



P
ARA DESENVOLVER
A TERRA
MEMÓRIAS E NOTÍCIAS
DE GEOCIÊNCIAS
NO ESPAÇO LUSÓFONO

Quinta-Ferreira, M., Barata, M. T.,
Lopes, F. C., Andrade, A. I.,
Henriques, M. H., Pena dos Reis, R.
& Ivo Alves, E.

Coordenação

AVALIAÇÃO DO NÍVEL DE DISPERSÃO DE SUSPENSÕES DE CAULINO E DE CARBONATO DE CÁLCIO PELA TÉCNICA DE “SLIP CASTING”

KAOLIN AND CALCIUM CARBONATE SUSPENSIONS DISPERSION LEVEL EVALUATION BY SLIP CASTING TECHNIQUE

J. L. Velho¹, S. Conceição^{2,1}, A. Vasconcelos¹ & M. Quinta-Ferreira²

Resumo – O objetivo deste trabalho consistiu na análise da influência da adição de dois carboxiletilcelulose (CMC) como modificadores reológicos com diferentes pesos moleculares no comportamento reológico de suspensões de caulino e de carbonato de cálcio natural (GCC) na presença de policarbonato de amónio como dispersante, tendo para o efeito, recorrido à técnica de *slip casting*. As suspensões foram preparadas a diferentes concentrações de sólidos tendo a técnica de *slip casting* incidido nestas suspensões (sistemas não diluídos) e comparadas com suspensões que possuíam as mesmas concentrações de sólidos mas derivadas de suspensões de partida mais concentradas com a adição de água (sistemas diluídos). Os resultados mostraram que, para cada nível de concentração de sólidos, os sistemas diluídos mostravam melhor capacidade de empacotamento com reflexos ao nível reológico. O peso molecular do CMC, o seu nível de concentração, para além do procedimento de preparação da suspensão, todos influenciam a capacidade de empacotamento das partículas. O diferente comportamento dos dois pigmentos minerais em termos de previsão da reologia deve-se ao modo como as cargas elétricas se distribuem pelos dois tipos de partículas minerais.

Palavras-chave – Caulino; Carbonato de cálcio; Empacotamento; *Slip casting*.

Abstract – *The main goal of this research consisted in the analysis of the influence of adding two carboxymethyl cellulose (CMC) as rheological modifiers with different molecular weights on the rheological behavior of kaolin and calcium carbonate suspensions (GCC) in*

¹ Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal; javelho@ua.pt.

² Departamento de Ciências da Terra, Centro de Geociências, Largo Marquês de Pombal, Universidade de Coimbra, 3000-272 Coimbra, Portugal; mqf@dct.uc.pt

the presence of ammonium polycarbonate as dispersant, having resorted to slip casting technique. Suspensions were prepared at different solid concentrations and slip casting technique was carried on these suspensions (nondiluted systems) and compared with those performed on suspensions containing the same solid volume fractions but derived from a more concentrated one by adding the required amounts of water (diluted systems). The experimental results showed that, at given solid loading, diluted systems showed a better packing ability influencing rheological properties. Added CMC molecular weight, its concentration level, besides suspensions preparing method, all of them influence particle packing ability. Different behavior between those two mineral pigments in terms of rheological forecast is due to the way electrical charges are distributed along particle surface.

Keywords – Kaolin; Calcium carbonate; Particle packing; Slip casting.

1 – Introdução

O caulino e o carbonato de cálcio natural constituem dois dos mais importantes minerais industriais, eles fazem parte de um grupo designado por minerais brancos destinado a aplicações que envolvem elevada tecnologia, tão diversas como cerâmica, papel, tintas, plástico e borracha, farmacêutica e cosmética, fertilizantes e pesticidas, entre muitas outras. Na maioria destas aplicações industriais, a reologia é uma propriedade crítica, em especial no papel, na cerâmica, nas tintas e plásticos, só para nomear as situações mais relevantes em termos de volume de pigmentos minerais consumidos (MURRAY, 2000; VELHO, 2006).

O comportamento reológico tanto do caulino como do carbonato de cálcio natural é governado pelas propriedades fundamentais das suas partículas: distribuição dimensional e forma das partículas (morfologia), nível de agregação, para além das impurezas químicas e mineralógicas.

Nos processos industriais é comum a adição de componentes poliméricos para regular a reologia, são os modificadores reológicos (ENGSTROM & RIGDAHL, 1989, 1991; FADAT, 1993). Estes polímeros solúveis em água, tais como o carboximetilcelulose (CMC), afetam fortemente as forças coloidais porque são adsorvidas pelas partículas dos pigmentos minerais. (CONCEIÇÃO *et al.*, 2004; 2009; DAVIS, 1987; PAGE *et al.*, 2002). Estes polímeros dissolvidos tornam também a fase líquida da suspensão mais viscosa. Estes modificadores reológicos são muito utilizados em diferentes aplicações, como espessantes em produtos alimentares, aditivos em detergentes em pó, como reguladores de viscosidade no fabrico de papel revestido, e encontram-se disponíveis numa gama alargada de pesos moleculares (SANDAS & SALMINEM, 1993; WILLIS *et al.*, 1999; YOUNG & FU, 1991).

O presente trabalho tem como objetivo investigar a influência do procedimento de preparação das suspensões bem como da concentração e do peso molecular dos modificadores reológicos de CMC na capacidade de empacotamento das partículas de caulino e de carbonato de cálcio natural, avaliada pela técnica de *slip casting*, como uma técnica alternativa aos demorados estudos reológicos. O método aqui apresentado, pela simples operacionalidade, é de grande utilidade na avaliação de pigmentos minerais em termos tecnológicos. Neste estudo comparam-se os dados obtidos por *slip casting* com os de reologia

tentando-se interpretar os resultados obtidos ao nível da interação das cadeias poliméricas dos modificadores reológicos com a forma e a distribuição das cargas elétricas superficiais das partículas minerais.

2 – Materiais e métodos

O caulino selecionado neste estudo foi do tipo “china clay”, normalmente aplicado para cerâmica, da Imerys (Reino Unido), com uma granulometria média ($d_{50}=2,95 \mu\text{m}$) que foi avaliada por difração laser (Coulter LS230, UK).

Quanto ao carbonato de cálcio natural (GCC) (calcite), foi fornecido pela Mineraria Sacilese, Itália, possui uma granulometria fina ($d_{50}=1,8 \mu\text{m}$). Estes dois pigmentos minerais possuem a capacidade de se dispersarem em meio aquoso e constituir suspensões estáveis para o processamento coloidal ou outras aplicações industriais (DRAGE & TAMMS, 2000; GARIN, RABOT & POUYET, 1994; TARÌ & FERREIRA, 1998).

As suspensões foram preparadas na presença de um agente dispersante, um polycarbonato de amónio (Targon 1128, BK Ladenburg, Alemanha). Em seguida, adicionou-se gradualmente o pigmento em diferentes proporções, sob a ação de agitação mecânica, de modo a obterem-se concentrações finais de 20%, 30%, 40%, 50% e 60% em volume no caso de GCC e de 20%, 30% e 40% em volume no caso do caulino. As suspensões foram depois transferidas para um frasco de plástico onde se realizou a desaglomeração através de moagem durante 24 horas, utilizando bolas de nítroto de silício com um diâmetro de 1,5 cm. Finalmente, as bolas foram retiradas, sendo as suspensões sujeitas a desarejamento, rodando por mais 24 horas, sem bolas.

A seguir, dividiram-se as suspensões de maior concentração (60% em volume no caso de GCC e 40% em volume no caso do caulino), em várias proporções que foram pesadas e diluídas para 20%, 30%, 40%, e 50% em volume (GCC) e para 20%, 30% e 40% em volume (caulino), juntando as quantidades de água requeridas. Estas suspensões são referidas como “diluídas” de modo a distinguir-se daquelas que foram preparadas, desde o início, com as mesmas concentrações de sólidos (não diluídas).

Nas suspensões preparadas anteriormente, foram adicionados dois carboximetilcelulose (CMC), com diferentes pesos moleculares, M_w , (CMC35=30 000 g/mole e CMC250=250 000 g/mole), com quantidades totais de 0,1% em peso ou 0,2% em peso relativas ao teor de sólidos, de modo a estudar-se os seus efeitos na reologia das suspensões.

O estudo da capacidade de empacotamento das partículas dispersas por *slip casting* constitui um bom índice na avaliação do grau de dispersão de uma suspensão.

A capacidade de empacotamento foi calculada vazando as suspensões de GCC, de GCC/CMC, de caulino e de caulino/CMC em anéis de plástico com um diâmetro de 25 mm colocados sobre uma placa de gesso, obtendo-se corpos cilíndricos com uma espessura de cerca de 7 mm. Os corpos em verde foram secos à temperatura ambiente durante 24 horas e foram depois secos numa estufa a 110°C por mais 24 horas. As densidades foram determinadas por imersão em mercúrio usando o princípio de Arquimedes. A densidade relativa de GCC foi calculada assumindo-se como densidade teórica da calcite de $2,71 \text{ g/cm}^3$. A densidade relativa do caulino ($2,50 \text{ g/cm}^3$) foi determinada num picnómetro de hélio (Quanta chrome, USA).

3 – Resultados

324

Os dados representados na tabela 1 referem-se à densidade relativa dos corpos em verde obtidos a partir das suspensões não diluídas e diluídas de caulino, com diferentes concentrações de sólidos na ausência dos modificadores reológicos CMC. Pode-se observar que em ambos os sistemas, a densidade dos corpos em verde aumenta com o aumento da concentração de sólidos, alcançando-se um valor máximo da densidade teórica de 67% na suspensão com maior concentração. Contudo, observa-se diferenças significativas na capacidade de empacotamento das suspensões não diluídas e diluídas a uma concentração de 20% e 30% em volume. Este facto é atribuído ao fenómeno de segregação das partículas/aglomerados (FERREIRA, 1992; 1998; OLHERO & FERREIRA, 2002), o qual é favorecido pela viscosidade baixa das suspensões a estas baixas concentrações de sólidos e pelas diferenças de dimensões entre partículas/aglomerados. Estes resultados mostram que os melhores níveis de dispersão e de desaglomeração são alcançados nos sistemas diluídos.

Tabela 1 - Efeito da concentração de sólidos na densidade de corpos em verde a partir de suspensões não diluídas e diluídas de caulino

Sistemas →	Volume de sólidos (peso) fracção							
	Não diluídos [%volume (%peso)]				Diluídos [%volume (%peso)]			
Densidade em verde	20 (38)	30 (52)	40 (63)	45 (67)	20 (38)	30 (52)	40 (63)	45 (67)
Densidade (g/cm ³)	1,42	1,49	1,66	1,68	1,56	1,63	1,65	1,68
% Densidade teórica	57%	60%	66%	67%	62%	65%	66%	67%

As tabelas 2 e 3 mostram o efeito do peso molecular dos modificadores reológicos na densidade dos corpos em verde preparados a partir de suspensões diluídas e não diluídas de caulino, com diferentes concentrações de sólidos e para uma concentração de CMC (carboximetilcelulose) de 0,1% e 0,2% em peso, respetivamente. Observa-se que a densidade teórica dos corpos em verde obtida a partir dos sistemas não diluídos aumenta com o aumento da concentração de sólidos, chegando a um valor máximo de 61%, enquanto para os sistemas diluídos a densidade teórica dos corpos em verde encontra-se, a maior parte, no limite 61%-62%. Estas diferenças são mais suaves do que as observadas na ausência de ligantes, que podem ser atribuídas ao efeito do espessamento dos modificadores reológicos que tendem a mascarar a segregação das partículas de caulinite, confirmando mais uma vez que o melhor grau de dispersão e de desaglomeração foi conseguido nos sistemas diluídos.

Tabela 2 - Efeito do peso molecular e da adição de 0,1% em peso de CMC na densidade de corpos em verde preparados a partir de suspensões diluídas e não diluídas de caulino

Modificadores reológicos →		CMC35[%volume(%peso)]			CMC250[%volume(%peso)]		
Sistemas ↓	Densidade em verde ↓	20 (38)	30 (52)	40 (63)	20 (38)	30 (52)	40 (63)
	Densidade (g/cm ³)	1,42	1,49	1,53	1,42	1,50	1,52
Não diluídos	% Densidade total	57%	60%	61%	57%	60%	60%
	Densidade (g/cm ³)	1,52	1,55	1,55	1,51	1,53	1,55
Diluídos	% Densidade total	61%	62%	62%	61%	62%	62%

O aumento da concentração de CMC para 0,2% em peso não provoca mudanças significativas em termos de capacidade de empacotamento, no entanto foi obtido um valor ligeiramente elevado de 63% para as suspensões diluídas com uma concentração de 40% em volume e na presença de CMC de menor peso molecular (tabela 3). Este facto é atribuído aos efeitos combinados da superior capacidade de dispersão do CMC, à distribuição menos homogênea dos modificadores reológicos nas suspensões de elevada concentração, bem como ao melhor grau de desaglomeração do caulino nos sistemas diluídos.

Tabela 3 - Efeito do peso molecular e da adição de 0,2% em peso de CMC na densidade de corpos em verde preparados a partir de suspensões diluídas e não diluídas de caulino

Modificadores reológicos →		CMC35[%volume (%peso)]			CMC250[%volume (%peso)]		
Sistemas ↓	Densidade em verde ↓	20 (38)	30 (52)	40 (63)	20 (38)	30 (52)	40 (63)
	Densidade (g/cm ³)	1,43	1,51	1,51	1,43	1,48	1,52
Não diluídos	% Densidade total	57%	60%	61%	57%	59%	61%
	Densidade (g/cm ³)	1,51	1,52	1,56	1,48	1,53	1,53
Diluídos	% Densidade total	61%	61%	63%	59%	62%	62%

A tabela 4 mostra a densidade relativa obtida nos corpos em verde nos sistemas diluídos e não diluídos de carbonato de cálcio natural (GCC), com diferentes concentrações de sólidos. Pode-se observar que em ambos os sistemas, a densidade dos corpos em verde aumenta com o aumento da concentração de sólidos, chegando a um valor máximo de 68% da densidade teórica a partir da suspensão com maior concentração de sólidos.

Como se pode constatar, existem discrepâncias nos valores de densidade em verde entre os corpos derivados de suspensões com diferentes concentrações de sólidos. No entanto, estas diferenças são muito mais pequenas nos sistemas diluídos (4% no máximo) do que nos não diluídos (15% no máximo). Isto ilustra claramente a importância da intensidade de corte na eficiência do processo de desaglomeração/moagem durante a preparação da suspensão.

Tabela 4 - Efeito da concentração de sólidos na densidade de corpos em verde a partir de suspensões não diluídas e diluídas de carbonato de cálcio natural (GCC)

Sistemas →	Fracção volúmica (em peso) de sólidos									
	Não diluídos [%volume (%peso)]					Diluídos [%volume (%peso)]				
Densidade em verde	20 (40)	30 (54)	40 (64)	50 (73)	60 (80)	20 (40)	30 (54)	40 (64)	50 (73)	60 (80)
Densidade (g/cm ³)	1,44	1,50	1,60	1,72	1,85	1,72	1,76	1,79	1,80	1,85
% Densidade teórica	53%	55%	59%	63%	68%	64%	65%	66%	67%	68%

As tabelas 5 e 6 mostram o efeito do peso molecular dos ligantes na densidade dos corpos obtidos por *slip casting* preparados a partir de suspensões diluídas e não diluídas de GCC, com diferentes concentrações de sólidos e para concentrações de CMC de 0,1% em peso e de 0,2% em peso, respectivamente. Pode-se constatar que a densidade relativa dos corpos em verde, obtidos a partir dos sistemas não diluídos, aumenta com o aumento da concentração de sólidos, chegando a um valor máximo de 65% para 0,1% em peso de CMC35 a uma concentração de 50% em volume o que não deixa de ser interessante, uma vez que este valor é superior àquele obtido na suspensão com a mesma

concentração de sólidos, mas sem CMC (63%). Já nos sistemas diluídos, a maior parte dos valores da densidade teórica dos corpos em verde encontram-se no limite de 64%-65%. De um modo consistente, os sistemas diluídos demonstram ter uma melhor capacidade de empacotamento na presença dos modificadores reológicos do que os sistemas não diluídos.

Tabela 5 - Efeito do peso molecular e da adição de 0,1% em peso de CMC na densidade de corpos em verde preparados a partir de suspensões diluídas e não diluídas de carbonato de cálcio natural (GCC)

Modificadores reológicos →		CMC35[%volume (%peso)]				CMC250[%volume (%peso)]			
Sistemas ↓	Densidade em verde ↓	20 (40)	30 (54)	40 (64)	50 (73)	20 (40)	30 (54)	40 (64)	50 (73)
Não diluídos	Densidade (g/cm ³)	1,45	1,48	1,56	1,77	1,46	1,50	1,56	1,72
	% Densidade teórica	54%	55%	58%	65%	54%	55%	58%	63%
Diluídos	Densidade (g/cm ³)	1,77	1,75	1,76	1,76	1,77	1,76	1,75	1,75
	% Densidade teórica	65%	65%	65%	65%	65%	65%	65%	65%

Tabela 6 - Efeito do peso molecular e da adição de 0,2% em peso de CMC na densidade de corpos em verde preparados a partir de suspensões diluídas e não diluídas de carbonato de cálcio natural (GCC)

Modificadores reológicos →		CMC35[%volume (%peso)]				CMC250[%volume (%peso)]			
Sistemas ↓	Densidade em verde ↓	20 (40)	30 (54)	40 (64)	50 (73)	20 (40)	30 (54)	40 (64)	50 (73)
Não diluídos	Densidade (g/cm ³)	1,45	1,46	1,54	1,68	1,46	1,47	1,54	1,69
	% Densidade teórica	54%	54%	57%	62%	54%	54%	57%	62%
Diluídos	Densidade (g/cm ³)	1,77	1,77	1,76	1,75	1,75	1,76	1,74	1,75
	% Densidade teórica	65%	65%	65%	65%	65%	65%	64%	65%

Dados reológicos apresentados em trabalhos anteriormente publicados (CONCEIÇÃO *et al.*, 2003a; 2003b), mostraram que a influência dos modificadores reológicos era diferente consoante o tipo de pigmento em análise. No caso do carbonato de cálcio, verificou-se que o CMC35 apresentava características reofluidificantes ao contrário do CMC250. Estas informações estão de acordo com os dados obtidos por *slip casting*.

A adsorção na superfície das partículas de GCC de cadeias de polímero associadas a algum solvente resulta num aumento do seu volume efetivo, ϕ_{eff} , o qual pode ser qualitativamente definido como (FERREIRA, 1992; CONCEIÇÃO *et al.*, 2009):

$$\phi_{eff} = V_{sólido} + V_{polímero} + V_{solvente}$$

Assumindo que todas as espécies adsorvidas formam uma camada de espessura δ , à volta do diâmetro a da partícula esférica, o volume efetivo da partícula será expresso por:

$$\phi_{eff} = 1 + \frac{\delta^3}{a^3}$$

A espessura das camadas adsorvidas resulta num aumento da dimensão aparente das partículas dispersas, isto é, numa maior fração do volume efetivo de sólidos. Baseado nestas considerações e nos dados reológicos comparativos apresentados atrás, é possível

conceber que as cadeias poliméricas de CMC possam formar diferentes configurações ao serem adsorvidas à superfície das partículas de GCC (Fig. 1).

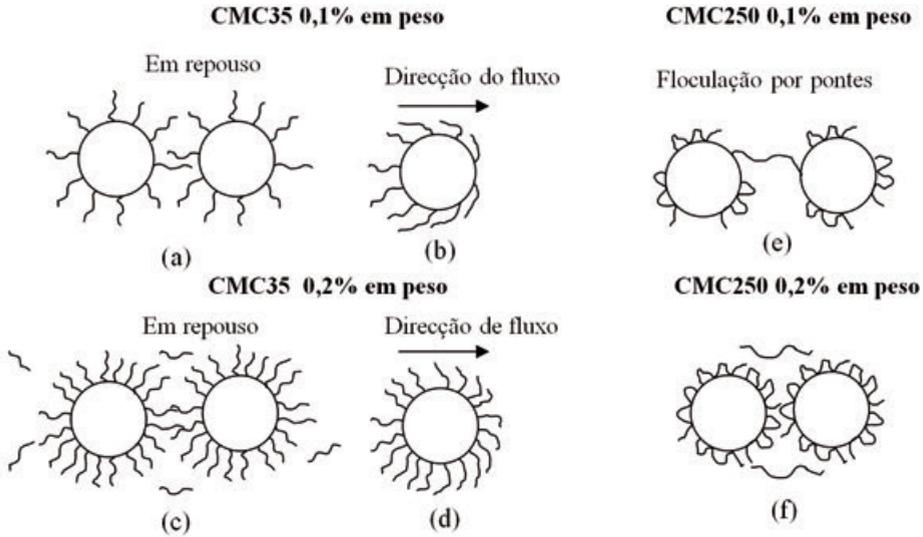


Figura 1 – Modelo proposto para a adsorção e conformação dos diferentes modificadores reológicos CMC à superfície das partículas de carbonato de cálcio natural (GCC) (Conceição *et al.*, 2009).

Na situação do CMC35 de menor M_w , espera-se uma configuração do tipo “cabeleira” enquanto as longas cadeias de CMC250 deverão ser adsorvidas através de pequenos segmentos da cadeia, formando laços e caudas que se estendem na solução até distâncias mais curtas (Fig. 1, e-f) (SIGMUND *et al.*, 2000; SAWYER & REED, 2001). A solvência da água em relação aos CMCs melhora à medida que o M_w diminui. A espessura das camadas adsorvidas, a relativa afinidade entre as espécies adsorvidas e a superfície, a solvência do meio e a quantidade adsorvida encontram-se fortemente inter-relacionadas.

De acordo com a figura 1-a, o valor de Φ_{off} deverá ser maior por a configuração das cadeias de CMC35 ser tal que estas se estendem até distâncias mais longas. A 0,1% em peso de CMC35, a densidade superficial das cadeias poliméricas é suficientemente baixa, podendo estas serem capazes de curvar e de parcialmente se alinharem de acordo com a direção do fluxo (Fig. 1-b). Quanto ao CMC250, este tenderá a formar laços e caudas menos extensos na solução aquosa, no entanto, as suas cadeias são capazes de combinar mais moléculas de água e de produzir um efeito de espessamento mais acentuado.

O aumento da quantidade de CMC para 0,2% em peso leva a um maior grau de recobrimento da superfície das partículas e a uma camada adsorvida mais densa (Fig. 1-c). As cadeias poliméricas adsorvidas terão menos liberdade para alinhar ao longo das linhas de fluxo. Quando as partículas têm que se aproximar uma das outras (50% em volume), as cadeias poliméricas de CMC250 promovem a flocculação entre as partículas através da formação de pontes sendo responsável pelo efeito de espessamento mais pronunciado. Aumentando a quantidade de CMC250 para 0,2% em peso, o grau de recobrimento da superfície pelo polímero aumentará e reduzirá a probabilidade de uma cadeia polimérica

de adsorver mais do que uma partícula e, portanto, a tendência será para flocular através da formação de pontes entre as partículas.

Quanto ao caulino, o comportamento dos CMCs é igual à que ocorreu com o GCC, isto é, as cadeias mais longas de CMC250 possuem um carácter reoessante relativamente às mais curtas de CMC35. No entanto, para um nível de teor de sólidos de 40%, o CMC35 apresenta um comportamento espessante. Estes dados sugerem que as moléculas dos modificadores reológicos ficam preferencialmente em solução em vez de serem adsorvidas à superfície das partículas. Quando o sistema se torna mais concentrado (40% em volume de sólidos), o CMC35 apresenta características de espessamento acentuadas. Estas observações encontram-se relacionadas com os diferentes níveis de afinidades entre as cadeias moleculares ionizadas de CMC e as superfícies dos dois tipos de pigmentos minerais, as quais possuem propriedades diferentes. As partículas de carbonato de cálcio natural exibem normalmente um ponto isoeléctrico aparente próximo de pH=8 e baixas densidades de carga superficial a elevados valores de pH (TARÌ & FERREIRA, 1998), enquanto as partículas de caulinite possuem uma distribuição de carga superficial desigual, com as superfícies basais apresentando elevadas densidades de carga negativa ao longo de todo o domínio de pH e os bordos comportando-se como superfícies de óxidos com um ponto isoeléctrico na região neutra de pH (JARNSTROM & STENIUS, 1990; TARÌ *et al.*, 1999).

4 – Conclusões

Os resultados mostraram o interesse da utilização da técnica de *slip casting* na avaliação tecnológica de pigmentos minerais para diferentes aplicações sempre que a reologia seja tida como uma propriedade crítica. Esta técnica chega a ser mais útil e correta na avaliação do grau de dispersão/delaminação/desaglomeração das partículas minerais que os estudos reológicos.

Os resultados obtidos possuem um impacto industrial relevante, quando se queira alcançar um nível elevado de delaminação das partículas de caulinite, na gama de teores de sólidos baixo a moderado, é aconselhável que se parta de uma suspensão mais concentrada e que se vá adicionando as quantidades necessárias de água para se obter a concentração de sólidos desejada.

A adição de CMC aumenta ou diminui as características de empacotamento e de interligação entre as partículas e os modificadores reológicos, influenciando a reologia. O modelo proposto parece ser adequado na explicação como, por um lado, as cadeias curtas e longas, juntamente com o seu nível de concentração, se interagem com a superfície das partículas, e, por outro lado, por que razão as partículas de caulinite e de carbonato de cálcio natural (calcite) se comportam de modo diferenciado em especial para níveis elevados de concentrações de sólidos.

Referências Bibliográficas

- CONCEIÇÃO, S., OLHERO, S., VELHO, J. & FERREIRA, J.M.F. (2003a) – Influence of shear intensity during slip preparation on rheological characteristics of calcium carbonate suspensions. *Ceramics International*, 29, p. 365-370.
- CONCEIÇÃO, S., VELHO, J. & FERREIRA, J.M.F. (2003b) - Influence of deagglomeration and carboxymethyl cellulose binders on rheological behavior of kaolin suspensions. *Applied Clay Science*, 23, p. 257-264.

- CONCEIÇÃO, S., SANTOS, N. F., VELHO, J. e FERREIRA, J.M.F. (2009) – Relationship between paper coated properties and rheology of the coating color. *O Papel*, 70(11), p. 54-65.
- CONCEIÇÃO, I., VELHO, J. & FERREIRA, J.M.F. (2004) – The influence of carboxymethyl cellulose on rheological behaviour of precipitated calcium carbonate suspensions. *E-Rheo, Journal of the Portuguese Society of Rheology*, vol. 4, p. 29-38.
- DAVIS, R. (1987) - The Colloidal Chemistry of CMC-latex Coating. *Tappi Journal*, May, p. 99-105.
- DRAGE, G. & TAMMS, O. (2000) – Kaolin in Pigment coating and surface sizing. Chap. 5, Ed. Tappi Press, p. 69-92.
- ENGSTROM, G. & RIGDAHL, M. (1989) - Aggregation in coating colors. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1, p. 25-32.
- ENGSTROM, G. & RIGDAHL, M. (1991) - On the transition from linear to non-linear viscoelastic behaviour of CMC/latex coating colors. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 5(2), p. 63-67.
- FADAT, G. (1993) - The influence of associative rheology modifiers on paper coating. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1, p. 191-194.
- FERREIRA, J.M.F. (1992) - A Interface Carboneto de Silício-Solução Aquosa e o Enchimento por Barbotina, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro (1992).
- FERREIRA, J.M.F. (1998) – Role of the clogging effect in the slip casting process. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, p. 1161-1169.
- GARIN, G., RABOT, Y. & POUYET, J. (1994) – Concentrated suspensions: Coating color viscosity at high shear rate., In *Progress and Trends in Rheology IV*, Ed. C. Gallegos. Steinkopff Verlagm, darmstad, Proc. 4th European Rheology Conference, Sevilla, Spain, p. 642-644.
- JÄRNSTRÖM, L. & STENIUS, P. (1990) - Adsorption of Polyacrylate and Carboxy Methyl Cellulose on Kaolinite: Salt Effects and Competitive Adsorption. *Colloids and Surfaces*, 50, p. 47-73.
- MURRAY, H. (2000) – Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17, p. 207-221.
- OLHERO, S. & FERREIRA, J.M.F. (2002) – Particle segregation phenomena occurring during slip casting process. *Ceramics International*, 28(4), p. 377-386.
- PAGE, A., CARREAU, P., MOAN, M. & HEUZEY, M.-C. (2002) - Rheological Behavior of Coating Colors: Influence of Thickener. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80, December, p. 1181-1188.
- SANDAS, S. e SALMINEM, P. (1991) - Pigment-cobinder interactions and their impact on coating rheology, dewatering, and performance. *Tappi Journal*, 74(12), p. 179-187.
- SAWYER, C. & REED, J. (2001) - Adsorption of Hydroxypropyl Methyl Cellulose in an aqueous system containing multicomponent oxide particles. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84(6), p. 1241-1249.
- SIGMUND, W., BELL N. & BERGSTRÖM, L. (2000) - Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, p. 1557-1574.
- TARÌ, G. e FERREIRA, J.M.F. (1998) - Colloidal Processing of Calcium Carbonate. *Ceramics International*, 24, p. 527-532.
- TARÌ, G., BOBOS, J., GOMES, C. & FERREIRA, J.M.F. (1999) – Modification of the surface charge properties along kaolinite to halloysite-7Å. *J. Colloid Interface Sci.*, 210, p. 360-366.
- VELHO, J. (2006) – Mineralogia industrial: Princípios e Aplicações. Edições Lidel, Lisboa.
- WILLIS, M., BEHL, B. & YOUNG, R. (1999) – Chemical process for fractionating mineral particles based on particle size. Patent n° US 598833. United States Patent.
- YOUNG, T. S. & FU E. (1991) - Associative behaviour of cellulosic thickeners and its implications on coating structure and rheology. *Tappi Journal*, April, p. 197-207.