

7.1 SCAN-P55/85 — Dispersion agent requirement.

7.2 TAPPI T 648 om-81 — Viscosity of coating clay slurry.

15 DADOS ANALÍTICOS DE CAULIM E DE CARBONATO DE CÁLCIO

15.1 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E FÍSICAS

As Tabelas 14 a 16 mostram, respectivamente, as características químicas e físicas encontradas nos laboratórios do IPT de um caulim para revestimento e de carbonatos de cálcio precipitado e natural. Parte das determinações foram feitas utilizando-se as metodologias descritas no item 14.

A Tabela 17 mostra, para estes pigmentos, a distribuição granulométrica feita pela pipeta de Andreasen, e as Figuras 41 e 42, gráficos da distribuição granulométrica obtidas no aparelho Sedigraph.

TABELA 14 — Características químicas de um caulim brasileiro para revestimento (96% das partículas abaixo de 2 μ m)

Determinação	Valor obtido	Metodologia
Silício (em SiO ₂) (%)	45,5	Fluorescência de raios X
Alumínio (em Al ₂ O ₃) (%)	37,2	Fluorescência de raios X
Ferro (em Fe ₂ O ₃) (%)	1,8	Fluorescência de raios X
Titânio (em TiO ₂) (%)	1,05	Fluorescência de raios X
Cálcio (em CaO) (%)	<0,10	Fluorescência de raios X
Magnésio (em MgO) (%)	<0,06	Absorção atômica
Sódio (em Na ₂ O) (%)	<0,06	Absorção atômica
Potássio (em K ₂ O) (%)	<0,10	Fluorescência de raios X
Umidade (%)	0,70	CPM 2
Resíduo de ignição a (925 ± 25) °C	85,1	CPM 3
Material solúvel em água (%)	0,5	CPM 5
pH	5,50%	CPM 6

TABELA 15 — Características químicas de um carbonato de cálcio precipitado brasileiro

Determinação	Valor obtido	Metodologia
Cálcio (em CaCO_3) (%)	96,63	Volumetria com oxalato/permanganato
Ferro (em Fe_2O_3) (%)	0,01	Absorção atômica
Alumínio (em Al_2O_3) (%)	0,04	Absorção atômica
Magnésio (em MgO) (%)	0,20	Absorção atômica
Umidade (%)	0,40	CPM 2
Resíduo de ignição:		
a (500 ± 25) °C (%)	97,6	
a (925 ± 25) °C (%)	56,0	CPM 4
Material solúvel em água (%)	1,08	CPM 5
pH	9,0	CPM 6

TABELA 16 — Características químicas de um carbonato de cálcio natural brasileiro

Determinação	Valor obtido	Metodologia
Cálcio (em CaCO_3) (%)	90,12	Volumetria com oxalato/permanganato
Ferro (em Fe_2O_3) (%)	0,03	Absorção atômica
Alumínio (em Al_2O_3) (%)	<0,15	Absorção atômica
Magnésio (em MgO) (%)	3,2	Absorção atômica
pH	9,1	CPM 6

TABELA 17 — Distribuição granulométrica pela pipeta de Andreasen de caulim para revestimento de um carbonato de cálcio precipitado e de um natural, todos de origem nacional

Pigmento	Porcentagem de partículas de diâmetro equivalente, igual ou inferior a								
	44 μm	40 μm	30 μm	20 μm	10 μm	8 μm	5 μm	3 μm	2 μm
Caulim	—	100	100	100	99,2	98,4	96,4	94,5	93,2
Carbonato de cálcio natural p/ revestimento	—	—	99,1	97,6	96,6	95,7	94,9	90,9	83,0
Carbonato de cálcio precipitado p/ revestimento	—	100	99,7	99,5	98,7	98,3	88,3	—	—

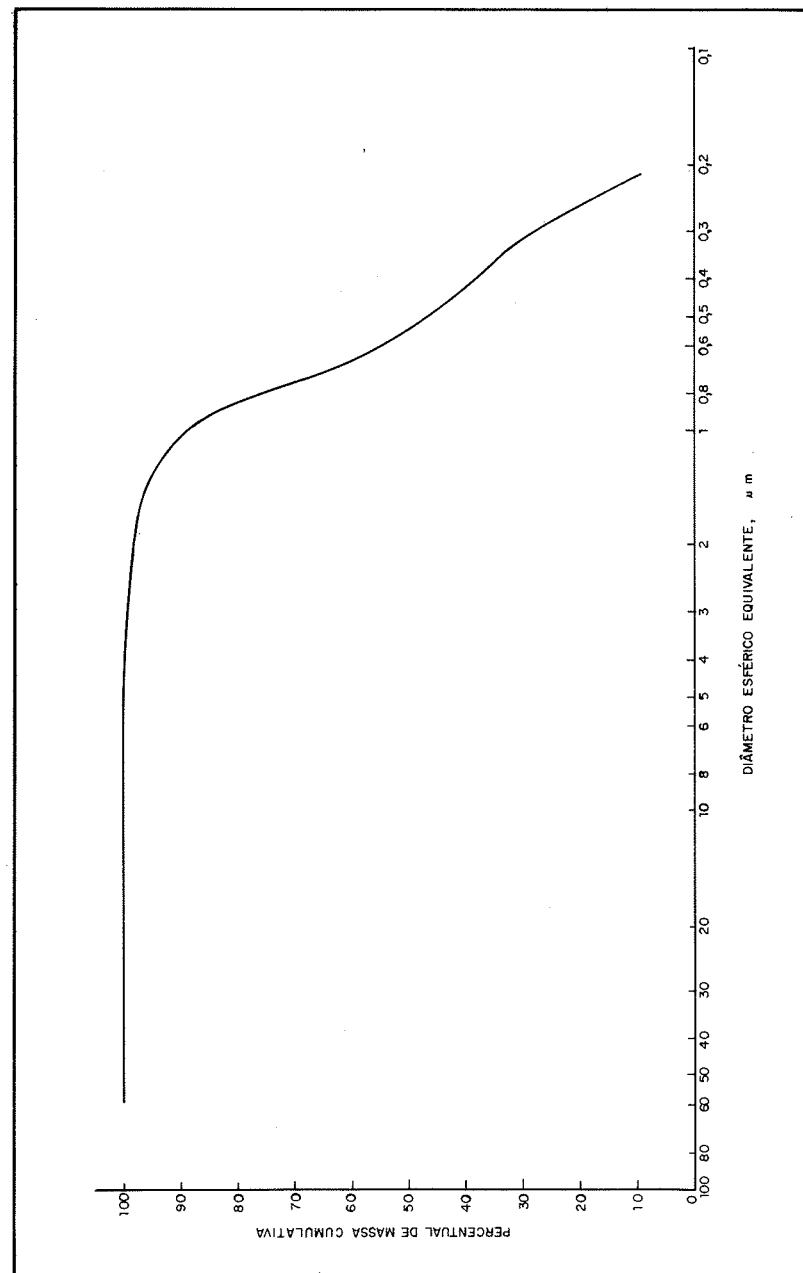


FIGURA 41 — Distribuição granulométrica de um caulim para revestimento (método Sedigraph)

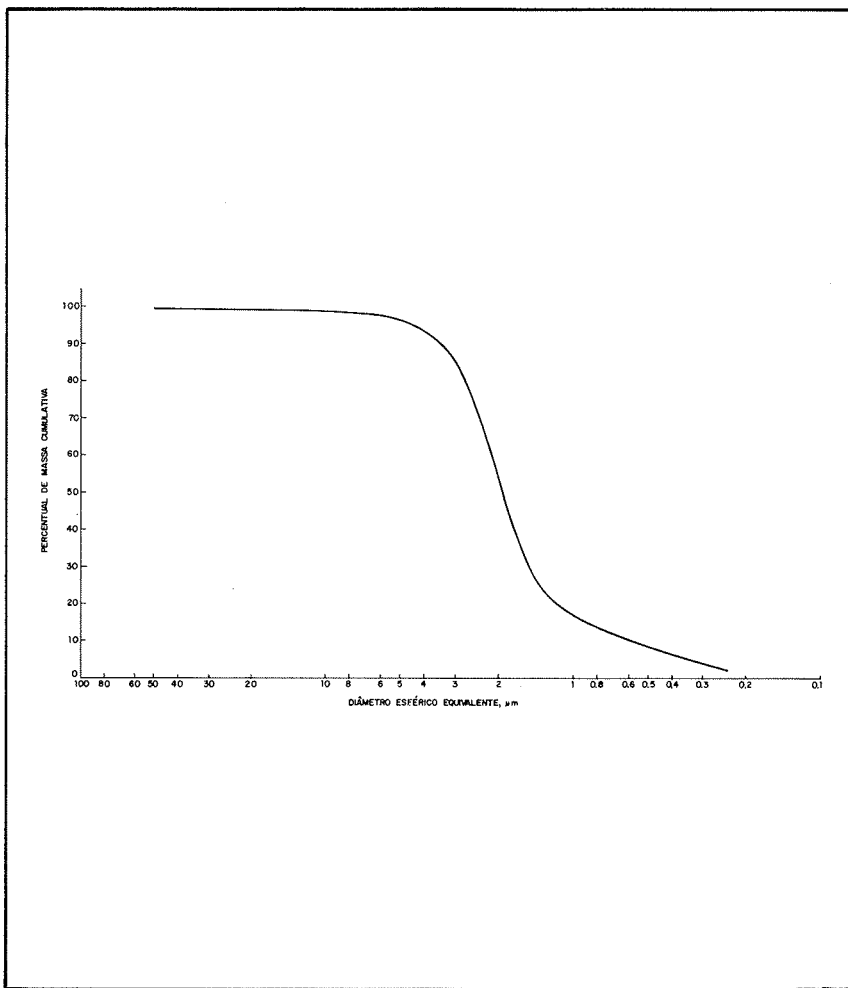


FIGURA 42 — Distribuição granulométrica de um carbonato de cálcio para revestimento (método Sedigraph)

15.2 Formulações de revestimento

A seguir, são mostrados dados obtidos por Price e Hagemeyer²⁸ (Tabelas 18 a 22), usando-se caulim e carbonato de cálcio natural (fino e ultrafino) e precipitado (calcita e aragonita).

TABELA 18 — Propriedades dos carbonatos de cálcio

Propriedades	Carbonato de cálcio		Precipitado	
	Natural		calcita	aragonita
	fino ^a	ultrafino ^b		
CaCO ₃ (em %)	97,73	97,62	98,36	98,60
MgCO ₃ (em %)	1,33	1,48	1,28	0,70
SiO ₂ (em %)	0,59	0,70	0,09	0,45
Al ₂ O ₃ (em %)	0,28	0,15	0,20	0,20
Fe ₂ O ₃ (em %)	0,07	0,05	0,07	0,05
Alvura (em %): a 457 nm a 534 nm	94,6 96,6	94,4 97,7	95,9 99,7	96,8 100,2
pH	9,9	10,0	10,0	9,8
Absorção de óleo (cm ³ /100g)	13,0	22,8	27,1	34,8
Área superficial (m ² /g)	2,7	9,4	6,9	8,4
Resíduo em peneira ABNT n° 325, abertura de 0,044mm	0,008	0,002	0,037	0,122
Abrásão Valley (em mg)	42,2	8,5	5,1	6,2

(a) Carbonato de cálcio natural fino: o tamanho médio das partículas está na faixa de 1,5 a 1,7 μm.

(b) Carbonato de cálcio natural ultrafino: o tamanho médio das partículas é inferior a 2 μm.

Fonte: Price e Hagemeyer²⁸.

TABELA 19 — Viscosidade de formulações com caulim e carbonato de cálcio usando 80 partes de caulim, 20 partes de carbonato de cálcio, 12 partes de resina estireno-butadieno e 4 partes de amido etilado

Dispersão de	Viscosidade ^a Brookfield 20 rpm, haste 1 (em mP.s)	Hércules 4 400 rpm, "bob" A (em dina-cm/rmp)
Caulim	2 200	18 + / 3060
Caulim + carbonato de cálcio natural fino	1 750	14,9/4 400
Caulim + carbonato de cálcio natural ultrafino	2 300	18 + /4 000
Caulim + carbonato de cálcio precipitado, aragonita	3 000	18 + /3 100
Caulim + carbonato de cálcio precipitado, calcita	2 850	18 + /3 450

(a) A viscosidade foi medida a um nível de sólidos de 62%.
Fonte: Price e Hagemeyer²⁸.

TABELA 20 — Viscosidade de formulações com caulim e carbonato de cálcio usando 60 partes de caulim, 40 partes de carbonato de cálcio, 12 partes de resina estireno-butadieno e 4 partes de amido etilado

Dispersão de	Viscosidade ^a Brookfield 20 rpm, haste 1 (em mPa.s)	Hércules 4 400 rpm, "bob" A (dina-cm/rpm)
Caulim	2 200	18 + /3 060
Caulim + carbonato de cálcio natural fino	1 150	13,1/4 400
Caulim + carbonato de cálcio natural ultrafino	1 850	17,2/4 400
Caulim + carbonato de cálcio precipitado, aragonita	3 200	18 + /2 760
Caulim + carbonato de cálcio precipitado, calcita	3 700	18 + /2 780

(a) A viscosidade foi medida a um nível de sólidos de 62%.
Fonte: Price e Hagemeyer²⁸.

TABELA 21 — Propriedades do papel revestido com tinta de fórmula: 80 partes de caulim, 20 partes de carbonato de cálcio, 12 partes de resina estireno-butadieno e 4 partes de amido etilado

Propriedades	Dispersão de			
	Caulim	Caulim + carbonato de cálcio natural fino	Caulim + carbonato de cálcio ultrafino	Caulim + carbonato de cálcio precipitado, aragonita
Alvura (%)	83,3	83,7	83,9	84,2
Briho do papel (%)	69,7	55,5	64,3	63,7
Briho de impressão (%)	90,0	81,0	86,7	84,6
Opacidade (%)	92,9	92,9	93,0	93,0
Índice K&N	80,1	80,2	79,1	76,5
IGT (cm/s)	170	227	208	203

Fonte: Price e Hagemeyer²⁸.

TABELA 22 — Propriedades do papel revestido com tinta de fórmula: 60 partes de caulim, 40 partes de carbonato de cálcio, 12 partes de resina estireno-butadieno e 4 partes de amido etilado

Dispersão de Propriedades	Caulim + carbonato de cálcio natural					
	Caulim fino	Caulim + carbonato de cálcio natural ultrafino	Caulim + carbonato de cálcio precipitado, aragonita	Caulim + carbonato de cálcio precipitado, calcita		
Alvura (%)	83,3	83,9	84,5	85,1	84,9	
Brilho do papel (%)	69,7	42,6	64,5	62,8	59,8	
Brilho de impressão (%)	90,0	76,9	89,6	86,2	86,6	
Opacidade (%)	92,9	92,6	93,3	93,0	93,2	
Índice K&N	80,1	78,8	77,8	73,5	73,9	
IGT (cm/s)	170	233	229	217	222	

Fonte: Price e Hagemeyer²⁸.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CASEY, J.P. *Pulp and paper: chemistry and chemical technology*. 3. ed. New York : Wiley Interscience, 1983. V. 4.
2. HAGEMEYER, R.W. The changing world paper outlook. *Tappi*, v. 63, n. 5, p. 41-43, 1980.
3. HIGHAM, R.R.A. *A handbook of papermaking*. 2. ed. London : Business Books, 1968. 400 p.
4. LIBBY, C.E. *Pulp and paper science and technology*. New York : McGraw Hill, 1962. V. 2.
5. MACDONALD, R.G., FRANKLIN, J.N. *Pulp and paper manufacture*. 2. ed. New York : McGraw Hill, 1970. V. 3.
6. DANA, J.D., HURLBUT JR., C.S. *Manual de mineralogia*. São Paulo : Edusp, 1976. V. 1.
7. GAREY, C.L. *Physical chemistry of pigments in paper coating*. Atlanta : Tappi, 1977. 493 p.
8. HAGEMEYER, R.W. *Paper coating pigments*. Atlanta : Tappi, 1976. 222 p. (Tappi, Monograph Series, 38).
9. BUGAJER, S. *Estudo básico e sistemático, em laboratório, de caulins utilizados nas indústrias papelarias*. São Paulo: IPT/ SICCT, 1987. (IPT - Relatório nº 24.218).
10. ALLEN, T. *Particle size measurement*. 2. ed. London : Chapman and Hall, 1975. 454 p.
11. BRITISH STANDARDS INSTITUTION - BSI. *Guide to powder sampling: BS-346/86. Part 1*. London, 1986.
12. BRITISH STANDARDS INSTITUTION - BSI. *Sampling of coal: BS-1017/77. Part 1*. London, 1977.

13. TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. *Reducing a gross sample of granular or aggregate material to testing size: T 605 om-82*. Atlanta, 1982. 8 p.
14. BRITISH STANDARDS INSTITUTION - BSI. *Glossary of terms relating to powders: BS-2955/58*. London, 1958. (Com adendo de revisão de 1965).
15. INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO. *Powder Metallurgy - Vocabulary: ISO-3252/82*. Geneva/1982.
16. METALS *Handbook: powder metallurgy*. 9. ed. s.l. : American Society for Metals, 1988. V. 7.
17. IRANI, R.R., CALLIS, C.F. Particle size measurement: interpretation and application. New York : Wiley Interscience, 1963.
18. SHIMABUBURO, P.Y. et al. *Desenvolvimento de estudos para determinação do tamanho de partículas ultrafinas*. São Paulo : IPT, 1988. (IPT - Relatório nº 26.977).
19. SRESTY, G.C., VENBATESWAR, R. Particle size analysis: a review. Fine particle processing. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF FINE PARTICLES PROCESSING, 1980, Las Vegas, Nevada. *Proceedings...* New York : American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1980. p. 329-359.
20. SUGUIO, K. *Introdução a sedimentologia*. São Paulo : Edgard Blücher/Edusp, 1973.
21. CIOLA, R. *Fundamentos de catálise*. São Paulo : Moderna/Edusp, 1981.
22. EKLUND, D. Pigment particle size: its significance in paper coating. *Chemistry and Technology*, v. 9, n. 5/6, p. 299-312, 1975.
23. CHANG, Y.C., HENDERSON, K.F. Abrasion characteristics of calcium carbonates determined by various methods. *Tappi Journal*, v. 70, n. 9, p. 79-83, 1987.
24. NEUBOLD, H.B., SENNET, P., MORRIS, H.H. Abrasiveness of pigments and extenders. *Tappi* v. 65, n. 12, p. 90-93, 1982.
25. BARROTTI, S. L. B. *Celulose e Papel - Tecnologia de fabricação do papel*. 2. ed. São Paulo : IPT/SENAI, 1988. V. 2. (IPT - Publicação, 1777).

26. McCABE, W.L., SMITH, J.C. *Unit operation of chemical engineering*. 2. ed. New York : McGraw Hill, 1967. Cap. 3.
27. TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. *Viscosity of coating clay slurry: T 648 om-81*. Atlanta, 1981.
28. PRICE, C.R., HAGEMeyer, R.W. Ultrafine ground calcium carbonate for use to paper coatings. In: COATING CONFERENCE, 1978, Denver. *Proceedings...* Atlanta : Tappi, 1978. p. 85-94.
29. ROBINSON, J.V. The dispersion of pigments for coating color : concept and theory. *Tappi*, v. 42, n. 6, p. 432-438, 1959.
30. MILLMAN, N., WHITLEY, J.B. The effect of mixing intensity on the dispersion of coating pigments in water. *Tappi*, v. 43, n. 12, p. 974-982, 1960.
31. TOA GOSEI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. Pigment dispersant for paper coating. *Japan Pulp and Paper*, v. 19, n. 2, p. 55-57, July 1981.
32. DENNISON, S.R., TOMS, G.L. The surface properties of China-clay in relation to its use as a coating pigment. *Tappi*, v. 50, n. 10, p. 502-508, 1967.
33. GREENE, B.W., REDER, A. S. Eletrokimetic and rheological properties of calcium carbonate dispersions used in paper coatings. *Tappi*, v. 57, n. 5, p. 101-106, 1974.
34. VAN OLPHEN, H. *An introduction to clay colloid chemistry*. 2. ed. New York : Wiley Interscience, 1977. 318 p.
35. SANTOS, P.S. *Tecnologia de argilas*. São Paulo : Edusp/Edgard Blücher, 1975. V. 2.
36. BEDDOW, J. K., MELOY, T. *Testing and characterization of powders and fine particles*. Heyden & Son, 1980.
37. BRITISH STANDARDS INSTITUTION - BSI. *Methods for determination of particle size distribution: BS-3406/63. Part 4*. London, 1963. (Com emenda de 1984).
38. UNDERWOOD, E.E. *Quantitative stereology*. Boston : Addison Wesley, 1971.

39. WEIBEL, E.R. *Stereological methods*. London : Academic Press, 1982. V. 2.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1	— Fotomicrografia da superfície de um papel sem carga e sem revestimento	2
Figura 2	— Fotomicrografia da superfície de um papel contendo carga. <i>A</i> — lado feltro; <i>B</i> — lado tela	3
Figura 3	— Fotomicrografia da superfície de um papel revestido com tinta à base de caulim. <i>A</i> — micrografia eletrônica da superfície (1 000X); <i>B</i> — micrografia eletrônica da superfície (15 000X)	4
Figura 4	— Fotomicrografia do caulim Amazon, obtida em microscópio eletrônico de varredura. <i>A</i> — aumento de 3 000X; <i>B</i> — aumento de 10 000X	7
Figura 5	— Fotomicrografia de um carbonato de cálcio precipitado, obtida em microscópio eletrônico de varredura. <i>A</i> — aumento de 3 000X; <i>B</i> — aumento de 10 000X	8
Figura 6	— Índice de refração	17
Figura 7	— Polarização do elétron de um átomo pela onda de luz. <i>A</i> — paralelamente à coluna de átomos; <i>B</i> — perpendicularmente à fileira de átomos; <i>C</i> — através da fileira de átomos	19
Figura 8	— Desenho esquemático da cela unitária da caulinita ..	24
Figura 9	— Carbonato de cálcio precipitado	32
Figura 10	— Distribuição do tamanho das partículas de carbonatos de cálcio, determinada através de Sedígrafo	36
Figura 11	— Modos de agitação para misturar pó	43

Figura 12 — Método do cone quarteado	43
Figura 13 — Calhas lanceteiras	44
Figura 14 — Disco com reservatório	45
Figura 15 — Amostrador com alimentação única aos reservatórios	46
Figura 16 — Amostrador com alimentação única aos reservatórios	47
Figura 17 — Amostrador com alimentação dividida	48
Figura 18 — Amostrador com alimentação dividida	49
Figura 19 — Amostrador para suspensões	51
Figura 20 — Formas de partículas	56
Figura 21 — Fotomicrografia de partículas de formas geométricas variadas. <i>A</i> — angular (300X); <i>B</i> — esférica (300X); <i>C</i> — dendrítica; <i>D</i> — granular (100X); <i>E</i> — nodular (300X)	57
Figura 22 — Princípio de funcionamento dos equipamentos Valley, Filcon e Einlehner	78
Figura 23 — Representação do fluxo newtoniano	84
Figura 24 — Representação de diferentes tipos de fluxo	85
Figura 25 — Viscosímetro de baixo cisalhamento (Brookfield)	87
Figura 26 — Viscosímetro de alto cisalhamento (Hércules)	88
Figura 27 — Viscosidade a alto cisalhamento (Hércules) em dispersões de carbonato de cálcio a 70% de sólidos	91
Figura 28 — Viscosidade a alto cisalhamento para formulações de revestimento tendo 100 partes de pigmento, 4 partes de amido, 16 partes de látex e 64% de sólidos	92
Figura 29 — Misturador de alta densidade (para adição de água ao pigmento seco)	94
Figura 30 — Misturador de rotor não-confinado (para adição de pigmento à água)	95

Figura 31 — Misturador com rotor semiconfinado (para adição de pigmento à água)	95
Figura 32 — Misturador com rotor confinado (para adição de pigmento à água)	95
Figura 33 — Efeito da concentração do pigmento na desagregação de aglomerados	98
Figura 34 — Interdependência entre velocidade de agitação, tempo de agitação e tamanho das partículas em suspensão, contendo 70% de caulim em massa, empregando misturador de rotor não-confinado	98
Figura 35 — Interdependência entre velocidade de agitação, tempo de agitação e tamanho das partículas em suspensão, contendo 70% de carbonato de cálcio em massa, empregando misturador de rotor não-confinado.....	99
Figura 36 — Mistura pigmento-meio líquido: transição da consistência de pó úmido para a viscosa	100
Figura 37 — Volume relativo de sedimento	100
Figura 38 — Relação entre o volume relativo de sedimento e a porcentagem de pigmento em volume	102
Figura 39 — Efeito do dispersante na partícula do pigmento	104
Figura 40 — Viscosidade x pH de uma dispersão a 5 g/100 mL de caulim em solução de cloreto de sódio 10^{-4} M a uma taxa constante de cisalhamento (s^{-1}); -○-, 13,14; -○-, 32,9; -●-, 52,3; -□-, 82,9; -△-, 131,4; -■-, 261,7; -▲-, 657,0	107
Figura 41 — Distribuição granulométrica de um caulim para revestimento (método Sedigraph)	155
Figura 42 — Distribuição granulométrica de um carbonato de cálcio para revestimento (método Sedigraph)	156

QUADROS

Quadro 1 — Sistemas cristalinos	12
---------------------------------------	----

Quadro 2	— Carbonato x caulim: vantagens e desvantagens	37
Quadro 3	— Diâmetros usados para determinação do tamanho de uma partícula	53
Quadro 4	— Comparação entre normas para determinação de alvura	80

TABELAS

Tabela 1	— Algumas propriedades dos pigmentos	14
Tabela 2	— Escala de dureza	16
Tabela 3	— Propriedades físicas de um caulim da Georgia (EUA) para tintas de revestimento	26
Tabela 4	— Composição química de caulins de Georgia (EUA) ...	26
Tabela 5	— Composição química de caulins nacionais	27
Tabela 6	— Propriedades físicas de alguns carbonatos de cálcio	35
Tabela 7	— Composição de pigmentos de carbonatos de cálcio	36
Tabela 8	— Comparação entre técnicas de análise do tamanho das partículas	69
Tabela 9	— Distribuição granulométrica do caulim por diversos métodos	71
Tabela 10	— Distribuição granulométrica do carbonato de cálcio por diversos métodos	72
Tabela 11	— Viscosidade de suspensões de carbonato de cálcio com 70% de sólidos	90
Tabela 12	— Viscosidades em alto e baixo cisalhamento de misturas de caulim e carbonato de cálcio	92
Tabela 13	— Efeito do teor de sólidos na dispersão de aglomerados de carbonato de cálcio usando como agente dispersante 0,2% de metáfosfato	103

Tabela 14	— Características químicas de um caulim brasileiro para revestimento (96% das partículas abaixo de 2 μ m)	153
Tabela 15	— Características químicas de um carbonato de cálcio precipitado brasileiro	154
Tabela 16	— Características químicas de um carbonato de cálcio natural brasileiro	154
Tabela 17	— Distribuição granulométrica pela pipeta de Andreasen de caulim para revestimento de um carbonato de cálcio precipitado e de um natural, todos de origem nacional	154
Tabela 18	— Propriedades dos carbonatos de cálcio	157
Tabela 19	— Viscosidade de formulações com caulim e carbonato de cálcio usando 80 partes de caulim, 20 partes de carbonato de cálcio, 12 partes de resina estireno-butadieno e 4 partes de amido etilado	158
Tabela 20	— Viscosidade de formulações com caulim e carbonato de cálcio usando 60 partes de caulim, 40 partes de carbonato de cálcio, 12 partes de resina estireno-butadieno e 4 partes de amido etilado	158
Tabela 21	— Propriedades do papel revestido com tinta de fórmula: 80 partes de caulim, 20 partes de carbonato de cálcio, 12 partes de resina estireno-butadieno e 4 partes de amido etilado	159
Tabela 22	— Propriedades do papel revestido com tinta de fórmula: 60 partes de caulim, 40 partes de carbonato de cálcio, 12 partes de resina estireno-butadieno e 4 partes de amido etilado	160

**PRINCIPAIS PUBLICAÇÕES DA DIVISÃO DE PRODUTOS
FLORESTAIS, TÊXTEIS E COUROS
(Período de 1981 a 1991)**

Perguntas e respostas em secagem de madeiras

L.C.S. Oliveira
1981, Publ. 1189

Madeiras da Reserva Florestal de Curuá-Una, Estado do Pará:

Caracterização anatômica, propriedades gerais e aplicações
IPT/SUDAM
1981, Publ. 1204

Deterioração biológica e preservação de madeiras

M.S. Cavalcante
1982, Publ. 1211

Compostos madeira-plástico. Estudo de algumas propriedades mecânicas de madeira de pinus elliottii impregnada com monômero de metacrilato de metila

E.S. Lepage
1982, Publ. 1214

Compostos madeira-plástico. Estudo sobre a contração volumétrica da madeira de pinus elliottii impregnada com monômero de metacrilato de metila

E.S. Lepage
1982, Publ. 1215

Compostos madeira-plástico. Estudo sobre a resistência biológica de madeira de pinus elliottii impregnada com monômero de metacrilato de metila.

E.S. Lepage
1982, Publ. 1216

Implantação e desenvolvimento da preservação de madeiras no Brasil

M.S. Cavalcante
1983, Publ. 1234

Manual de dados técnicos para a indústria têxtil

E. Bittencourt (coord.)
1983, Publ. 1257

Desenvolvimento de estruturas pré-fabricadas de madeira tipo "trussed-rafters"

W. Carvalho Filho
1984, Publ. 1547

Cubagem de toras - Método geométrico

G.J. Zenid e M.J.A.C. Miranda

1984, Publ. 1575

Manual de secagem da madeira

R.H. Ponce e L.T. Watai

1985, Publ. 1616

Propriedades de engenharia do licor negro sulfato de Eucalyptus spp

R.M.V. Assumpção et alii

1985, Publ. 1623

Regras NHLA para medição e classificação de madeiras duras serradas

A.R. Freitas (trad.)

1986, 2ª ed., Publ. 1689

Celulose e papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica (v.1)

Celulose e papel - Tecnologia de fabricação do papel (v.2)

M.L.O. D'Almeida (coord.)

1988, Publ. 1777

Fichas de características das madeiras brasileiras

C. Mainieri (ed. rev. e ampl. por J.P. Chimelo)

1989, 2ª ed., Publ. 1791

Análise não-linear de treliças espaciais de madeira

T. Yojo e P.M. Pimenta

1990, Publ. 1812

Noções de classificação de toras e de madeiras serradas

G.J. Zenid

1990, Publ. 1815

"Pitch" na indústria de celulose e papel

M.C.S. Jordão

1991, Publ. 1837

A aquisição destas publicações, bem como as editadas em período anterior, pode ser feita na Livraria do IPT, tel.: (011) 268-2211, ramal 715. As publicações esgotadas também podem ser adquiridas em cópias.

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - IPT

Livraria - Edifício Adriano Marchini - 1º andar

Cidade Universitária Armando de Salles Oliveira

Caixa Postal 7141 - CEP 01051 - São Paulo-SP
