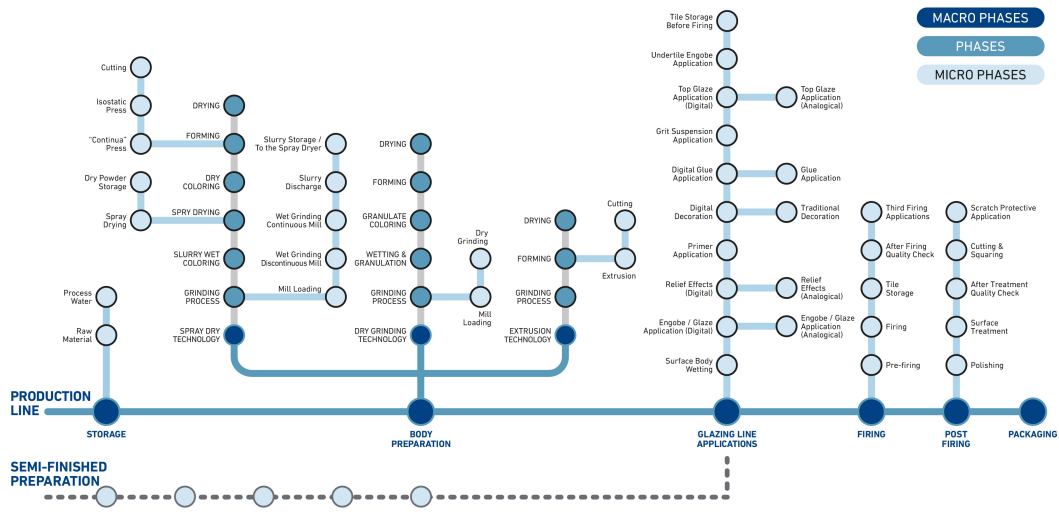




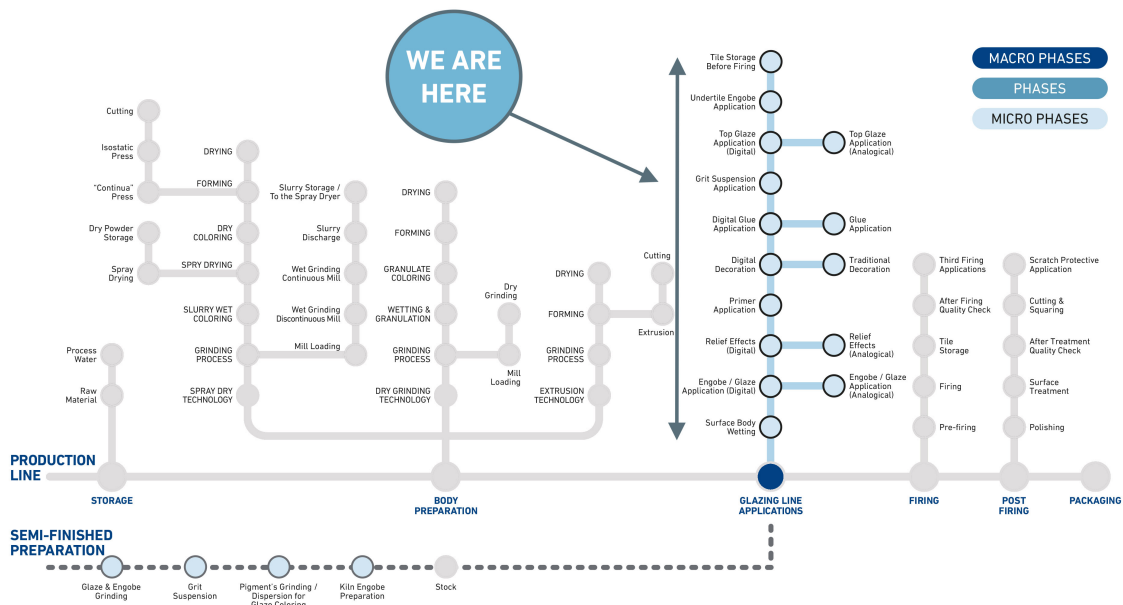
ZSCHIMMER & SCHWARZ CERAMCO

APPARENTLY INVISIBLE YET CONSTANTLY PRESENT At every stage of the ceramic production process

A journey through problems & solutions



#49 AGENTI SOSPENSIVANTI: NATURA, FUNZIONE E PRINCIPI CHIMICO-FISICI





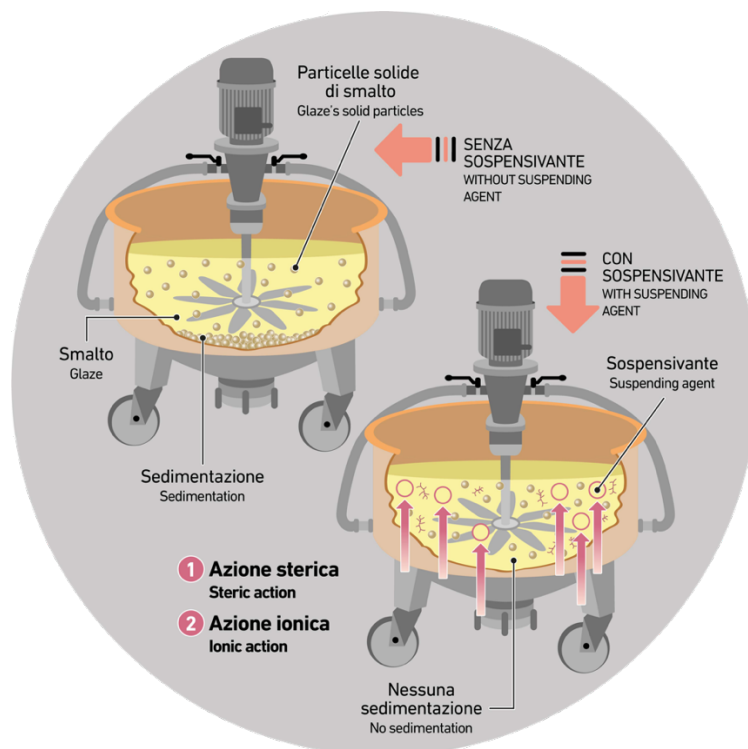
Indice

| | |
|--|----|
| 1. Premessa: identikit..... | 02 |
| 2. Azione sospensivante: leve d'azione | |
| a. Viscosità e comportamento reologico..... | 03 |
| b. Repulsione elettrostatica..... | 05 |
| c. Concentrazione: rapporto liquido / solido..... | 06 |
| 3. Azione sospensivante e tipologie di sospensione | |
| a. Barbottine..... | 07 |
| b. Sospensioni di smalto..... | 08 |
| c. Sospensioni di graniglia..... | 09 |

1. Premessa: identikit

Gli agenti sospensivanti appartengono ad una macro categoria di additivi il cui principale compito è di conferire alle sospensioni ceramiche, siano esse barbotine, smaltobbi, smalti o graniglie, una buona stabilità interna andando a contrastare eventuali fenomeni di sedimentazione.

Disponibili sia in forma liquida che in forma solida, questi prodotti agiscono all'interno della sospensione assicurandone, per così dire, il giusto equilibrio.



Possono essere di diversa natura e la loro azione può sfruttare principi chimici e fisici differenti, talvolta distanti tra loro. La categoria è di fatto formata da un insieme trasversale di prodotti, in quanto il potere sospensivante può essere promosso da diverse tipologie di additivi che pur svolgendo



ZSCHIMMER & SCHWARZ CERAMCO

3 | 9

funzioni primarie differenti sono al contempo in grado di stabilizzare la componente solida interna al sistema.

A ciò si aggiunga che le diverse sospensioni ceramiche sono con tutta evidenza contraddistinte da valori e da caratteristiche differenti (a titolo di esempio e per citarne alcune: la tipologia e la quantità di solido, la dimensione del particolato etc.) e pertanto i sospensivanti e, più in generale, gli additivi da utilizzare per ogni singolo caso dovranno necessariamente essere formulati tenendo in considerazione tali differenze.

Alle variabili sopra citate (che sono solo alcune tra le più importanti) è necessario aggiungere la tecnologia applicativa che si è scelto di utilizzare nel processo produttivo. Ciò significa che la lista delle proprietà di questi additivi è piuttosto consistente e difficilmente riassumibile in una semplice tabella. Tuttavia è in ogni caso possibile focalizzarsi su alcuni aspetti specifici utili a circoscrivere il campo.

Il "nemico primario" contro cui combattere rimane, in ogni caso, la forza gravitazionale che agisce sulla componente solida della sospensione trascinandola inesorabilmente verso il fondo e rendendo pertanto la miscela non correttamente processabile con conseguenze che si riverberano sul risultato finale e dunque sul prodotto finito.

2. Azione sospensivante: leve d'azione

Esistono diverse modalità per ottenere il risultato ma in termini generali tre sono le principali leve su cui agire per ottenere una buona sospensione delle particelle interne al sistema.

a) VISCOSITÀ E COMPORTAMENTO REOLOGICO

La prima consiste nell'utilizzare alcune tipologie di materiali polimerici, caratterizzati da proprietà fisiche e chimiche che agiscono sia sulla viscosità che sulle caratteristiche reologiche della sospensione limitando la precipitazione e conseguente sedimentazione del particolato di cui questa è composta.

Cosa succede a livello microscopico?

Anche in questo caso l'effetto varia in base alla tipologia di prodotto impiegato.

Esiste in commercio una categoria di prodotti definita in modo generico come **modificatori reologici** che comprende una vasta gamma di materiali, sia di origine naturale che sintetica. Nel caso specifico, questi prodotti sono generalmente caratterizzati da una struttura molecolare complessa, spesso ramificata e tridimensionale, oltre che dalla presenza di gruppi funzionali molto polari.

Alcuni di questi prodotti quando vengono solubilizzati in acqua distendono le loro strutture e si rigonfiano. Grazie alla presenza dei loro gruppi funzionali, questi prodotti-polimeri sono in grado di instaurare interazioni tra le varie macromolecole che li compongono generando una sorta di microstruttura tridimensionale all'interno del fluido.

Tale struttura però non ha caratteristiche stabili ma al contrario può essere facilmente distrutta applicando energia meccanica (agitazione) e ponendo la sospensione in movimento.



ZSCHIMMER & SCHWARZ CERAMCO

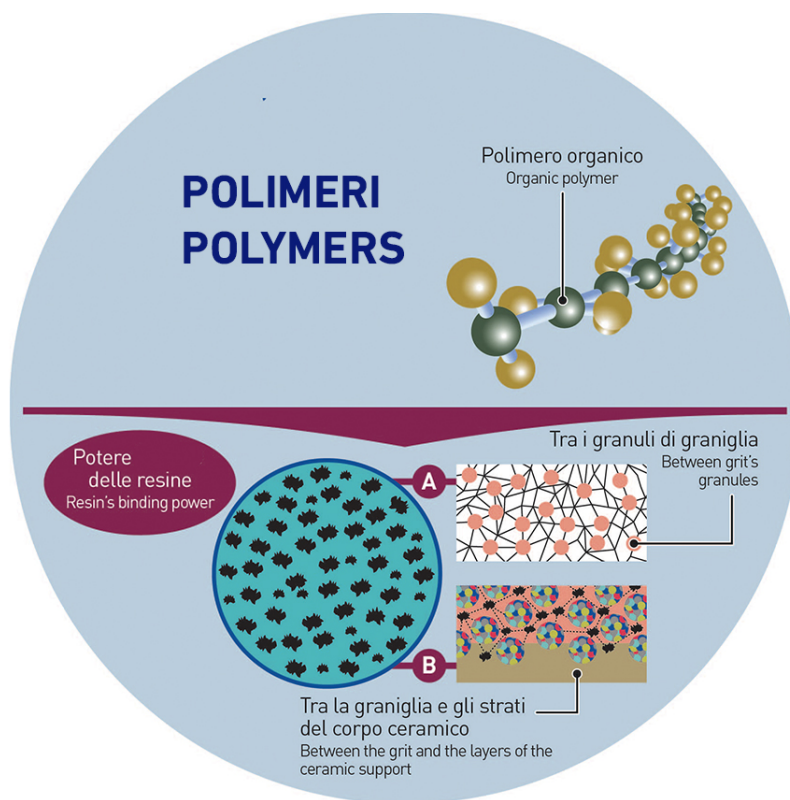
4 | 9

Quando la forza viene rimossa ed il sistema ritorna in quiete, la struttura viene nuovamente ricostituirsi. (Dal punto di vista reologico, questo comportamento è definito come tissotropico).

In sostanza, l'azione del polimero quando la sospensione è in stato di quiete produce un aumento della viscosità che risulta essere del tutto funzionale: quanto più il mezzo in cui la particella si trova immersa è viscoso, tanto maggiore sarà la resistenza al moto che la particella subisce nel suo tragitto verso il fondo. Questo si traduce in un importante rallentamento dell'azione sedimentante che, in termini assoluti, non viene in ogni caso a mancare in virtù della forza di gravità a cui tutti siamo sottoposti.

Esistono altre tipologie di polimeri, ad esempio, che agiscono e aumentano la viscosità del sistema senza promuovere la formazione di una pseudo struttura tridimensionale. Si tratta in questo caso di prodotti/additivi che già di per sé posseggono un comportamento reologico newtoniano e viscosità molto elevate che, una volta addizionati alla sospensione, ne aumentano inevitabilmente i valori di viscosità.

Come già affermato, tanto maggiore è il valore di viscosità, tanto sarà maggiore la resistenza che il fluido oppone al moto e questo vale anche per le particelle di solido in esso disperse: tanto è maggiore la viscosità del fluido, tanto più sarà difficile per le particelle migrare, muovendosi nel fluido verso il fondo del recipiente in cui la sospensione è contenuta





ZSCHIMMER & SCHWARZ CERAMCO

5 | 9

FOCUS: POLIMERI

Un polimero è una **macromolecola**, ovvero una molecola di grandi dimensioni formata dall'unione ripetuta di unità più piccole chiamate **monomeri**. Questi monomeri si collegano tra loro mediante **legami covalenti**, dando origine a lunghe catene o a reti tridimensionali. La caratteristica distintiva dei polimeri è proprio questa struttura a catena, che conferisce loro proprietà fisiche e chimiche molto diverse rispetto alle molecole più piccole da cui derivano. Le proprietà dei polimeri possono essere regolate modificando la struttura della catena, la natura dei monomeri o le condizioni del processo di polimerizzazione. Alcuni aspetti fondamentali che influenzano il comportamento dei polimeri includono:

- 1. Peso molecolare**, che incide su viscosità, resistenza meccanica e temperatura di fusione.
- 2. Grado di polimerizzazione**, che rappresenta il numero di monomeri nella catena polimerica e ne determina la lunghezza complessiva.
- 3. Ramificazione**, ovvero la presenza di catene laterali, che modifica le proprietà meccaniche e termiche del materiale.

Sebbene il termine polimero evochi spesso materiali come il **polietilene** usato negli imballaggi o la **gomma** degli pneumatici, esistono anche polimeri **idrosolubili** di grande interesse tecnologico. Questi polimeri trovano applicazione in campi come il trattamento delle acque, la biomedicina, la cosmetica e la detergenza e in ultimo anche nella ceramica.

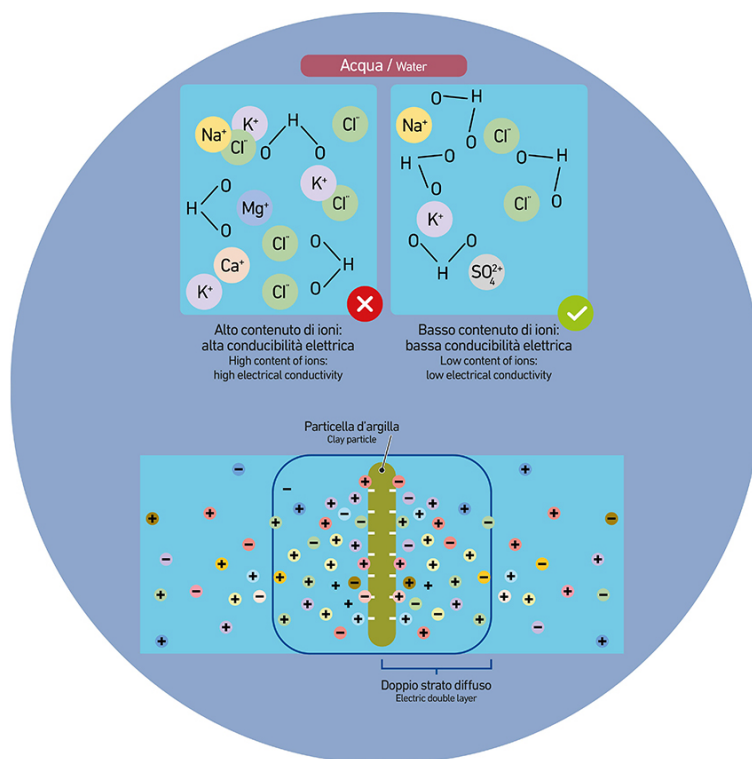
b) REPULSIONE ELETTROSTATICA

Un metodo efficace per stabilizzare una sospensione consiste nell'utilizzo di additivi in grado di modulare la repulsione elettrostatica tra le particelle agendo sul doppio strato elettrico. Questi additivi, in genere elettroliti, incrementano la concentrazione di ioni nel sistema, influenzando le caratteristiche del doppio strato e contribuendo a stabilizzare la sospensione entro specifiche condizioni.

Il **doppio strato elettrico** è una struttura che si forma all'interfaccia tra una fase solida e un fluido, caratterizzata da una distribuzione non uniforme di cariche elettriche. Esso si compone di due regioni principali: uno strato interno, dove gli ioni adsorbiti sono legati alla superficie solida, e uno strato diffuso, costituito da ioni liberi che si distribuiscono nel fluido sotto l'influenza di forze elettriche e termiche.

La stabilizzazione delle sospensioni è dovuta alla repulsione elettrostatica che si genera tra le particelle, la quale impedisce il loro avvicinamento e la conseguente aggregazione. Il doppio strato elettrico, regolando questa repulsione attraverso lo spessore e la densità della distribuzione di cariche, gioca un ruolo cruciale nel mantenere le particelle disperse e prevenire la formazione di agglomerati.

La presenza di ioni multivalenti, come calcio e magnesio, può comprimere il doppio strato elettrico, riducendone lo spessore. Ciò comporta una diminuzione della forza repulsiva tra le particelle, favorendo fenomeni di aggregazione. Quando le particelle si avvicinano e formano agglomerati, il sistema può subire un aumento della viscosità o diventare instabile.



L'aggiunta di elettroliti, come i sali, modifica l'equilibrio tra le forze repulsive e attrattive tra le particelle. A basse concentrazioni di elettroliti, la compressione del doppio strato può migliorare la stabilità aggregativa, facilitando un equilibrio tra le forze presenti. Tuttavia, un'eccessiva concentrazione di elettroliti può favorire la flocculazione o la precipitazione delle particelle, portando alla destabilizzazione della sospensione.

c) CONCENTRAZIONE: RAPPORTO LIQUIDO / SOLIDO

Una terza strada per conseguire un buon effetto stabilizzante, e dunque sospensivante, consiste nell'intervenire sul rapporto liquido/solido interno al sistema.

Cosa significa?

In termini estremamente semplificati:

quanto più le particelle di solido sono distanti tra loro, tanto più sono libere di muoversi e dunque anche di sedimentare. Ipotizziamo ora di ridurre il quantitativo di acqua: tale azione produce un inevitabile avvicinamento delle particelle.

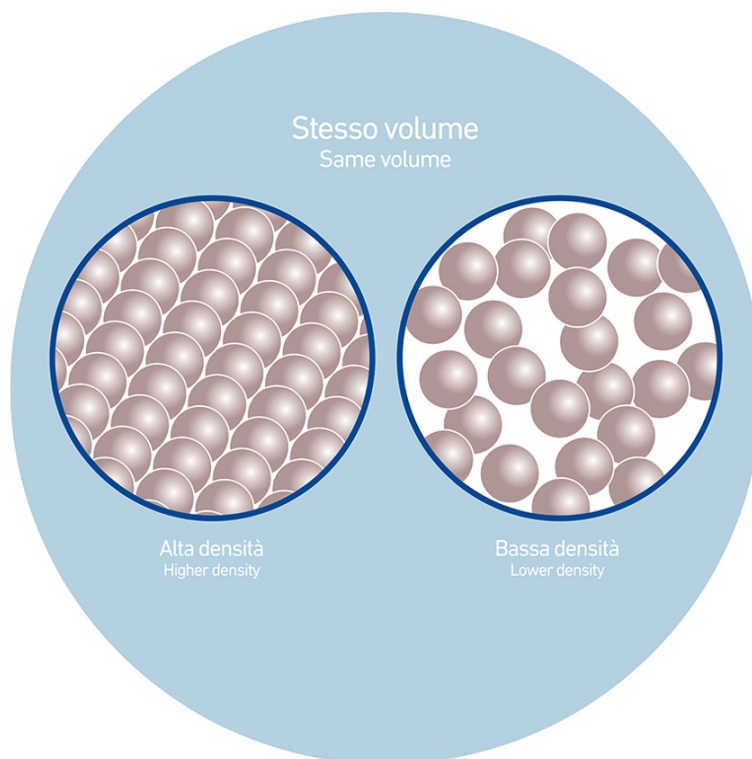
Tale riduzione di "spazio" tra una particella e l'altra produce come diretta conseguenza una maggiore difficoltà di movimento dovuto all'aumento dell'attrito che viene prodotto dal liquido che si muove negli interstizi più ridotti che si trovano tra una particella e l'altra.

In sostanza, una sospensione maggiormente concentrata è contraddistinta da una maggiore interazione tra la componente liquida e quella solida e, a parità di tutti gli altri parametri, risulta essere per questo meno soggetta a sedimentazione.



ZSCHIMMER & SCHWARZ
CERAMCO

7 | 9



Con tutta evidenza occorre sempre trovare il giusto bilanciamento: il rischio che si corre è di ottenere un sistema talmente costretto (e dunque talmente viscoso) da diventare inapplicabile per mezzo delle strumentazioni in dotazione presso i produttori ceramici.

In questi casi estremi, può essere utile ipotizzare la presenza aggiuntiva di un additivo fluidificante che, pur in presenza di un basso quantitativo d'acqua e dunque di una buona azione stabilizzante, contribuisce a rendere il sistema processabile.

3. Azione sospensivante e tipologie di sospensione

In base alla tipologia di sospensione a cui vengono addizionati, occorre fare una scelta sulla tipologia di azione (tra quelle sopra menzionate) che si desidera mettere in campo, sempre considerando che si tratta di un equilibrio che in diversi casi può essere raggiunto anche per mezzo di azioni congiunte.

a) BARBOTTINE

Nei casi in cui l'azione sospensivante debba essere conseguita all'interno di una barbottina, la strada migliore da percorrere dovrebbe, in linea generale, sfruttare la leva della concentrazione e dunque il tema del rapporto liquido/solido. Di fatto, più che di un buon sospensivante in questi casi occorre un buon sistema di fluidificazione.

Di certo è bene escludere l'uso di un materiale viscoso per sospendere la parte solida del sistema in virtù del fatto che, come è noto, uno dei principali obiettivi dei produttori ceramici è la massima riduzione del contenuto d'acqua all'interno delle barbottine per ridurre i tempi di evaporazione e conseguentemente i costi energetici. Sarà dunque utile in questi casi concentrare il più possibile il



ZSCHIMMER & SCHWARZ CERAMCO

8 | 9

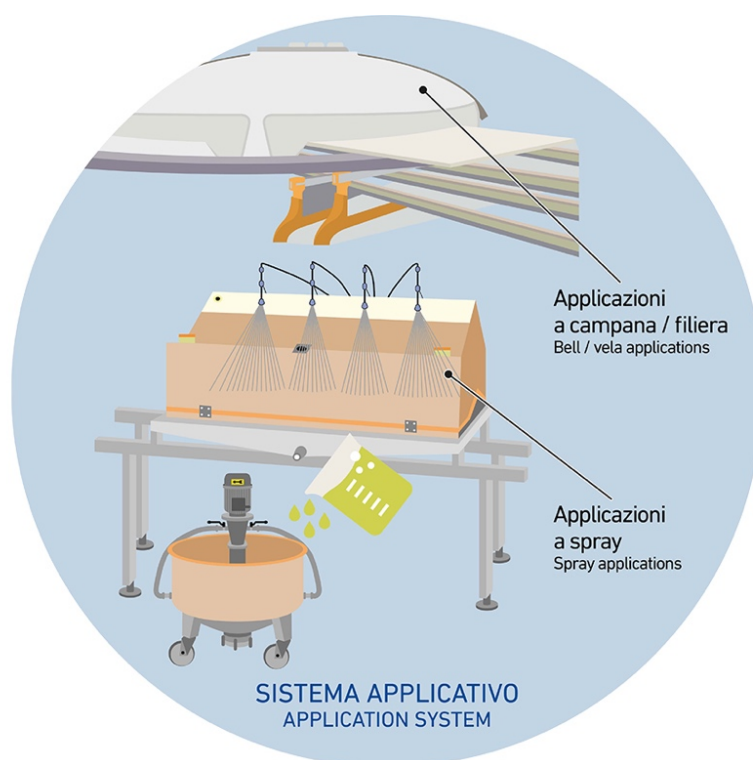
sistema, ottenendo contestualmente due risultati: una sospensione più concentrata con poca acqua da eliminare nella successiva fase di atomizzazione, ed una bassa sedimentazione della barbotina.

b) SOSPENSIONI DI SMALTO

Nel caso degli smalti, la scelta da seguire (in questo caso, del giusto additivo) spesso dipende dalla macchina applicatrice che si intende utilizzare: spray, vela, campana, valvole, etc.

L'applicazione di smalto, come abbiamo visto, può inoltre avvenire in diversi punti della linea produttiva: direttamente sul supporto, dopo l'engobbio, o anche nella fase terminale della linea di smalteria, dopo la graniglia (come salatura finale).

A seconda del punto e del modo in cui la sospensione viene utilizzata lungo la linea di processo, sarà necessario ottimizzarla aggiungendo specifici tipi di additivi. Questo permette di ottenere le proprietà reologiche più adeguate così da garantire le migliori prestazioni in relazione al tipo di applicazione selezionato.



APPLICAZIONE A CAMPANA

La sospensione di smalto deve essere molto concentrata e dunque contraddistinta da alte densità che sono conseguibili per mezzo di un corretto equilibrio liquido/solido in grado di mantenere il sistema coeso (necessario per questo tipo di applicazione) e al contempo di conferire al sistema il giusto potere sospensivante all'interno dei mastelli lungo la linea di smalteria.

Questo tipo di applicazione necessita inoltre di rapidi tempi di asciugamento, quindi la strategia dell'ottimizzazione del contenuto d'acqua è dunque preferibile all'uso di un vero e proprio additivo sospensivante, essendo in questi casi più indicata e importante la presenza di fluidificanti e leganti che vadano a regolare l'applicazione.



ZSCHIMMER & SCHWARZ CERAMCO

9 | 9

Di norma, ai fini di una buona sospensione delle particelle solide, è sempre importante trovare il giusto bilanciamento tra fluidificanti e colle.

APPLICAZIONE AD AIRLESS

L'applicazione ad airless richiede l'uso di sistemi molto più diluiti rispetto a al caso precedente e il grado di diluizione e l'eventuale tipologia di sospensivante da utilizzare dipende anche dalla posizione che occupa la macchina applicatrice lungo la linea di smalteria. Perché?

L'applicazione di uno smalto destinato ad una salatura finale richiede una sospensione estremamente diluita e con una bassa concentrazione di solido. Al contrario, un'applicazione di smaltobbio dopo essiccatoio, a monte della linea di smalteria, il contenuto di solido deve essere decisamente superiore. In questo secondo caso, per quanto il sistema ad airless consenta di processare lo smalto anche in assenza di sospensivanti, la loro presenza potrebbe in diversi casi agevolare il processo applicativo.

APPLICAZIONE A VALVOLE

L'applicazione di smalti per mezzo di sistemi a valvole richiede un'attenta valutazione sul piano dell'azione da percorrere facendo molta attenzione ad evitare fenomeni di sedimentazioni all'interno del circuito della macchina che potrebbe compromettere il ciclo produttivo.

Come regola generale è in ogni caso bene non abusare di additivi sospensivanti essendo di solito abbastanza definito il range dei parametri reologici necessari ad un giusto bilanciamento tra stabilità della sospensione e buona resa in applicazione. Cosa significa?

Senza entrare in eccessivi tecnicismi, è possibile affermare che un sistema perfettamente in sospensione potrebbe comunque dare luogo ad una stesura non adeguata. Viceversa, una sospensione che manifesta fenomeni di sedimentazione che possono interferire sull'efficienza del circuito idraulico della macchina potrebbe essere applicata e perfettamente livellata sul supporto ma senza garantire continuità produttiva.

Per quanto riguarda questa tecnologia applicativa, l'ottimizzazione del comportamento reologico della sospensione risulta cruciale al fine di ottenere un semilavorato dalle performance ottimali sia dal punto di vista della sedimentazione in vasca, che dal punto di vista delle performance a macchina e in applicazione. Data la natura dell'applicazione, la stabilizzazione della sospensione mediante l'uso di modificatori reologici deve essere adeguatamente ottimizzata.

c) SOSPENSIONI DI GRANIGLIA

Nel caso delle sospensioni di graniglia la principale leva su cui fare affidamento sono i modificatori reologici e dunque l'uso di specifici additivi. In questo caso fondamentali.

La ragione è piuttosto semplice: il particolato delle sospensioni di graniglia, rispetto alle altre sospensioni, è decisamente più grande e quindi la tendenza alla sedimentazione è molto più rapida e immediata. L'azione dell'additivo in questo caso deve essere piuttosto energica dovendo mantenere in sospensione particelle di dimensioni così importanti.