

Uso de pó de vidro como fundente para produção de grês porcelanato

LUZ, A.P.¹; RIBEIRO, S.¹

¹ Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL)
Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR)
Polo Urbo Industrial, Gleba AI6, CP 116, 12600-970, Lorena, SP
e-mail: ana@ppgem.fauenquil.br, sebastiao@demar.fauenquil.br

RESUMO

O grês porcelanato possui excelentes propriedades como: resistência mecânica, química, elevada dureza, etc. Atualmente, vários estudos de novos materiais estão sendo realizados, como por exemplo, a incorporação de resíduos industriais sem a mudança do processo ou qualidade do produto final. O objetivo deste trabalho foi estudar a possibilidade do uso de um resíduo de vidro em massas cerâmicas para produção de grês porcelanato. Foram preparadas misturas contendo diferentes quantidades de argila, resíduo de vidro na forma de pó, feldspato e quartzo moído. As amostras foram queimadas em diferentes temperaturas entre 1000-1250°C, com isoterma de 30 minutos. As amostras queimadas foram caracterizadas e a composição contendo feldspato e pó de vidro como fundentes, apresentaram as melhores propriedades mecânicas e tecnológicas. A adição de resíduo de pó de vidro mostrou ser um eficiente fundente, pois além de acelerar o processo de densificação durante a queima do produto cerâmico, este material pode substituir o feldspato que é um mineral em estágio de exaustão.

Palavras chaves: grês porcelanato, pó de vidro, meio ambiente

Use of glass waste as a fluxing agent for manufacturing of porcelain stoneware tiles

ABSTRACT

Porcelain stoneware has excellent technical characteristics such as flexural strength, chemical resistance, surface hardness, etc. Nowadays, it has been realized research of new materials, for example non-hazardous wastes, that are able to replace the traditional fluxing agents without change the process or quality of the final products. The aim of this work is to study the possibility of the use of glass powder waste, in ceramic masses, for manufacturing of porcelain stoneware tiles. It was prepared mixtures containing different amounts of clay, glass waste, feldspar and quartz. The samples were fired reaching different maximum temperatures in the range 1000-1250°C, with a soaking time of 30 minutes. The fired samples were characterized and the composition containing feldspar and glass powder waste, as fluxing agents, presented the best mechanical and technological properties. The addition of glass powder showed to be an efficient fluxing agent because this material can accelerate the densification process during firing and besides that, it can substitute feldspar which is becoming exhausted.

Keywords: porcelain stoneware, glass powder, environment.

1 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 as indústrias cerâmicas exige que estas 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, 2].

Um dos produtos cerâmicos de grande destaque nas últimas décadas é o grês porcelanato. O porcelanato é um revestimento cerâmico que apresenta excelentes características técnicas, o que garante a possibilidade de aplicação nos mais variados ambientes, desde alto tráfego, onde demandam altíssimas resistências mecânica e à abrasão, como nas fachadas onde o quesito impermeabilidade é fundamental [2].

Pode-se definir revestimento porcelânico como sendo um material cerâmico com uma estrutura muito compacta, impermeável, esmaltado ou não, composto de fases cristalinas que circundam a matriz vítrea. Ele é composto de pequenas quantidades de argila e caulins, feldspatos como fundentes e algumas areias de quartzo [1, 4]. Ele é produzido usando elevadas quantidades de fundentes, como feldspatos de sódio e potássio, nefelina, talco e recentemente fritas cerâmicas [2-5].

Grandes esforços em pesquisa estão sendo feitos para o estudo de novas matérias-primas e o aprimoramento do processamento deste material. Vale destacar que a indústria de revestimentos cerâmicos investe em pesquisas de recursos minerais alternativos. Um destes recursos seria a busca de matérias-primas fundentes que possuam maior viabilidade econômica, sem prejudicar a qualidade final do produto [6]. A adição de fundentes, principalmente feldspatos, as massas cerâmicas, associadas ao desenvolvimento tecnológico e aos sistemas de controles de processos de fabricação têm permitido, às empresas desse setor, reduzir cada vez mais seus custos de produção. Essa redução de custos é ocasionada principalmente quando se consegue baixar não só a temperatura de queima, como também o tempo necessário para uma boa queima dos produtos cerâmicos [1].

A utilização do feldspato ou de outro fundente na proporção correta, garante a formação de uma fase vítrea ou vidro, que atua como aglomerante da fase múltipla e é de fundamental importância na hora de formular um bom grês porcelanato [9]. No Brasil, nota-se uma acentuada escassez de feldspatos, principalmente junto às regiões sul e sudeste do país, principais pólos cerâmicos. A diminuição das reservas de matérias-primas, associadas também à distância destas do local de utilização, vêm exercendo uma forte influência sobre os custos dos produtos. Além disso, muitos esforços em pesquisas estão sendo feitos no estudo de novos materiais que são capazes de substituir os fundentes tradicionais sem mudar o processo ou qualidade dos produtos finais [1, 2].

O pó de vidro é um resíduo industrial inerte, mas se levado aos rios pode aumentar o pH e a turbidez das águas. Este resíduo quando incorporado em misturas cerâmicas tem um bom potencial como um novo fundente para substituição do tradicional feldspato, e torna possível a obtenção de uma fase vítrea durante a queima do grês porcelanato. Considerando as similaridades entre o resíduo de vidro e feldspato sódico, composições foram reformuladas, substituindo o feldspato sódico por vidro. Os efeitos devidos o uso deste resíduo foram investigados em experimentos de laboratório e discutidos em termos de comportamento de queima e propriedades mecânicas do material.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais usados neste trabalho foram uma argila caulínica da região do Vale do Paraíba (São Paulo – Brasil), fornecida por Nova Canas Sociedade Agro-Industrial Ltda; feldspato sódico, fornecido pela Prominex Mineração Ltda, o qual apresenta temperatura de fusão de 1120°C; pó de vidro – que é um resíduo gerado devido à lapidação de peças de vidro e respectiva lavagem, fornecido pela Pilkington Brazil Ltda; e pó de quartzo com pureza de 99,9%. A distribuição de tamanhos das matérias-primas foi avaliada por difração a laser e todas elas apresentaram tamanho médio de partícula inferior a 40 µm. A composição química dos materiais, determinada por espectrometria de emissão atômica por plasma, é mostrada na Tabela 1.

Foram preparadas diferentes misturas cujas composições estão apresentadas na Tabela 2. A quantidade de pó de vidro adicionada às misturas foi baseada nas quantidades de Na₂O e K₂O do vidro e correlacionada com a usada em trabalhos da literatura que usaram feldspato como fundente [1, 2].

Tabela 1: Composição química dos materiais (% massa).

Composição	Argila	Feldspato	Resíduo de vidro
SiO ₂	50,94	69,00-72,00	72,40
Al ₂ O ₃	28,20	16,50-19,50	0,70
Fe ₂ O ₃	3,41	0,05-0,25	0,11
CaO	0,17	<0,42	8,60
MgO	0,84	<0,01	4,00
Na ₂ O	0,19	7,60-8,50	13,60
K ₂ O	2,02	1,00-2,00	0,30
TiO ₂	0,93	-	0,02
L.O.I.	14,23	0,40-0,55	-
SO ₂	-	-	0,20

Os materiais foram misturados em moinho de bolas, em água, por 1 hora, usando bolas de alumina para auxiliar a homogeneização da mistura. A barbotina obtida foi seca a 100°C em evaporador rotativo, formando aglomerados com umidade residual variável de 8-10%. O material obtido foi desaglomerado e peneirado em peneira com abertura de 425- μm para obter os pós para a etapa de prensagem.

Tabela 2: Composição das misturas (% massa).

Código da Mistura	Materiais				Resíduo de Vidro
	Argila	Quartzo	Feldspato		
20G	7,0	,0	ξ	-	20,0
15G	7,0	,0	ξ	-	15,0
15F15G	2,0	,0	ξ	1	15,0
20F10G	2,0	,0	ξ	2	10,0
25F5G	2,0	,0	ξ	2	5,0

Os pós das misturas foram compactados no formato de barra (114x25x7 mm³) por prensagem uniaxial a 50 MPa. A queima foi realizada em forno elétrico de laboratório sob diferentes temperaturas máximas, entre 1000-1250°C, em intervalos de temperatura de 50°C, com isoterma de 30 minutos e taxa de aquecimento de 10°C/min. O comportamento de queima foi descrito em termos de retração linear (ASTM C 326), absorção de água (ASTM C 373) e porosidade total (ASTM C329-88).

As fases cristalinas das amostras queimadas, que apresentaram melhores resultados de retração linear e absorção de água, foram identificadas por difração de raios X (XRD, Rich Seiferst & Co. Isso-Debyelex 1001) com radiação Cu $\kappa\alpha$.

A resistência à flexão foi determinada usando uma máquina de teste universal (MTS 810.23M), com apoio em três pontos, com 70 mm de espaçamento entre os apoios e com velocidade de deslocamento de 0,5 mm.min⁻¹. A análise do módulo de Weibull foi realizada com um conjunto de 30 amostras de cada composição. O módulo de Weibull, m, foi determinado pelo método dos quadrados, adotando como fator de probabilidade de falha $P_n=(i-0.5)/N$, onde N é o número de medidas da resistência e I o número de ordem de medidas, com I = 1 para a amostra de menor resistência, e I = N para a de maior [7, 8].

Fez-se também uma análise da superfície de fratura das amostras. A superfície fraturada foi recoberta por “sputtering” com Au para que as amostras fossem observadas num microscópio eletrônico Leo modelo 1450VP, pela técnica de microscopia eletrônica de varredura. Usou-se elétrons secundários e uma voltagem de 20kV.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento da queima das massas cerâmicas estudadas foi avaliado pelas medidas da retração linear e absorção de água.

As amostras 20G, que continham elevadas quantidades de argila e baixo teor de quartzo, em relação às demais, mostraram os maiores resultados de retração linear. As composições com maiores quantidades de quartzo, como já era esperado, mostraram pequena retração linear. Os resultados de retração linear em função da temperatura de queima estão ilustrados na Figura 1.

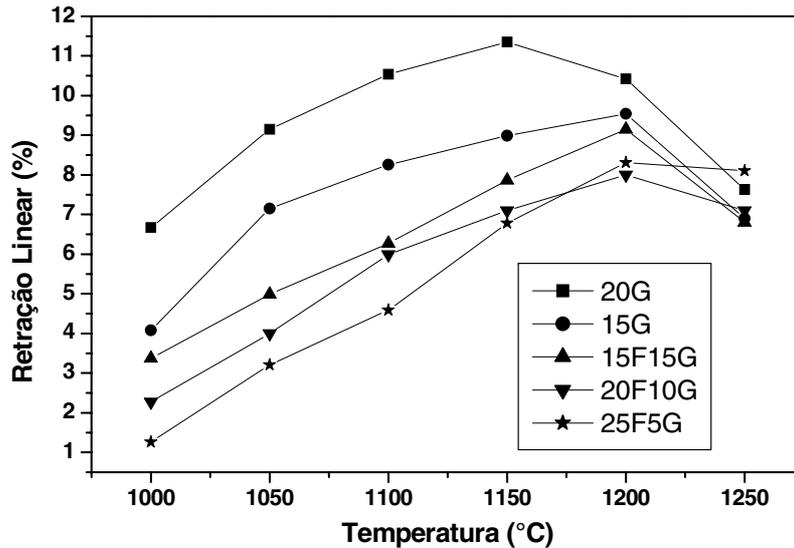


Figura 1: Retração linear das amostras sinterizadas de 1000-1250°C.

Para todas as composições, o aumento da retração com a temperatura seguiu uma mesma tendência, inclusive para temperaturas mais elevadas, acima de 1200°C, em que ocorreu uma diminuição da retração com o aumento da temperatura de queima, como pode ser observado na Figura 1. A diminuição da retração com o aumento de temperatura pode ser explicado por uma queima excessiva em que há formação de uma grande porosidade no corpo cerâmico, principalmente, devido à reação de redução do Fe_2O_3 , produzindo compostos gasosos responsáveis por este fenômeno. A amostra 25F5G foi a que apresentou menor influência da temperatura de queima, na queda da retração, observada entre 1200 e 1250°C. Isso pode ser atribuído à elevada quantidade de feldspato na composição original [9-12].

A absorção de água é um importante parâmetro para avaliar tecnologicamente pisos e revestimentos cerâmicos, pois define a classe em que um determinado produto se enquadra. De acordo com a ISO 13006, para ser considerado grês porcelanato o produto cerâmico deve ter absorção de água inferior a 0,5%.

A Figura 2 mostra que todas as amostras apresentaram valores de absorção de água inferiores a 0,5% para temperaturas de queima de 1150°C para 20G e 1200°C para as demais. A substituição do feldspato de sódio pelo pó de vidro resultou em uma menor temperatura de queima somente para a composição 20G, que teve valores de absorção de água muito próximos de zero para amostras queimadas a 1150°C. Dessa forma, todas as amostras podem ser classificadas como grês porcelanato.

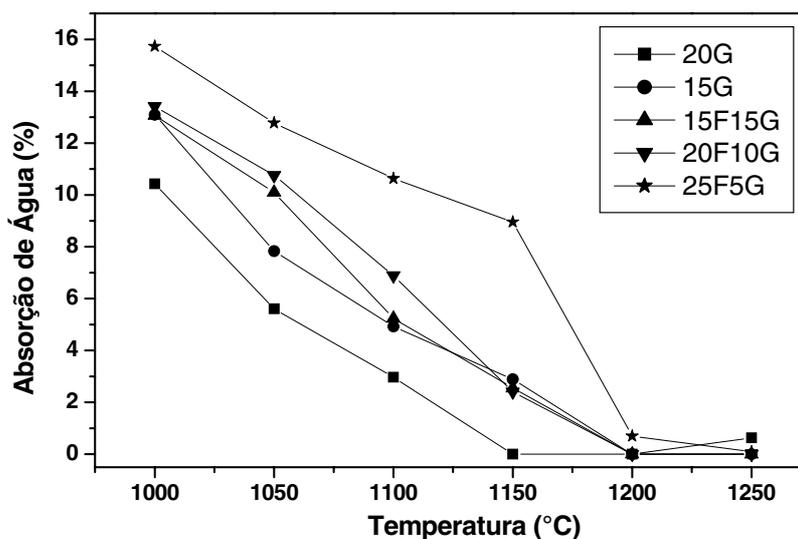


Figura 2: Absorção de água para as amostras sinterizadas de 1000-1250°C.

Substituindo diferentes quantidades de feldspato por pó de vidro em massas cerâmicas para produção de grês porcelanato produz-se uma mudança também nas quantidades dos diferentes álcalis na mistura, por exemplo cálcio e magnésio, podendo alterar as propriedades físicas da fase líquida formada durante a queima [1, 2].

O comportamento à queima apresentado pelas misturas pode ser atribuído às mudanças de composição das massas, resultado da substituição total ou parcial do feldspato pelo vidro que levou a diferenças na viscosidade dos líquidos formados nas temperaturas de queima utilizadas para produzir o grês porcelanato [2, 7-9].

Resumindo os resultados de retração linear e absorção de água, têm-se que a 1150°C a mistura 20G e a 1200°C as demais, apresentaram os melhores resultados dessas duas importantíssimas propriedades tecnológicas para pisos e revestimentos cerâmicos.

A resistência à flexão depende da composição, dimensão e morfologia das falhas existentes no corpo cerâmico. O comportamento mecânico das amostras pode se explicado levando em conta as diferentes microestruturas desenvolvidas durante a queima [10-12].

Para a temperatura máxima de queima os valores dos módulos de ruptura médios estão entre 37 e 45 MPa, ver Tabela 3. Estes valores estão de acordo com a norma ISO 10545-4 que estipula valores elevados para esse tipo de material, por exemplo 27 MPa.

Tabela 3: Propriedades físico-mecânicas das amostras sinterizadas.

Amostra	Porosidade Total (%)	Módulo de ruptura (MPa)	Módulo de Weibull (m)
20G (1150°C)	13,8	37,0	3,4
15G (1200°C)	13,2	40,0	6,5
15F15G (1200°C)	12,6	39,8	7,8
20F10G (1200°C)	12,7	44,5	7,9
25F5G (1200°C)	11,7	45,0	9,9

Apesar do módulo de ruptura da amostra 20G estar dentro da faixa aceitável para um grês porcelanato o módulo de Weibull é relativamente baixo comparando com as demais amostras estudadas. Isto se deve à menor homogeneidade da microestrutura da cerâmica obtida sem o uso de feldspato e somente o pó de vidro como fundente. Nota-se na Tabela 3 que para maiores quantidades de feldspato na mistura maior é o módulo de Weibull, indicando sua importância na confiabilidade do material produzido, ver amostra 25F5G. Mas isso não invalida a utilização do pó de vidro como fundente, pois as demais amostras com pó de vidro substituindo o feldspato também produziram cerâmicas com excelentes valores de módulo de ruptura e número de Weibull significativos para esta classe de cerâmicos, apesar de valores bem superiores serem encontrados na literatura [1, 11].

De acordo com a literatura [1, 2], o uso de resíduos de vidro, geralmente, causa aumento na porosidade, mas ao lado dos altos valores de porosidade (11,7 – 13,8%), as características mecânicas, como módulo de ruptura, dos materiais testados, estão de acordo com os padrões para grês porcelanato.

A Figura 3 mostra as fotomicrografias realizadas por MEV das amostras das misturas (a) 20G queimadas a 1150°C, (b) 15G, (c) 15F15G, (d) 20F10G e (e) 25F5G, queimadas a 1200°C. Todas as amostras apresentam aspectos de fases vítreas e fratura tipo conchoidal, indicando a formação dessa fase durante a queima. O aspecto geral é de materiais densos, com poros da ordem de 6-10 µm, isolados ao longo de todo o volume da amostra. A quantidade de feldspato parece não alterar de maneira significativa as microestruturas nas condições estudadas, pois apesar das quantidades variarem de 5 a 25%, a estrutura dos poros é muito semelhante, Fig. 3 (b-e).

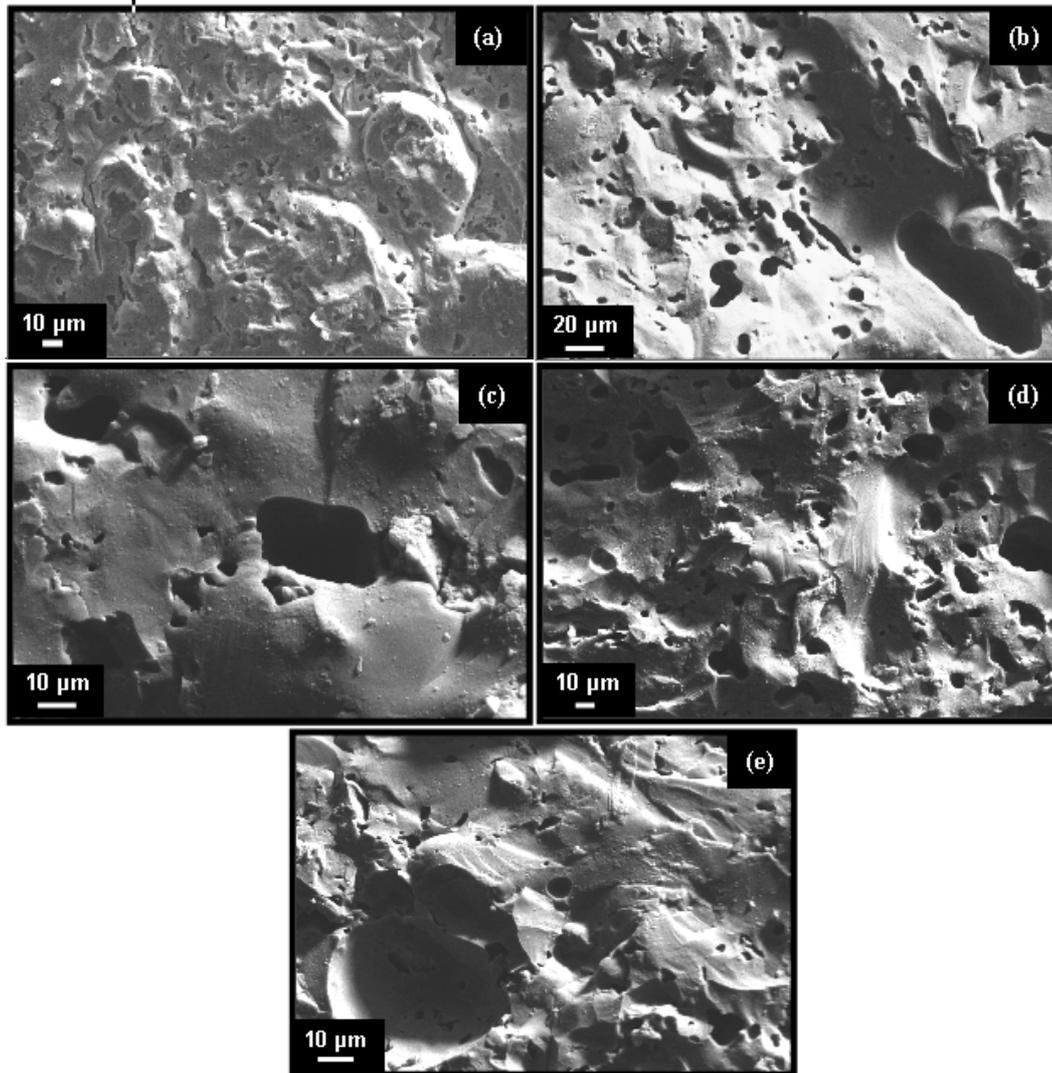


Figura 3: Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies de fratura das amostras (a) 20G queimada a 1150°C, (b) 15G, (c) 15F15G, (d) 20F10G e (e) 25F5G queimadas a 1200°C.

As fases cristalinas identificadas em todas as amostras queimadas são o quartzo e a mulita, que podem ser observadas na Figura 4. O quartzo remanescente na microestrutura é proveniente das matérias-primas, e a mulita é devido à reação entre o quartzo e a alumina contida na argila, durante a queima, ou melhor, a temperaturas acima de 1075°C [10, 13].

Apesar dos altos valores de porosidade encontrados para todas as amostras estudadas, a 25F5G, apresentou os melhores resultados de retração linear, absorção de água, módulos de ruptura e de Weibull. Entretanto, todas as outras amostras apresentaram resultados suficientes para serem classificadas como grês porcelanatos, principalmente quanto aos valores de absorção de água e módulo de ruptura.

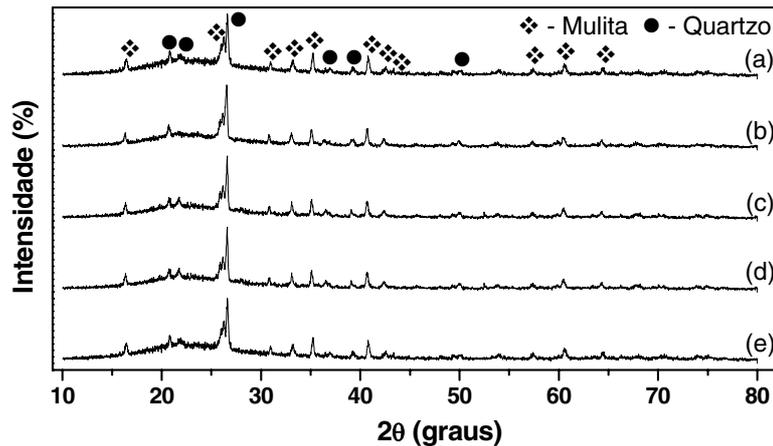


Figura 4: Resultados de difração de raios X das amostras: (a) 20G queimada a 1150°C, (b) 15G, (c) 15F15G, (d) 20F10G e (e) 25F5G queimadas a 1200°C.

4 CONCLUSÃO

A adição de resíduo de pó de vidro mostrou ser um eficiente fundente quando usado como aditivo em massas cerâmicas para produzir grês porcelanato. Além de acelerar o processo de densificação durante a queima do produto cerâmico, este material pode substituir o feldspato que é um mineral em estágio de exaustão, além de haver os problemas ambientais.

Apesar dos altos valores de porosidade encontrados para todas as amostras estudadas, as amostras referentes a composição 25F5G, apresentou os melhores resultados de retração linear, absorção de água, módulos de ruptura e de Weibull. Indicando que a substituição total do feldspato por pó de vidro não é a opção mais indicada para se obter um produto que atenda todos os requisitos necessários para o produto grês porcelanato. Entretanto, a substituição parcial do feldspato por este resíduo industrial pode proporcionar uma grande contribuição econômica e ecológica para produção de materiais cerâmicos de alto valor agregado.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP (Processo nº 02/13491-8) pelo apoio financeiro e a Pilkington Brasil pela doação do resíduo de pó de vidro.

6 REFERÊNCIAS

- [1] TUCCI, A., ESPOSITO, L., RASTELLI, E., PALMONARI, C., RAMBALDI, E., "Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, n. 1, pp. 83-92, Jan. 2004.
- [2] MATTEUCCI, F., DONDI, M., GUARINI, G., "Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles", *Ceramics International*, v. 28, n. 8, pp. 873-880, 2002.
- [3] GENNARO, R., CAPPELLETTI, P., CERRI, G., GENNARO, M., DONDI, M., GUARINI, G., LANGELLA, A., NAIMO, D., "Influence of zeolites on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, n. 13, pp. 2237-2245, Dez. 2003.
- [4] ABADIR, M.F., SALLAM, E.H., BAKR, I.M., "Preparation of porcelain tiles from Egyptian raw materials", *Ceramics International*, v. 28, n. 3, pp. 303-310, 2002.
- [5] APPENDINO, P., FERRARIS, M., MATEKOVITS, I., SALVO, M., "Production of glass-ceramic bodies from the bottom ashes of municipal solid waste incinerators", *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, pp. 803-810, Maio 2004.

- [6] CAMPOS, M., VELASCO, F., MARTINEZ, M. A., TORRALBA, J.M., “Recovered slate waste as raw material for manufacturing sintered structural tiles”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, pp. 811-819, Maio 2004.
- [7] MARGHUSSIAN, V.K., MAGHSOODIPOOR, A., “Fabrication of unglazed floor tiles containing Iranian copper slags”, *Ceramics International*, v. 25, pp. 617-622, 1999.
- [8] CHEESEMAN, C.R., SOLLARS, C.J., MCENTEE, S., “Properties, microstructure and leaching of sintered sewage sludge ash”, *Resources, conservation and recycling*, v. 40, pp. 13-25, Set. 2003.
- [9] DURAN, P., TARJAT, J., MOURE, C., “Sintering behavior and microstructural evolution of agglomerated spherical particles of high-purity barium titanate”, *Ceramics International*, v. 29, pp. 419-425, 2003.
- [10] LEONELLI, C., BONDIOLI, F., VERONESI, P., ROMAGNOLI, M., MANFREDINI, T., PELLACANI, G.C., CANNILLO, V., “Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, n. 6, pp. 785-793, Jun. 2001.
- [11] ESPOSITO, L., SALEM, A., TUCCI, A., GUALTIERI, A., JAZAYERI, S. H., “The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles”, *Ceramics International*, v. 31, n. 2, pp. 233-240, 2005.
- [12] HERNÁNDEZ-CRESO, M.S., RINCÓN, J. Ma., “New porcelainized stoneware materials obtained by recycling of MSW incinerator fly ashes and granite sawing residues”, *Ceramics International*, v. 27, pp. 713-720, 2001.
- [13] DONDI, M., ERCOLANI, G., MELANDRI, C., MINGAZZINI, C., MARSIGLI, M., “The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructural and mechanical properties”, *Interceram*, v. 28, n. 2, pp. 75-82, 1999.