

Estudo de fundentes alternativos para uso em formulações de porcelanato

(Study of the use of alternative fluxing agents for feldspar in porcelainized stoneware tile compositions)

J. A. Baucia Jr.¹, L. Koshimizu¹, C. Gibertoni², M. R. Morelli¹

¹Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar, Via Washington Luiz km 235, S. Carlos, SP 13565-905

²Centro Cerâmico do Brasil, R. Nossa Senhora do Carmo 82, Santa Gertrudes, SP 13510-000
ze-em01@hotmail.com

Resumo

O porcelanato tem se destacado no mercado atual de revestimentos cerâmicos, pois apresenta excelentes características técnicas e estéticas. Neste trabalho foram selecionadas matérias-primas cerâmicas tradicionais e adotada uma formulação padrão convencionalmente reportada na literatura, visando à substituição da fase fundente (feldspato) da composição por dois tipos de matérias-primas formadoras de fase líquida em alta temperatura. O objetivo foi avaliar essas matérias-primas como alternativas técnicas e de menor custo, uma vez que, em uma massa de porcelanato, a quantidade de fundente é muito grande, e representa aproximadamente 50% do total das matérias-primas utilizadas. A nefelina sienito foi a matéria-prima natural substituída escolhida por pertencer à família dos feldspatóides e que possui características físico-químicas semelhantes ao feldspato, portanto, uma elevada fundência. O segundo fundente foi um material sintético, denominado fluxo, com características físico-químicas bem diferentes e uma fundência ainda maior. A substituição ao feldspato ocorreu de maneira total e/ou parcial, por meio de combinações entre os fundentes alternativos. As massas foram processadas a partir da mistura de pós, moagem a úmido, secagem, desaglomeração, compactação e queima. Além das curvas de gresificação, técnicas como sedimentometria, dilatometria, medidas de porosidade aparente, ensaio de resistência mecânica à flexão a três pontos, microscopia eletrônica e difratometria de raios X foram utilizadas para a caracterização dos materiais após queima em diversas temperaturas. Os principais resultados mostraram que, a princípio, é possível a combinação das matérias-primas nefelina e fluxo como material alternativo ao feldspato, pois elas proporcionam a gresificação em temperaturas mais baixas. Composições com ambos fundentes apresentaram baixos valores de absorção de água (< 0,1%) e elevada resistência mecânica (45 MPa) quando comparadas a padrão, apesar de maior deformação pirolástica. A presença da nefelina não altera qualitativamente a formação de fases e o fluxo gera novas fases cristalinas.

Palavras-chave: porcelanato, matérias-primas, fundentes cerâmicos.

Abstract

The porcelainized stoneware has been outstanding in the current market of ceramic tiles because it offers excellent technical and esthetic features. In this research, traditional ceramic raw materials were selected and a standard formulation reported in the literature was adopted, aiming to replace the vitreous phase former (feldspar) from the composition by two fluxing agents at high temperature. The objective was to evaluate these materials as a technical alternative at lower cost since, in the porcelain, the amount of flux former is very large, and represents approximately 50% of all raw materials used. The nepheline syenite was the natural raw material selected to replace the feldspar due to the fact that it belongs to the family of feldspathoids, and has similar physicochemical characteristics, and therefore a high fluxing efficiency. The second vitreous phase former was a synthetic material, named flux agent, with physical and chemical characteristics very different from those of the feldspar and even greater fluxing efficiency. The replacement of feldspar occurred in a complete and/or in part, through combinations of the alternative fluxes. The masses were processed from mixing of powders, wet milling, drying, desagglomeration, compaction and firing. In addition to the curves of vitrification, techniques, as sedimentometry, dilatometry, apparent porosity measurements, flexure strength test, electron microscopy and X-ray diffraction were used to characterize the material sintered at different temperatures. The most important results show that it is possible to combine nepheline and synthetic flux as an alternative material other than feldspar, because they promote vitrification at lower temperatures. Compositions with both fluxes showed low values of water absorption (< 0.1%) and high mechanical strength (45 MPa) when compared to the standard, despite of the higher pyroplastic deformation. The presence of nepheline does not change qualitatively the formation of phases and the synthetic flux generates new crystalline phases.

Keywords: stoneware tile, raw materials, ceramic flux former.

INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento mundial dos materiais cerâmicos nas últimas décadas fez com que o conhecimento científico e tecnológico se tornasse cada vez mais necessário na área. A competitividade entre os fabricantes cerâmicos

exige que estes busquem minimizar seus custos de produção, sem que prejudiquem seus padrões de qualidade e atendam normas propostas pelos órgãos nacionais e internacionais de controle de qualidade [1].

Atualmente, devido a uma significativa evolução tecnológica no setor de revestimentos cerâmicos como, por

exemplo, o desenvolvimento e implementação de novos equipamentos, o setor apresenta um grande crescimento, chegando a uma produção de aproximadamente 6,3 bilhões de m²/ano.

No Brasil, o setor de revestimento cerâmico é constituído por 94 empresas com 117 plantas industriais instaladas com uma produção de 713,4 milhões de metros quadrados, para uma capacidade instalada de 781 milhões de metros quadrados, com a estimativa de se atingir, no ano de 2009, cerca de 785 milhões de m² [2].

Porcelanato

Dentro do grupo de cerâmicas para revestimento encontra-se o porcelanato, conhecido também como grês porcelanato, ou ainda chamado de granito cerâmico, ou grês fino porcelanato [3]. Esta nomenclatura se deve ao fato de que grês porcelanato é derivado de “gres”, que denomina materiais cerâmicos com estrutura compacta, caracterizados por uma fase cristalina imersa em uma matriz vítrea predominante, e “porcellanato”, termo que se refere às características técnicas deste produto similares à da porcelana [4]. Os corpos de grês porcelanato são comumente constituídos de aproximadamente 55-65% de uma matriz vítrea, 20-25% de quartzo e 12-16% de mullita [5]. No entanto, atualmente, a partir da norma NBR 15463, Norma Brasileira de Porcelanato, todas as denominações foram simplificadas e adotadas simplesmente pela palavra porcelanato [4]. O porcelanato é a tendência atual em produto cerâmico para revestimento que apresenta características técnicas e estéticas distintas das demais cerâmicas esmaltadas tradicionais [6]. No início de sua fabricação, o porcelanato era produzido a 1200 °C em longos períodos que variavam de 40 a 50 h sendo, portanto, um processo extremamente lento. Entre 1970 e 1980, com o contínuo desenvolvimento da tecnologia, conseguiu-

se diminuir os ciclos de queima a valores muito menores por meio da alteração da formulação deste produto, sendo possível chegar, dependendo do formato, a valores de 35 a 90 min. Esse novo ciclo de queima tornou-se próximo aos encontrados em revestimentos cerâmicos tradicionais, que apresentam temperatura de queima variando de 1180 °C a 1250 °C [7]. Com a substituição dos antigos fornos a túnel por modernos fornos a rolo e a utilização de prensas cada vez mais potentes (prensas hidráulicas), peças dos mais variados tipos e tamanhos puderam ser fabricadas e, desde então, o porcelanato se apresenta como um produto altamente competitivo e versátil, podendo atingir vários setores e diferentes aplicações, atendendo tanto as características estéticas, como as características técnicas [8]. Com a finalidade de elevar a qualidade dos produtos disponíveis no mercado, o Brasil, no ano de 2007, foi pioneiro na implementação de uma norma específica para o porcelanato, a NBR 15463 [9], tornando mais exigente as características necessárias para a utilização do termo porcelanato. Devido a suas características o porcelanato é motivo de atenção tanto de fabricantes nacionais e internacionais como também da comunidade científica, que procuram otimizar suas propriedades a fim de que, mesmo sendo constituído por matérias-primas essencialmente naturais, possa apresentar um desempenho comparável ao das cerâmicas técnicas, cujas tecnologias empregadas na fabricação são bem mais sofisticadas [10].

Matérias-primas

Na fabricação de revestimentos cerâmicos em geral, bem como para a fabricação de porcelanato, não existe uma única matéria-prima natural que venha a apresentar todas as características necessárias para que ocorra uma boa formulação: uma boa fundência, uma boa estabilidade dimensional, entre outras características. Portanto, se faz

Tabela I - Composições típicas e análises químicas de massas cerâmicas para porcelanato [4].

[Table I - Typical compositions and chemical analysis of ceramic bodies for porcelainized stoneware tile [4].]

Composições	1	2	3	4	5	6
Argila	38	41	45	35	30	35
Feldspato	40	16	35	45	50	38
Caulim	12	8	-	-	-	15
Areia	10	35	20	20	20	12
Feldspática						
SiO ₂	68,8	70,6	69,4	70,2	70,5	67,8
Al ₂ O ₃	19,9	18,6	19,0	18,3	17,1	20,4
K ₂ O + Na ₂ O	5,6	4,9	6,1	5,7	5,3	4,0
Fe ₂ O ₃	0,6	0,5	0,7	0,5	0,6	0,4
CaO + MgO	0,5	0,5	0,6	0,7	1,2	0,5
P.F.	3,8	3,6	3,3	3,5	3,8	3,7

necessária a utilização de uma mistura de matérias-primas para se obter as características desejadas de uma massa a verde [11]. Para a fabricação do porcelanato, a mistura de matérias-primas utilizadas caracteriza-se por serem compostas por uma porcentagem variável de 30-50% em peso de caulim e/ou argilas e uma proporção similar à anterior de feldspato sódico/potássico. São utilizados ainda, para a preparação da massa, outros tipos de matérias-primas, em uma escala menor, tais como a areia (fonte de quartzo), argila bentonítica, talco, entre outros, para se conseguir atingir determinadas propriedades do produto, ou facilitar a etapa de processamento. Ainda, estas matérias-primas que formam o sistema devem apresentar baixo teor de óxido de ferro (que afeta a coloração), já que a eficácia dos pigmentos adicionados à composição depende diretamente da brancura da peça [12]. As matérias-primas comumente utilizadas para a fabricação do porcelanato, e os óxidos que estas irão fornecer ao sistema para posterior formação das fases são fornecidas na Tabela I.

A baixa porosidade e, conseqüentemente, elevada resistência mecânica conferida aos produtos finais, fazem com que o feldspato esteja presente em grandes quantidades na massa de porcelanato tendo, portanto, um papel fundamental. Eles podem ser definidos como silico-aluminatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos e, do ponto de vista químico, podem ser de quatro tipos [11]: feldspato potássico, ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), também conhecido como ortoclásio; feldspato sódico, ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), albita; feldspato cálcico, ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), anortita; feldspato bário, ($BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), anortita. Os dois últimos apresentam-se em um número menor de ocorrências, sendo então os dois primeiros utilizados mais freqüentemente.

A adição de feldspato na massa de porcelanato desempenha um papel de fundente que proporciona as primeiras fases líquidas durante a queima, sendo responsáveis pelo processo inicial de densificação, que contribui para a redução da porosidade. A fusibilidade e a formação de eutéticos com outros elementos presentes possibilitam atingir a gresificação mesmo a temperaturas relativamente baixas, que são características dos minerais feldspáticos [4].

Junto aos feldspatos, há outra categoria de matérias-primas fundentes, pertencente ao grupo dos feldspatóides, como por exemplo, a nefelina, que é muito utilizada na fabricação de vidros e em alguns setores cerâmicos, por ser uma fonte de álcalis, que diminui a fusibilidade da composição, melhora a capacidade fluxante e favorece o processo de vitrificação em temperaturas mais baixas. Vários materiais alternativos ao feldspato vêm sendo estudados por grupo de pesquisas e avaliados industrialmente, tais como o fonolito, filitos, talco e mais recentemente matérias-primas sintéticas como fritas e materiais reciclados como pó de vidro e de granito [13-15]. No entanto, apesar dos diferentes tipos de álcalis presentes em cada um desses fundentes, a composição química total da matéria-prima substituinte influencia a microestrutura final do produto, indicando utilizações específicas para cada caso. Assim, a reformulação da massa baseada apenas na composição química da relação

álcalis do feldspato para álcalis do fundente, ainda requer estudos para garantir produtos com as mesmas propriedades finais de uma composição tradicional de porcelanato.

A nefelina sienito é uma rocha ígnea alcalina, sem presença de quartzo e com predominância de feldspatos (microclínico e albita), feldspatóides (nefelina sodálica), dolomita, monazita e minerais portadores de ferro (óxidos e/ou sulfetos), possuindo coloração que varia de tons mais brancos amarelados até os incolores; sua dureza na escala Mohs é 6 e seu peso específico é $2,6 \text{ g/cm}^3$. Estas propriedades são próximas às propriedades do feldspato, fazendo com que a nefelina sienito apresente um grande potencial para utilização em massas para fabricação de porcelanato [15]. A nefelina é bastante usada na fabricação de praticamente todos os esmaltes cerâmicos, particularmente por causa da sua capacidade de atuar em ambos os ciclos, o de queima rápida e o convencional. Pode-se destacar que a vantagem da nefelina ante o feldspato consiste na sua ação fundente muito superior, além de produzir um fundido de menor viscosidade. Este fato está ligado a maior quantidade de óxidos fundentes (K_2O+Na_2O), em torno de 14%, enquanto esta proporção é cerca de 12% no feldspato; sendo assim é necessária uma temperatura menor para sinterizar a peça [5].

Se, por um lado, quando se utiliza a nefelina o produto apresenta um alto grau de densificação e aumento na resistência mecânica, por outro, o alto teor de óxido de ferro ($> 2\%$) normalmente presente nesta matéria-prima, dificulta sua utilização em cerâmicas que exijam um alto teor de brancura, a não ser que ela seja desmagnetizada. Paralelamente, vários estudos estão sendo realizados na tentativa de utilização de matérias-primas sintéticas, visando a maior reprodutibilidade das características químicas dos fundentes cerâmicos. Neste presente trabalho, esse tipo de material também será utilizado. Um material sintético, obtido pela fusão, em laboratório, de óxidos, o qual foi denominado fluxo sintético e que proporciona sinterização por fluxo viscoso será aplicado como um fundente alternativo ao feldspato em composições de porcelanato. Neste âmbito, este trabalho busca avaliar a presença de fundentes alternativos substitutos ao feldspato, cujas composições químicas, diferem principalmente nos tipos e teores de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos, nas características de massas para fabricação de porcelanato. Assim, o objetivo principal foi estudar composições com dois diferentes fundentes, o feldspatóide nefelina e o fluxo sintético, comparativamente a uma composição tradicional de porcelanato com feldspato. Para isto, foram analisadas as características cerâmicas após queima de composições com substituição total do feldspato, bem como de combinações entre eles: feldspato/nefelina, feldspato/fluxo, nefelina/fluxo.

MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas que foram utilizadas para a realização deste trabalho são materiais comerciais que apresentam análise química definida para que as composições possam ser preparadas com maior reprodutibilidade. As mais

Tabela II - Análises químicas das matérias-primas (% em peso) utilizadas nas composições de porcelanato.
 [Table II - Chemical analysis of raw materials (wt.%) used in the compositions of porcelainized stoneware tile.]

Matéria-prima	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MgO	PF
Feldspato	65,17	19,09	0,03	0,10	2,85	11,63	0,01	0,02	0,68
Nefelina	63,20	19,60	0,23	0,38	6,90	8,30	0,14	0,01	-
Fluxo	70,60	0,72	0,34	9,09	14,2	0,24	0,03	3,64	0,29
Argila S.Simão	54,44	29,91	1,08	0,41	0,03	0,50	1,02	0,09	12,42
Caulim	45,16	39,24	0,88	0,01	0,11	1,08	0,07	0,03	13,35
Quartzo	98,93	0,50	0,04	0,03	0,07	0,17	0,01	<0,01	0,22
Talco	62,92	0,59	0,24	0,02	<0,01	<0,01	0,01	30,95	5,26

Nota: as matérias-primas feldspato, argila, caulim, quartzo e talco são de procedência da Minasolo S.A. e a nefelina desmagnetizada (Fe₂O₃<2%) e fluxo da Ematec S.A.. Todas as matérias-primas foram adquiridas com granulometria inferior a 149 µm (peneira de abertura 100 mesh).

importantes delas, em função de se tratar do escopo principal deste trabalho, são os fundentes: feldspato potássico, nefelina e fluxo sintético. As composições que foram avaliadas são baseadas em uma composição padrão para porcelanato [11], que consiste em 45% em peso de feldspato potássico (ortoclásio), 35% em peso de argila caulinitica, 15% em peso de caulim, 7% em peso de quartzo, e 3% em peso de talco

As análises químicas das matérias-primas utilizadas são apresentadas na Tabela II, de acordo com os fornecedores.

Preparação dos corpos de prova

Inicialmente as matérias-primas foram pesadas segundo as composições previamente estabelecidas, misturadas à água e ao defloculante (2% em peso de silicato de sódio), e moídas em moinho de bolas de alumina durante 24 h. Depois da moagem cada barbotina foi seca em estufa a 110 °C. Após a secagem, as massas foram desagregadas em almofariz e passadas em peneira de malha 80 mesh; 8% de água foram adicionados para a granulação em peneira 48 mesh para auxiliar na etapa de prensagem. Os pós foram acondicionados por 24 h para uma completa homogeneização da umidade. Em seguida as misturas de matérias-primas foram prensadas em moldes metálicos (7 cm de comprimento x 2 cm de largura) em uma prensa hidráulica, com pressão de compactação 240 kgf/cm².

As amostras obtidas foram queimadas em forno elétrico ao ar por diversas temperaturas e resfriadas naturalmente até a temperatura ambiente. Foi adotado um ciclo de queima com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, com um patamar de 10 min, nas seguintes temperaturas: 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200 °C. Após as queimas as amostras foram caracterizadas quanto a densidade e porosidade aparente, absorção de água, retração linear, e resistência mecânica à flexão. A análise microestrutural foi feita em superfícies de fratura por microscopia eletrônica de varredura e a análise de difração de raios X em amostras retiradas do mesmo corpo-de-prova após desagregação em almofariz de ágata.

Foram estudados neste trabalho três grupos de composições diferentes: composições baseadas em uma composição padrão, utilizando matérias-primas convencionais encontradas na literatura, porém com substituição do feldspato (total e substituições parciais) pela nefelina sienito como fundente; composições baseadas em uma composição padrão, utilizando matérias-primas convencionais encontradas na literatura, porém com substituição do feldspato (total e substituições parciais) por um fundente (fluxo) sintético; composições baseadas em uma composição padrão, porém utilizando como fundente a mistura de nefelina e fluxo sintético em diferentes proporções. A Tabela III apresenta as composições de interesse estudadas.

Tabela III - Formulações básicas de porcelanato, onde o fundente feldspato foi substituído inteira e proporcionalmente por nefelina e fluxo sintético, de forma a gerar as diferentes reformulações (% em peso).
 [Table III - Basic formulations of porcelainized stoneware tile, where feldspar was replaced whole and proportionately by nepheline and synthetic flux, to generate the different reformulations (wt.%).]

Composição	Feldspato	Nefelina	Fluxo	Argila	Caulim	Quartzo	Talco
1	45,00	0,00		30	15	7	3
3	22,50	22,50		30	15	7	3
5	0,00	45,00		30	15	7	3
8	22,50		22,50	30	15	7	3
10	0,00		45,00	30	15	7	3
13		22,50	22,50	30	15	7	3

Caracterização das matérias-primas e composições

As matérias-primas foram caracterizadas quanto à análise química, por meio da técnica de fluorescência de raios X, e as misturas de pós das composições por sedimentometria para obtenção das curvas de distribuição de tamanho de partículas; a difração de raios X foi empregada somente para a caracterização das matérias-primas fundentes, uma vez que as demais matérias-primas das composições foram mantidas inalteradas. Os corpos-de-prova prensados também foram analisados por dilatométrica para observação das temperaturas de início de sinterização de cada composição como função da alteração dos materiais fundentes.

Caracterização das amostras após a queima

Os corpos-de-prova das diversas composições foram caracterizados após a queima por medidas de densidade e porosidade aparente, absorção de água, retração linear de queima (curva de gresificação), resistência mecânica a flexão a três pontos e deformação pirolástica. Para a análise da formação de fases e observação do desenvolvimento microestrutural foram utilizadas as técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Distribuição do tamanho de partículas

Procurou-se por meio da moagem, ainda que por um tempo longo (24 h), garantir que toda massa (mistura de matérias-primas da formulação) estivesse passante em peneira de malha 325 mesh ($< 45 \mu\text{m}$), isto é, moagem fina (sem resíduo), como recomendado para fabricação de

Tabela IV - Distribuição do tamanho de partículas das massas de porcelanato das composições em que se utilizaram os fundentes feldspato, nefelina e fluxo puros e combinados (% em peso).

[Table IV - Particle size distribution of powders of porcelainized stoneware tile porcelain compositions with pure and combined feldspar, nepheline and synthetic flux (wt.%).]

Composição	D_{90} (μm)	D_{50} (μm)	D_{10} (μm)
1	19,0	5,2	1,1
3	23,0	6,3	1,1
5	20,0	6,7	1,2
8	30,5	9,2	1,3
10	23,0	10,0	1,5
13	27,5	8	2,0

Nota: D_{10} é o diâmetro abaixo do qual o material possui 10% de partículas; D_{50} representa o diâmetro médio e D_{90} o diâmetro abaixo do qual o material possui 90% de partículas.

porcelanato. Tamanhos característicos às proporções em que 10, 50 e 90% do material são passantes foram determinados por sedimentometria e representados respectivamente por D_{10} , D_{50} e D_{90} . Os resultados estão apresentados na Tabela IV.

Embora se tenha mantido as mesmas condições experimentais durante a etapa de mistura e moagem das matérias-primas, as composições contendo o fundente fluxo apresentaram mais larga distribuição e maior tamanho médio de partículas do que as massas com feldspato ou e/ou nefelina. Este fato se deve a maior dureza do material sintético em relação às matérias-primas naturais.

Curvas de gresificação

As curvas de gresificação são apresentadas para cada composição e outros resultados da caracterização foram agrupados em função da combinação dos materiais fundentes, para uma melhor visualização e comparação entre as três séries de massas, nas quais houve a substituição do feldspato por feldspato/nefelina; feldspato/fluxo ou nefelina/fluxo.

Composição 100% feldspato (ou composição 1)

Esta composição é considerada como sendo uma composição teórica padrão [18], constituída por 45% feldspato, 30% argila São Simão, 15% caulim, 7% quartzo e 3% talco, sendo reproduzida neste trabalho. Por meio da análise da curva de gresificação da composição 1, pode-se notar que não houve nenhum aumento de sua retração linear e uma diminuição em sua absorção de água até $\sim 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 1). A partir desta temperatura, os valores de retração e absorção começam a se modificar e este comportamento se torna mais acentuado a $1150 \text{ }^\circ\text{C}$, quando ocorre uma queda na absorção e aumento da retração, possivelmente devido à presença da fase líquida oriunda do feldspato.

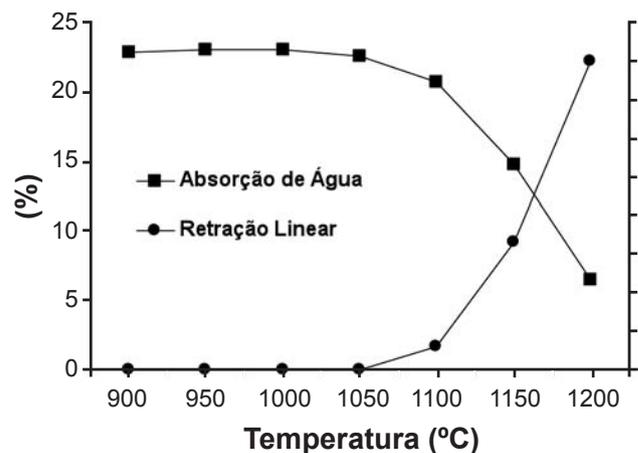


Figura 1: Gráfico de gresificação da massa de porcelanato de composição 1 (100% feldspato).

[Figure 1: Vitrification curves of porcelainized stoneware tile body of composition 1 (100% feldspar).]

Composição 50% feldspato e 50% nefelina (ou composição 3)

Pode-se analisar por meio da curva de gresificação para esta composição, Fig. 2, mais uma vez um aumento da retração linear e uma diminuição dos valores de absorção de água com o aumento da temperatura de queima. Porém temperaturas maiores ainda são necessárias para a obtenção de menores valores de absorção de água, necessárias para massas de porcelanato.

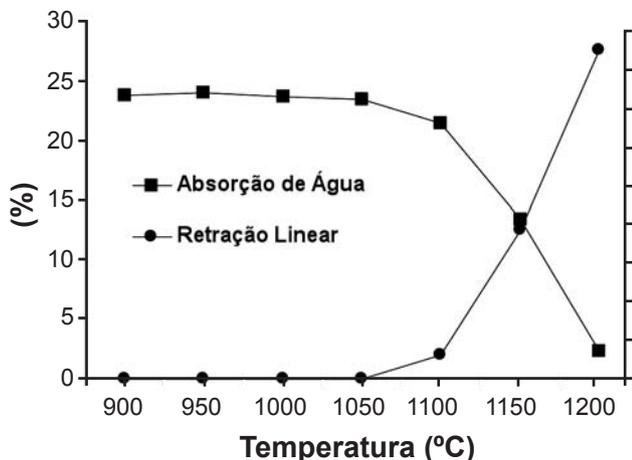


Figura 2: Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 3 (50% feldspato e 50% nefelina).

[Figure 2: Vitrification curves of porcelainized stoneware tile sample of composition 3 (50% feldspar and 50% nepheline).]

Composição 100% nefelina (ou composição 5)

A curva de gresificação desta composição, Fig. 3, mostra a maior fundência da nefelina em relação ao feldspato (Fig. 1), não só pelo maior valor de retração linear e, principalmente, pelo menor valor de absorção de

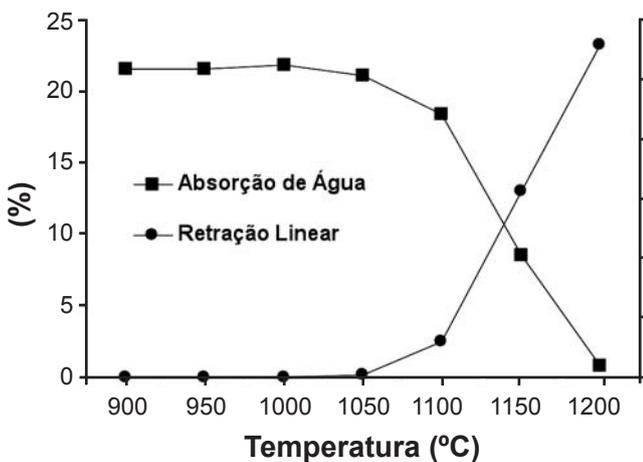


Figura 3: Gráfico de gresificação da massa de porcelanato de composição 5 (100% nefelina).

[Figure 3: Vitrification curves of porcelainized stoneware tile sample of composition 5 (100% nepheline).]

água, mas pelo deslocamento do ponto de cruzamento para menor temperatura. No entanto, vale observar que nenhuma modificação ocorre até 1050 °C.

Composição 50% feldspato e 50% fluxo (ou composição 8)

Observando a curva de gresificação para esta composição de número 8, Fig. 4, pode-se notar que o aumento da retração linear e a diminuição da absorção de água já ocorrem a 900 °C, indicando mais uma vez, a maior capacidade de fundência e/ou reatividade da matéria-prima fluxo na matriz (composição global de porcelanato).

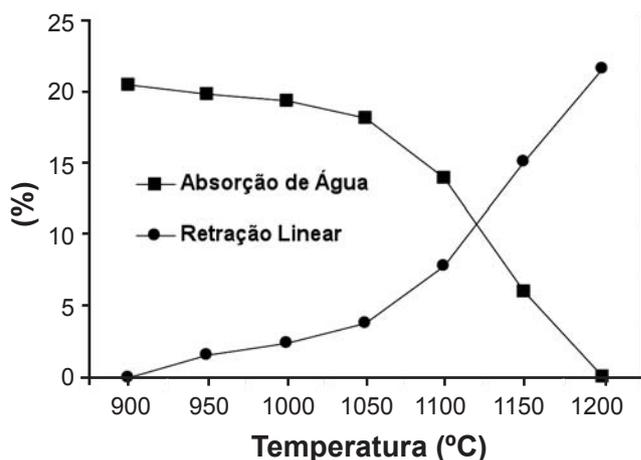


Figura 4: Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 8 (50% feldspato e 50% fluxo).

[Figure 4: Vitrification curves of porcelainized stoneware tile sample of composition 8 (50% feldspar and 50% synthetic flux).]

Composição 100% fluxo (ou composição 10)

Por meio da análise da curva de gresificação da composição 10, Fig. 5, observa-se que na primeira

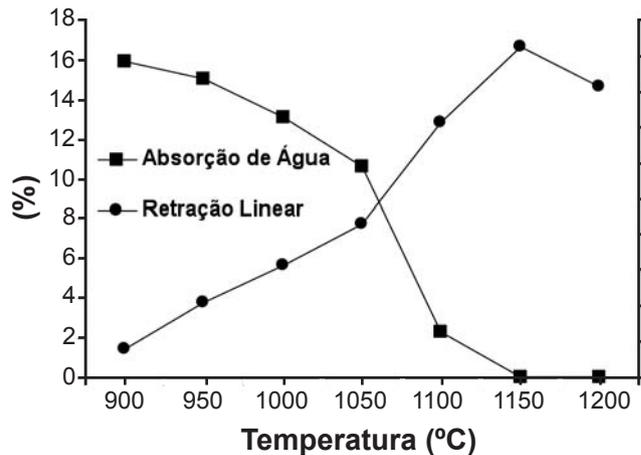


Figura 5: Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 10 (100% fluxo).

[Figure 5: Vitrification curves of porcelainized stoneware tile sample of composition 10 (100% synthetic flux).]

temperatura de queima utilizada (900 °C) já ocorreu o ponto de início de retração e diminuição de absorção de água. Desta forma, o ponto de cruzamento das curvas correspondentes a essas características foi deslocado para uma temperatura inferior a aquelas obtidas para composições em que houve a combinação feldspato-nefelina e feldspato-fluxo como material formador de fase líquida.

Composição 50% nefelina e 50% fluxo (ou composição 13)

Analisando a curva de gresificação para esta composição, Fig. 6, é possível observar que o fluxo abaixa a temperatura de início de retração e diminuição da absorção de água (900 °C). Este efeito também foi observado anteriormente para a composição 8 (Fig. 4) em que a massa foi preparada com 50% de feldspato e 50% de fluxo.

A comparação das características cerâmicas após queima das massas constituídas por feldspato, nefelina, fluxo e combinações dessas matérias-primas como fundentes foi realizada a partir de amostras selecionadas, que tiveram temperatura de queima de 1200 °C, pois elas apresentaram valores de absorção de água <0,5%.

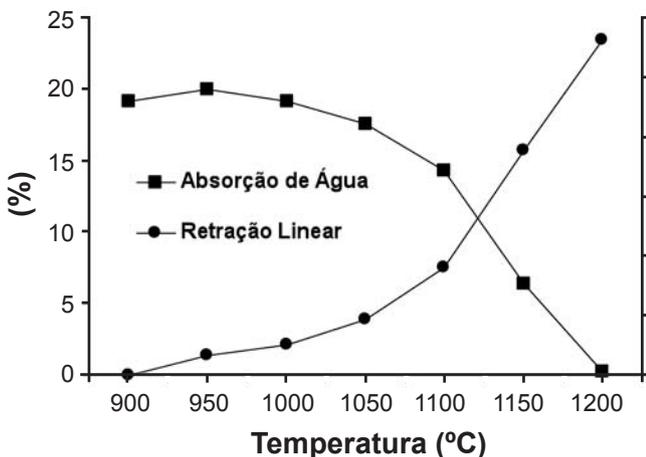


Figura 6: Curva de gresificação da massa de porcelanato de composição 13 (50% nefelina e 50% fluxo).

[Figure 6: Vitrification curves of porcelainized stoneware tile sample of composition 13 (50% nepheline and 50% synthetic flux).]

Porosidade aparente

As densidades a verde, após prensagem e secagem, para as amostras de todas as composições variaram em torno de 1,85 g/cm³. Este valor está abaixo dos valores usualmente utilizados na indústria para a conformação de composições de grês porcelanato (2,0 a 2,1 g/cm³). Neste trabalho, no entanto, apesar da não otimização das condições de conformação, os resultados são importantes do ponto de vista de comparação entre as diversas composições estudadas, onde o efeito do tipo de fundente é o objeto de estudo.

A Fig. 7 apresenta os resultados das porosidades

aparentes em função da temperatura de queima para as massas com as matérias-primas fundentes feldspato, nefelina e fluxo (composições 1, 5 e 10), respectivamente. O efeito da nefelina na densificação é bastante similar ao proporcionado pelo feldspato até 1100 °C, e que em temperaturas superiores, a nefelina é mais efetiva e leva a uma redução significativa da porosidade. Por outro lado, o efeito do fluxo como fundente da composição inicia-se a uma temperatura bem inferior (< 900 °C) e torna-se ainda mais acentuado em temperaturas maiores, levando a uma porosidade nula em torno de 1150 °C.

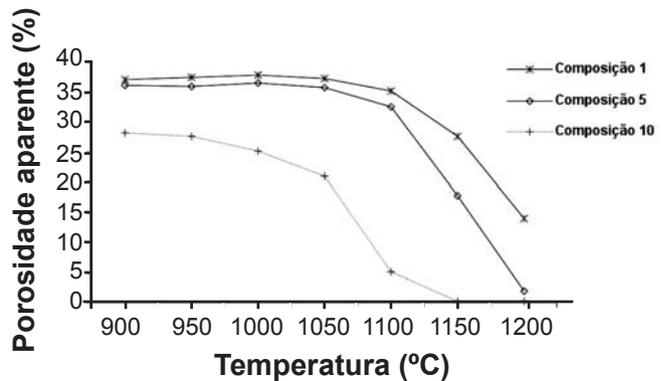


Figura 7: Porosidade aparente em função da temperatura de queima para composições de porcelanato contendo diferentes matérias-primas fundentes: feldspato (1); nefelina (5) e fluxo sintético (10).

[Figure 7: Porosity as a function of firing temperature for porcelainized stoneware tile compositions containing different fluxing materials: feldspar (1); nepheline (5) and synthetic flux (10).]

Resistência mecânica

De maneira geral, pode-se observar que os corpos-de-prova da composição com feldspato apresentaram menor resistência que aqueles das composições com nefelina ou fluxo (Fig. 8). Este comportamento era esperado devido à maior porosidade dos corpos-de-prova contendo o feldspato, e os gráficos mostraram-se coerentes com os obtidos para as medidas de porosidade aparente (Fig. 7). A 1200 °C a composição 10 (100% fluxo) inicia o processo de super queima, que foi visualmente observada pela sua expansão e excessiva vitrificação superficial e isto, possivelmente, influenciou na resistência mecânica dos corpos-de-prova causando a queda na curva da Fig. 8.

É importante ressaltar que não só os defeitos e a porosidade do material afetaram a resistência mecânica, mas as fases desenvolvidas e o teor de fase vítrea certamente também contribuíram. Os valores apresentados foram obtidos pela média de 4 corpos-de-prova para cada temperatura de queima e os desvios padrão não ultrapassaram 10% em todas as situações (ou seja, composições com um único fundente, bem como misturas de fundentes). Para as composições que apresentavam como fundentes as combinações entre feldspato-

nefelina, feldspato-fluxo e nefelina-fluxo (composições 3, 8 e 13, respectivamente), pode-se observar que a utilização de fluxo não só melhorou a resistência do material quando combinado com o feldspato, como conseqüência da redução da porosidade, mas também quando foi utilizado junto com a nefelina.

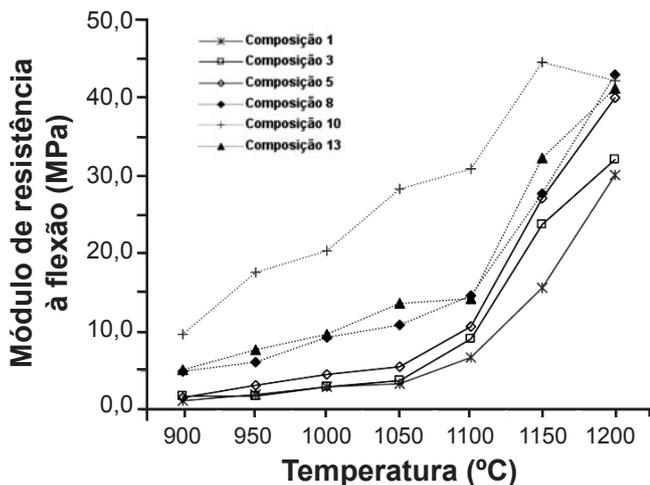


Figura 8: Curvas de variação do módulo de resistência à flexão em função da temperatura de queima para composições de porcelanato contendo diferentes matérias-primas fundentes: feldspato (1); nefelina (5); fluxo sintético (10); 50% feldspato e 50% nefelina (3); 50% feldspato e 50% fluxo (8); 50% nefelina e 50% fluxo (13).

[Figure 8: Module flexural strength as a function of firing temperature for porcelainized stoneware tile compositions containing different fluxing materials: feldspar (1); nepheline (5); synthetic flux (10); 50% feldspar and 50% nepheline (3); 50% feldspar and 50% synthetic flux (8); 50% nepheline and 50% synthetic flux (13).]

Dilatação térmica

Com o objetivo de se observar o comportamento de cada massa de porcelanato em função da temperatura de queima, foi realizado o ensaio de dilatométrica. A Fig. 9 apresenta os

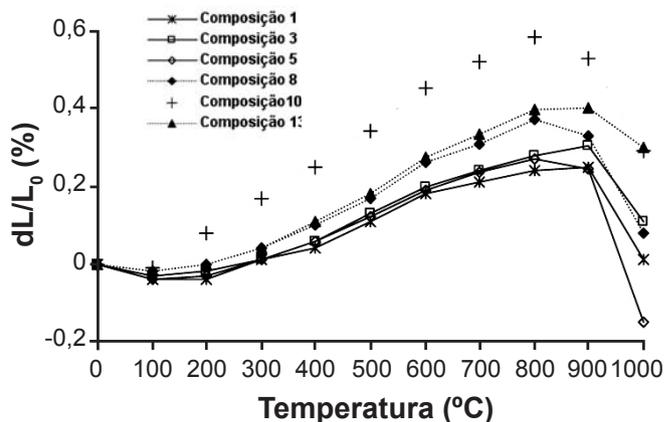


Figura 9: Curvas de dilatação térmica para composições de porcelanato contendo diferentes matérias-primas fundentes: feldspato (1); nefelina (5); fluxo sintético (10); 50% feldspato e 50% nefelina (3); 50% feldspato e 50% fluxo (8); 50% nefelina e 50% fluxo (13).

[Figure 9: Curves of thermal expansion for porcelainized stoneware tile compositions containing different fluxing materials: feldspar (1); nepheline (5); synthetic flux (10); 50% feldspar and 50% nepheline (3); 50% feldspar and 50% synthetic flux (8); 50% nepheline and 50% synthetic flux (13).]

resultados de dilatação térmica para as composições sem a mistura de fundentes. Pode-se observar que a composição contendo somente fluxo, como material fundente na massa de porcelanato, apresenta uma maior dilatação se comparada às composições com feldspato ou nefelina. No entanto, apresenta o início de retração em torno de 800 °C que a leva a sinterizar em temperaturas mais baixas que as outras composições, conforme observado na curva de gresificação (Fig. 5). O efeito da fundência do fluxo também fica evidente quando são comparadas as composições em que foram mantidas as mesmas proporções dos fundentes (50% de cada tipo). Tanto a composição contendo fluxo com feldspato (composição 8), como a que contém fluxo com nefelina (composição 13), mostraram que a retração iniciava-se em temperaturas inferiores a da composição contendo 50% de feldspato com 50% de nefelina (Fig. 3).

A Tabela V apresenta temperatura de início de retração

Tabela V - Temperatura de início de retração e coeficiente de dilatação térmica para massas de porcelanato contendo diferentes tipos e proporções de fundentes.

[Table V - Initial temperature of shrinkage and thermal expansion coefficient of porcelainized stoneware tile bodies containing different types and proportions of fluxing materials.]

Composição	Feldspato (%)	Nefelina (%)	Fluxo (%)	Temperatura de início de retração (°C)	α ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
1	45,00	0,00		895	6,43
3	22,50	22,50		890	6,46
5	0,00	45,00		865	6,72
8	22,50		22,50	850	7,2
10	0,00		45,00	830	8,55
13		22,50	22,50	850	7,67

para cada composição estudada obtidos pelo ensaio de dilatometria. Também são apresentados os coeficientes de expansão térmica linear (α) na faixa de 200 a 800 °C. Pode-se notar que, se por um lado a presença de fluxo na composição facilita o início da retração (processo de sinterização), por outro, ele eleva o coeficiente de expansão térmica linear. Esses fatos estão diretamente ligados ao ponto de amolecimento da matéria-prima fluxo (~ 800 °C), que apresenta um caráter vítreo [16], e ao seu elevado coeficiente de expansão térmica linear ($9,78 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

Identificação de fases

Com o objetivo de melhor analisar as características obtidas para cada composição de massa de porcelanato, dados os diferentes fundentes e possíveis reações deles durante a queima do material, foram realizados ensaios de difração de raios X e análise microestrutural para detecção e observação das fases desenvolvidas. As microestruturas foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura por meio de elétrons secundários e, quando pertinente, foi realizada microanálise por EDS. As amostras escolhidas para estas análises foram retiradas da superfície de fratura dos corpos-de-prova das composições. A Fig. 10 apresenta o difratograma de raios X da massa de porcelanato da composição 1 (100% feldspato). É possível observar as fases quartzo, mulita, leucita e feldspato. A presença de feldspato indica que ele não fundiu totalmente (ou se decompôs em fase líquida e leucita), evidenciando que, com o aumento de temperatura, a porosidade poderia ser ainda mais reduzida; a composição 1 apresentou uma porosidade aparente em torno de 13% a 1200 °C, Fig. 7).

A porosidade residual pode ser observada na micrografia obtida da análise microestrutural, apresentada na Fig. 11, que também mostra a presença de grãos de leucita, confirmada pela análise de espectroscopia dispersiva de energia (EDS).

A Fig. 12 apresenta o difratograma de raios X da massa

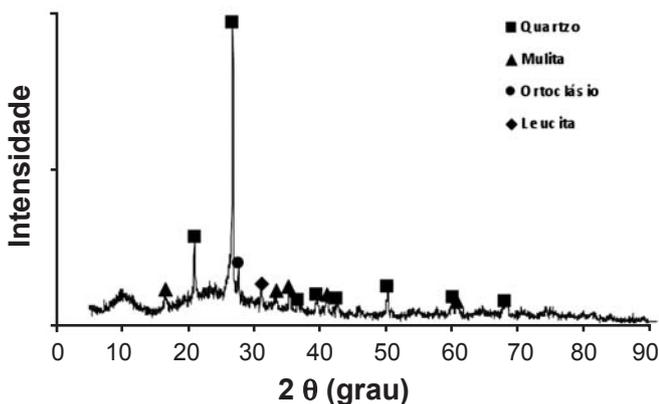
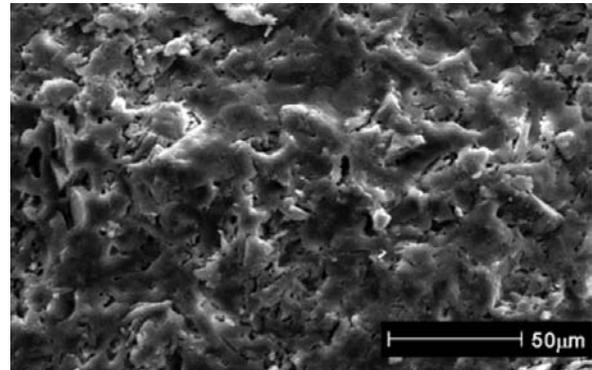
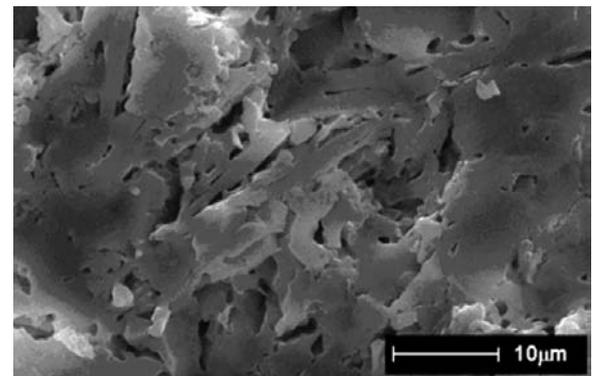


Figura 10: Difratograma de raios X da amostra de porcelanato contendo 100% feldspato como matéria-prima fundente (composição 1) após queima a 1200 °C.

[Figure 10: X-ray diffraction pattern of porcelainized stoneware tile sample containing 100% feldspar as fluxing raw material (composition 1) after firing at 1200 °C.]



(a)



(b)

Figura 11: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da amostra da composição de porcelanato contendo 100% feldspato como matéria-prima fundente (composição 1) após queima a 1200 °C: (a) aspecto geral, (b) grãos de leucita.

[Figure 11: Scanning electron microscopy micrographs of fractured surface of porcelainized stoneware tile sample containing 100% feldspar as fluxing raw material (composition 1) fired at 1200 °C: (a) general view, (b) grains of leucite.]

de porcelanato da composição 5 (100% nefelina). É possível observar somente a presença de quartzo e mulita, o que indica que não houve a formação de nenhuma fase cristalina e que a nefelina deve estar totalmente fundida. Detalhes da microestrutura, apresentados nas micrografias da Fig. 13, mostram a porosidade residual e a presença de muitos poros fechados em uma matriz vítreo. Vale lembrar que a presença de poros fechados é uma característica indesejada uma vez que além de afetar a resistência mecânica do material, aumentam a susceptibilidade do produto ao manchamento durante o uso.

Por meio da difração de raios X da composição 10, que contém somente fluxo como material fundente em sua formulação, é possível observar a presença das fases cristalinas quartzo, cristobalita e anortita, além de uma região, a baixos ângulos, mais acentuada e característica de material não cristalino (Fig. 14). Neste caso a formação da fase mulita não deve ter sido favorecida, pois esta matéria-prima praticamente não contém Al_2O_3 em sua composição química (Tabela III).

A análise microestrutural das amostras da massa de

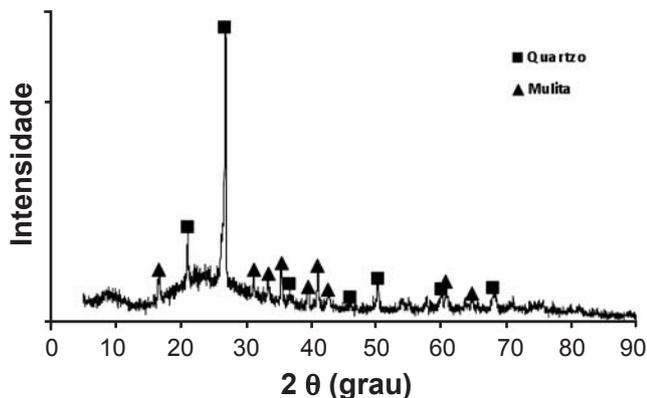


Figura 12: Difratoograma de raios X da amostra de porcelanato contendo 100% nefelina como matéria-prima fundente (composição 5) após queima a 1200 °C.
 [Figure 12: X-ray diffraction pattern of porcelainized stoneware tile sample containing 100% nepheline as fluxing raw material (composition 5) after firing at 1200 °C.]

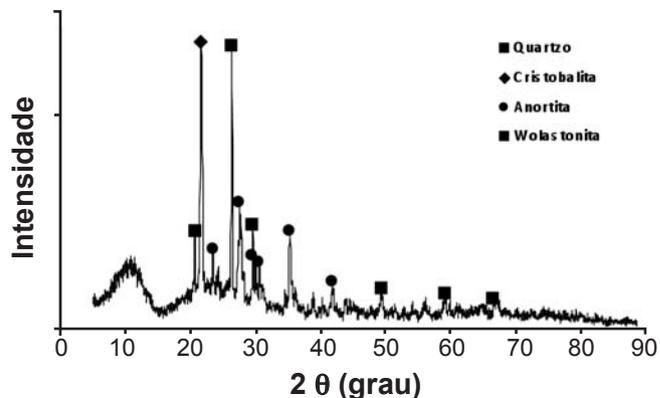
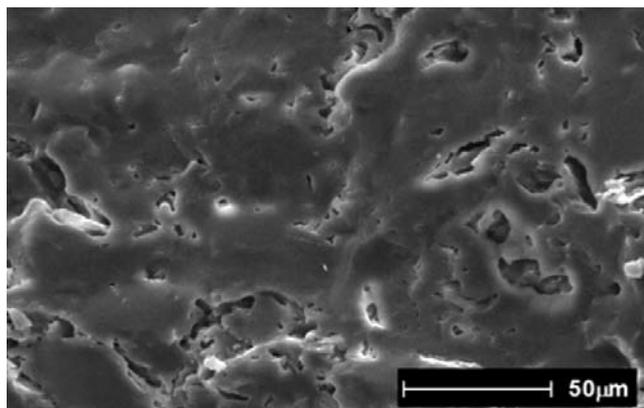
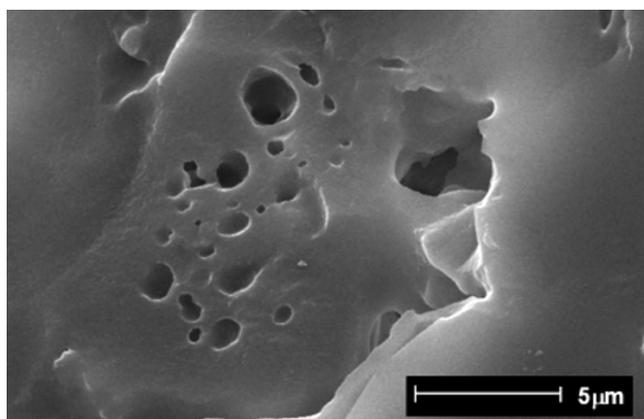


Figura 14: Difratoograma de raios X da amostra de porcelanato contendo 100% fluxo como matéria-prima fundente (composição 10) após queima a 1200 °C.
 [Figure 14: X-ray diffraction pattern of porcelainized stoneware tile sample containing 100% synthetic flux as fluxing raw material (composition 10) after firing at 1200 °C.]

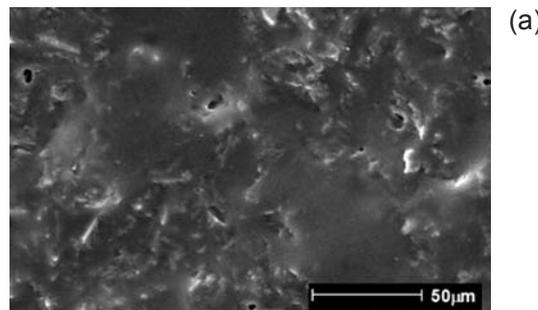


(a)

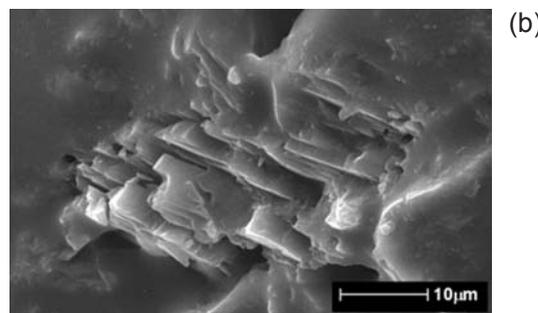


(b)

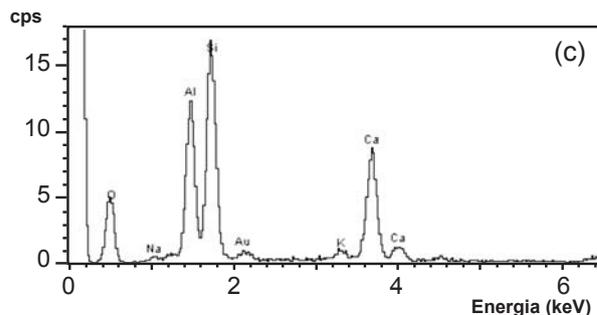
Figura 13: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da amostra da composição de porcelanato contendo 100% nefelina como matéria-prima fundente (composição 5) após queima a 1200 °C: (a) Aspecto geral e (b) Porosidade fechada.
 [Figure 13: Scanning electron microscopy micrographs of fractured surface of porcelainized stoneware tile sample containing 100% nepheline as fluxing raw material (composition 5) fired at 1200 °C: (a) general view, (b) closed pores.]



(a)



(b)



(c)

Figura 15: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura da amostra da composição de porcelanato contendo 100% fluxo como matéria-prima fundente (composição 10) após queima a 1200 °C: (a) Aspecto geral, (b) Grãos de anortita e (c) EDS do grão de anortita.
 [Figure 15: Scanning electron microscopy micrographs of fractured surface of porcelainized stoneware tile sample containing 100% synthetic flux as fluxing raw material (composition 10) fired at 1200 °C: (a) general view, (b) grains of anorthite, (c) EDS of anorthite grain.]

composição 10 (100% fluxo) após sinterização a 1200 °C confirmou a elevada quantidade de fase vítrea do material, cujas micrografias são apresentadas na Fig. 15. É possível observar que, pelo aspecto geral, a porosidade residual é pequena, Fig. 15a e, mais uma vez, a fase anortita é nucleada numa região de poros no meio da matriz vítrea, Fig. 15b, similarmente ao que ocorreu na composição 8 (50% feldspato e 50% fluxo). A Fig. 15c apresenta o resultado da identificação da anortita obtida por análise de EDS.

Em síntese, pode-se dizer que a formação de fases majoritárias nas séries de massas cujas composições contiveram feldspato, nefelina, fluxo e combinações entre eles na proporção de 1:1 (50%:50%) está muito relacionada com a análise química destas matérias-primas, uma vez que os demais componentes das massas (argila, caulim, quartzo e talco) foram mantidos constantes para todas as composições. Isto é, o feldspato gera a fase cristalina leucita no material final (após sinterização), e sua decomposição não é total, resultando na presença de ortoclásio; a nefelina não leva à formação de novas fases, favorece e/ou não interfere na formação da fase mulita e devido a sua elevada fundência não permanece como fase remanescente; é evidente que a presença do fluxo resulta em bandas características de material não cristalino e favorece a formação de anortita e wolastonita em detrimento da formação de mulita.

CONCLUSÕES

A introdução de nefelina no sistema feldspato-argila-caulim-quartzo-talco não afeta significativamente a distribuição do tamanho de partículas da massa, mas reduz bastante os valores de absorção de água até a temperatura de 1200 °C. Esta redução, porém, não atinge 0,5%, que é o limite máximo estabelecido em norma ABNT NBR 15.463:2007 para um porcelanato esmaltado. Devido ao fato das características físico-químicas da nefelina serem muito semelhantes às do feldspato, ela não causa alterações nas curvas de gresificação, porosidade aparente em função da temperatura de queima, e na resistência mecânica final. A nefelina não modifica drasticamente a temperatura de início de sinterização, apesar da sua maior fundência em relação ao feldspato. Composições com a nefelina e feldspato/nefelina apresentam praticamente a mesma expansão térmica linear onde os valores dos coeficientes de dilatação térmica estão muito próximos. A presença do fluxo sintético na massa de porcelanato quer substituindo totalmente o feldspato ou em combinação com ele, interfere na etapa de moagem e, para as mesmas condições de processo, resulta em massas com diâmetro médio de partículas superiores aos diâmetros da massa padrão com feldspato e das massas com feldspato e nefelina. O fluxo sintético, que apresenta características físico-químicas distintas do feldspato, causa alterações nas curvas de gresificação, diminui a temperatura de sinterização e resulta em maiores valores de resistência mecânica após queima. Este eleva os valores do coeficiente de expansão térmica linear quando presente em massas com feldspato e/

ou nefelina e leva à formação de cristobalita, wolastonita e anortita em detrimento da formação de mulita.

REFERÊNCIAS

- [1] A. P. Luz, S. Ribeiro, Uso de pó de vidro como fundente para produção de grês porcelanato, *Revista Matéria* **13**, 1 (2008) 96.
- [2] A. O. Constantino, S. E. S. Rosa, A. R. Corrêa, Panoramas do setor de revestimento cerâmico. 2006, acesso em jun. 2008, disponível em <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/relato/rs_rev_ceramicos.pdf>.
- [3] M. M. Melo, Formulação e caracterização de massa de grês porcelanato preparadas a partir de matérias-primas naturais do Rio Grande do Norte, com adição de chamote de telhas, Diss. Mestrado, Depto. Eng. Mecânica, URFN, Natal, RN (2006).
- [4] G. O. Biffi, Grês Porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego, 3ª Ed., Rio Claro, Faenza Ed. do Brasil (2002).
- [5] A. Salem, Dilatometric study of shrinkage during sintering process for porcelain stoneware body in presence of nepheline syenite, *J. Mater. Proc. Technol.* **209**, 3 (2009) 1240.
- [6] J. C. Luz, Desenvolvimento de formulações para produção de grês porcelanato a partir de matérias primas da região da bacia do Parnaíba, Diss. Mestrado, Depto. Eng. Materiais, UFRN, Natal, RN (2008).
- [7] A. P. N. Oliveira, Grês porcelanato: aspectos mercadológicos e tecnológicos, *Cerâm. Ind.* **3**, 3 (1998) 34.
- [8] S. J. S. Arantes, A porosidade e manchamento de placas de grês porcelanato, Diss. Mestrado, Depto. Eng. Materiais, UFSCar, S. Carlos, SP (2001).
- [9] ABNT NBR 15463: placas cerâmicas para revestimento - porcelanato, Rio de Janeiro, RJ (2007).
- [10] SACMI IMOLA. Gres fine porcellanato. Imola (1996).
- [11] C. Gibertoni, P. I. Paulin, M. R. Morelli, Caracterização de cerâmicas sinterizadas por fluxo viscoso, *Cerâmica* **51**, 320 (2005) 331.
- [12] C. Heck, Grês porcelanato, *Cerâm. Ind.* **1**, 4-5 (1996) 21.
- [13] E. Quinteiro, Utilização de frita devitrificável do sistema SiO₂-Al₂O₃-ZnO como fundente na formulação de grês porcelanato, *Anais 44º Cong. Bras. Cerâmica*, S. Pedro, SP (2000).
- [14] A. Tucci, Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1 (2004) 83.
- [15] F. G. Llorens, Matérias-primas fundentes para a fabricação de grês porcelanato, *Cerâm. Inf.* **9** (2000).
- [16] C. Gibertoni, Desenvolvimento de um novo fundente para substituir o feldspato em composições de grês porcelanato, Diss. Mestrado, Depto. Eng. Materiais, UFSCar, S. Carlos, SP (2004).
(*Rec. 11/12/2009, Ac. 20/02/2010*)