

Otimização de Desempenho e Custo na Produção de Placas Cerâmicas: Obtenção de Brancura e Opacidade Utilizando Zircônio

Simon Cook^a, Jorge Masbate^a, Chris Barrington^{a*}

^a Associação Industrial do Zircônio, Camberley, Grã-Bretanha

*e-mail: cbarrington@zircon-association.org

Resumo

Segundo a opinião da Associação Industrial do Zircônio (ZIA), na produção global de placas cerâmicas o zircônio permanece como a escolha técnica para se obter opacidade e alvura. Apesar da volatilidade de preço para o período de 2011-2012, o papel crucial do zircônio na produção de placas cerâmicas parece ter se sustentado, apesar de que as tentativas de substituição do zircônio por branqueadores alternativos, principalmente a alumina calcinada, tenham aumentado. Como ocorre com a maioria das matérias-primas, as tentativas de substituição do zircônio têm sido incentivadas quando a dinâmica de oferta e demanda levam os preços acima dos níveis de mercado. Entretanto, após o pico de 2012, tem sido evidente um nível de preço mais baixo e mais estável para o zircônio. Deste modo, a ZIA acredita que é o momento para os produtores de placas cerâmicas reavaliarem as vantagens do zircônio na fabricação cerâmica, principalmente em função de seu valor econômico relativo. Com base nestes dados, a ZIA contratou o Instituto de Tecnologia Cerâmica (ITC) da Espanha para realizar um estudo comparativo do desempenho do zircônio contra materiais alternativos para aplicação em placas cerâmicas, como substratos, vidrados, fritas e engobes. Este artigo apresenta as principais conclusões, principalmente o efeito do tamanho de partícula do opacificante no desempenho de placas cerâmicas de porcelanato.

Palavras-chave: zircônio, brancura, opacificante, valor econômico, placa cerâmica.

1. Introdução

O zircônio micronizado é usado como opacificante para a produção de engobes, vidrados opacos e massas de porcelanato [1-2]. O preço do zircônio, como o de qualquer outro material, é governado por fatores de oferta e demanda. Níveis de preços mais elevados, como os vistos em 2011-2012 (Figura 1), tendem a incentivar tentativas de substituição do zircônio por materiais alternativos. Na maioria dos casos, a substituição prejudica as propriedades do produto, principalmente a brancura e a opacidade. Entretanto, por razões econômicas estas variações de qualidade têm sido aceitas.

Na fabricação do corpo do porcelanato o zircônio é usado em composições com variados graus de brancura, tendo uma proporção significativa nas placas produzidas. Em 2006 um pico no preço do zircônio levou a uma redução considerável no teor de zircônio usado nas composições dos corpos cerâmicos, que em alguns casos chegou a 40%, com a consequente redução da brancura. Alguns esforços foram feitos para compensar a consequente perda de brancura, como o uso de matérias-primas de maior qualidade, a redução do teor de argilas e o uso de feldspatos e areias com pequeno teor de óxidos cromóforos [3-5]. Também surgiram misturas de matérias-primas branqueadoras, feitas com um ou mais opacificantes, incluindo alumina, junto com vários aditivos usados para compensar a alteração

de desempenho causada pelas distintas propriedades dos opacificantes.

Como ocorre para os corpos cerâmicos, os produtores de engobes e vidrados tiveram de reduzir seus custos com a utilização de materiais mais baratos, resultando em que o zircônio foi substituído em algumas aplicações, tipicamente por alumina.

Uma exceção é o uso do zircônio em fritas opacas para vidrados; neste caso, os trabalhos de pesquisa e desenvolvimento mostraram que não há substitutos viáveis para o zircônio neste tipo de frita. Alguns potenciais substitutos existem, mas não são adequados devido a razões técnicas e estéticas, ou mesmo ambas.

Desde a alta de preço de 2011-2012, os preços dos opacificantes de zircônio têm reduzido drasticamente para um nível muito mais estável, que se mantém desde então, como mostra a Figura 1. Isto deveria prontificar os produtores cerâmicos a reavaliar as vantagens e, mais importante, o valor econômico relativo dos opacificantes de zircônio em relação às alternativas, como os branqueadores baseados em alumina calcinada.

O estudo do ITC objetiva determinar o desempenho do zircônio micronizado em relação à alumina calcinada para aplicação em corpos de porcelanato, em engobes e em vidrados.

2. Materiais e Métodos

2.1. Composições de porcelanato

O objetivo desta seção é determinar a influência sobre o processamento e as propriedades das placas de porcelanato quando nas composições do corpo cerâmico o silicato de zircônio é inteiramente substituído por alumina. Para este estudo, a composição padrão (B-ZR) consistia de (% em massa) 30% de argila ucraniana, 50% de feldspato turco, 15% de quartzo e 5% de zircônio (com $d_{50} = 1,4 \mu\text{m}$) que foi usada como referência. O zircônio foi completamente substituído por dois tipos de alumina calcinada, comumente usada na fabricação de placas de porcelanato, AL1 (com $d_{50} = 5,2 \mu\text{m}$) e AL2 (com $d_{50} = 5,1 \mu\text{m}$). Em seguida, composições com diferentes níveis de alumina foram testadas para determinar o teor de alumina que resultava na mesma brancura (coordenada L^*) da composição de referência contendo zircônio.

As distintas matérias-primas foram misturadas nos percentuais apropriados e foram moídas a úmido com água até ser obtido um resíduo de 2,0% na malha de 40 μm . As suspensões resultantes foram secas sob lâmpadas de infravermelho e foram moídas a seco.

Os dados das curvas de defloculação para as composições testadas são mostradas na Tabela 1. A composição com zircônio apresenta o melhor comportamento em defloculação, com menor tixotropia e viscosidade. Os dados obtidos para as aluminas foram muito similares uns aos outros.

Corpos de prova cilíndricos, com 4 cm de diâmetro e aproximadamente 7 mm de espessura, foram formados por

pressagem uniaxial, a um teor de umidade de pressagem de 5,5%, em base de massa seca, a uma pressão de 30 MPa. Os corpos de prova foram secos a 110 °C até massa constante e então foram queimados em um ciclo de queima rápida, com 6 min de patamar à máxima temperatura, em um forno elétrico de laboratório. A taxa de aquecimento foi de 25 °C/min.

2.2. Composições de engobe

Também foram efetuados testes substituindo-se o zircônio em uma composição de engobe usada para a produção de placas para parede. A composição do engobe de referência (E-ZR) continha, em % em massa, 35% de frita opaca, 20% de feldspato sódico, 25% de argila branca, 12% de quartzo e 8% de zircônio. Duas amostras de alumina comercial foram utilizadas como substitutas para o zircônio, AL3 ($d_{50} = 45 \mu\text{m}$) e AL4 ($d_{50} = 15 \mu\text{m}$).

As composições de engobe foram caracterizadas determinando-se seu comportamento em queima para composições de engobe prensadas, o intervalo de queima em função da variação das características estéticas de placas engobadas com a temperatura, e sua expansão térmica.

Também foi realizada uma caracterização microestrutural, que consistiu na identificação das estruturas cristalinas aparentes (DRX) e na observação das camadas de engobe, por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.3. Composições de vidro

Testes foram feitos substituindo o zircônio em composições de vidro usadas para a produção de placas de porcelanato esmaltadas. A composição do vidro de

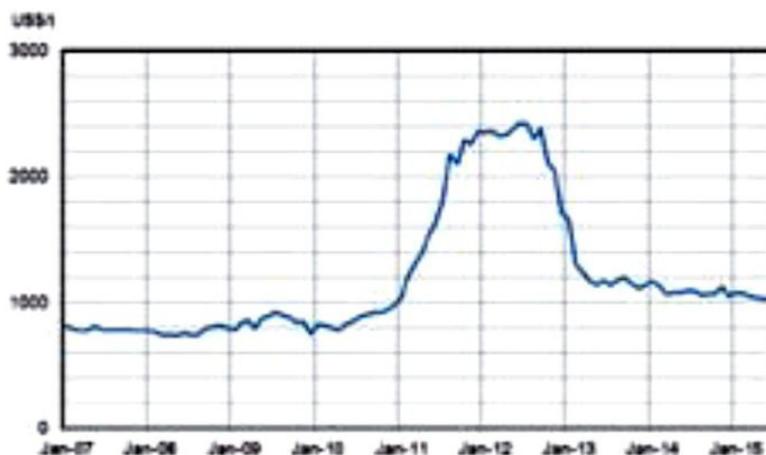


Figura 1. Indicativo da tendência de preço do zircônio, 2007-2015. Fonte: Iluka/TZMI.

Tabela 1. Comportamento quanto à defloculação.

Composição	B-ZR	B-AL1	B-AL2
Conteúdo em sólidos (%)	71	71	71
Viscosidade mínima (cP)	420	550	550
Conteúdo em defloculante (%)	0,29	0,25	0,26
Tixotropia (°G dif.)	14	22	30

referência (G-ZR) continha, % em massa, 30% de frita mate, 20% de wollastonita, 26% de nefelina sienítica, 5% de alumina, 5% de quartzo, 8% de caulim e 6% de zircônio. Duas amostras de alumina comercial, as mesmas usadas para as composições dos engobes (AL3 e AL4), foram usadas em substituição ao zircônio. As composições de vidro foram referidas como G-AL3 e G-AL4.

As composições de vidro foram caracterizadas pela determinação de seu comportamento à fusão por microscopia de aquecimento, intervalo de queima em função da variação das características estéticas de placas esmaltadas com a temperatura, e sua expansão térmica.

Também foi realizada uma caracterização microestrutural, que consistiu na identificação das estruturas cristalinas aparentes (DRX) e na observação das camadas de vidro por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Finalmente, as placas esmaltadas foram caracterizadas pela determinação de sua resistência química e resistência ao desgaste por tráfego de pedestres.

3. Resultados e Discussão

3.1. Composições de porcelanato

A Tabela 2 mostra as propriedades das composições de porcelanato (densidade aparente, retração linear, absorção de água e coordenadas cromáticas) na máxima temperatura de densificação (T_{\max}), sendo esta a temperatura de queima em um ciclo industrial.

O uso de alumina aumentou a máxima temperatura de densificação e a retração, o que modificou o tamanho

final das placas. Os maiores valores de retração podem ser relacionados com a maior porosidade nos compactos secos quando as duas aluminas foram utilizadas.

As duas aluminas resultaram em placas com uma menor coordenada L^* que aquela da composição que continha zircônio. Os valores de a^* e b^* resultaram um pouco maiores.

A composição com zircônio mostrou a menor porosidade fechada, enquanto as composições com as duas aluminas mostraram porosidade fechada semelhante. As imagens de MEV (Figura 2) revelam diferenças significativas entre as partículas de zircônio e de alumina. As partículas de zircônio são muito pequenas ($< 5 \mu\text{m}$), enquanto as partículas de alumina são muito maiores em alguns casos ($< 10 \mu\text{m}$). A resistência às manchas é relacionada à porosidade fechada. Em consequência, a composição com zircônio mostra uma resistência às manchas ligeiramente melhor.

Deste modo, quando é adicionado 5% em massa de alumina calcinada ao porcelanato, as diferenças entre o zircônio e a alumina não são críticas. Entretanto, a necessidade de aumentar o teor de alumina para se obter a mesma brancura da composição que contém zircônio deve aumentar estas diferenças.

Novos testes foram conduzidos com outras composições, nas quais o tamanho de partícula e os teores de alumina e zircônio foram modificados, para determinar o efeito do tamanho de partícula do opacificante e para obter porcelanatos contendo alumina com uma brancura similar àquela da composição contendo 5% em massa de zircônio. A Figura 3 mostra alguns dos resultados obtidos.

Tabela 2. Propriedades à máxima temperatura de densificação (T_{\max}).

Composição	B-ZR	B-AL1	B-AL2
T_{\max} (°C)	1219	1224	1227
Densidade aparente (g/cm ³)	2,492	2,474	2,474
Retração linear (%)	8,5	8,8	8,7
Absorção de água (%)	<0,1	<0,1	<0,1
L^*	84,2	82,0	82,3
a^*	0,5	0,8	0,9
b^*	8,9	9,3	9,0
Resistência à flexão (kgf/cm ²)	700 ± 10	720 ± 10	690 ± 10

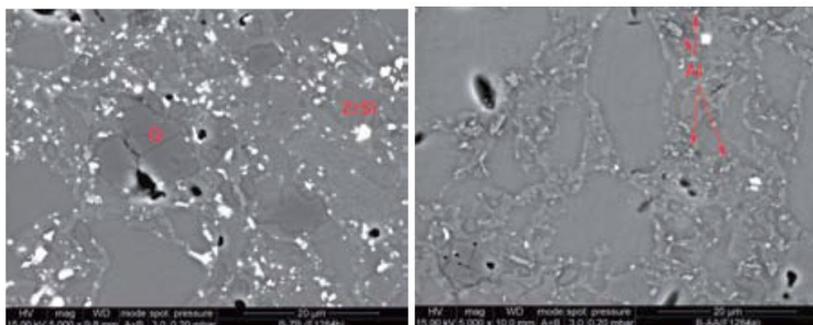


Figura 2. Seções transversais de amostras de placas de porcelanato: B-ZR (esq.), B-AL1 (dir.). Fases identificadas: ZrSi = zircônio micronizado (partículas brancas); Q = quartzo; e Al = alumina (partículas cinzas).

Tipicamente, o zircônio para corpos de porcelanato com qualidade “cinco” (os círculos verdes no gráfico da Figura 3) tem um tamanho de partícula (d_{50}) de aproximadamente 1,5 μm , embora muitos zircônios micronizados comercialmente disponíveis são mais finos, com d_{50} na faixa de 1,0-1,3 μm .

Por outro lado, a alumina comercialmente disponível para substituição de zircônio em corpos de porcelanatos tem um tamanho de partícula (d_{50}) entre 3-5 μm (círculos laranja no gráfico).

A partir da Figura 3 pode-se observar que um teor de 5,0% em massa de zircônio com d_{50} de 1,5 μm corresponde a aproximadamente 7,5% em massa de alumina com d_{50} de 4 μm para resultar em corpos de porcelanato com um valor de L^* similar a 84,6. Além disto, a inclinação das linhas de L^* vs tamanho de partícula são muito diferentes para o zircônio e para a alumina. Para o zircônio, a inclinação é significativamente maior, havendo assim um grande aumento em desempenho se o opacificante for moído a um tamanho menor. Para a alumina o benefício de uma moagem mais fina é muito menor.

Conseqüentemente, para um zircônio mais fino ($d_{50} = 1,2 \mu\text{m}$) o teor de alumina necessário para se obter um mesmo nível de brancura é maior, próximo a 8,5%. Assim, para se obter um mesmo valor L^* , a quantidade de alumina a ser adicionada à formulação de porcelanato deve ser entre 50-70% maior do que quando zircônio micronizado mais fino é usado, isto dependendo do tamanho de partícula do zircônio.

3.2. Composições de engobe

A determinação do comportamento na queima (Tabela 3) mostrou que a substituição do zircônio por alumina levou a um aumento da refratariedade do engobe, i.e., foi necessária uma maior temperatura de queima para se obter a mesma absorção de água. Seria possível corrigir isto aumentando-se o teor de fluxos no engobe, para então reduzir a temperatura de queima a um nível apropriado, o que não foi feito neste estudo.

As placas engobadas com o engobe contendo zircônio (Figura 4) resultaram em maiores valores para a coordenada L^* , i.e., maior opacidade e maior brancura,

para absorção de água igual a zero a 1100 °C. A alumina produziu engobes mais brancos em temperaturas mais baixas, mas para absorção de água não nula. Este efeito se deve a maior opacidade da camada de engobe com zircônio. Com relação à expansão térmica, nenhuma alteração significativa foi observada quando o zircônio foi substituído por alumina. O mesmo ocorre com a microestrutura, com exceção da presença de partículas de alumina em vez de partículas de zircônio, nenhuma alteração significativa na microestrutura, determinada por DRX e MEV, foi observada (Figura 5).

3.3. Composições de vidro

A substituição do zircônio por alumina aumentou a refratariedade do vidro (Tabela 4). Os vidrados preparados com alumina mostraram maiores valores em suas temperaturas características. Em geral, os vidrados preparados com alumina exibiram maior brancura, mas um brilho muito menor (Figura 6). Entretanto, não foi observada alteração na expansão térmica.

O uso de alumina aumentou a formação de fases cristalinas (Figura 7).

A caracterização microestrutural mostrou que, para este tipo de vidro, o uso de alumina em vez de zircônio favoreceu a formação de novas fases cristalinas, como anortita, labradorita e gahnita. Como a quantidade destas fases cristalinas aumentou, a refratariedade e a opacidade do vidro aumentaram e o seu brilho diminuiu.

Esta contribuição à opacidade depende do tamanho e do índice de refração dos novos cristais. A gahnita tem um alto índice de refração (1,80), enquanto que os valores para a anortita e para a labradorita são menores, 1,58 e 1,56, respectivamente. Deve-se levar em conta que a alumina, com um índice de refração de 1,77, também contribui para a opacidade do vidro.

A presença de fases cristalinas em um vidro aumenta sua resistência ao desgaste, então o uso de alumina também aumentará a resistência ao desgaste, como mostram os resultados de determinação de resistência ao desgaste pelo tráfego de pedestres (UNE EN ISO 10545-7: 1999) mostrados na Tabela 5.

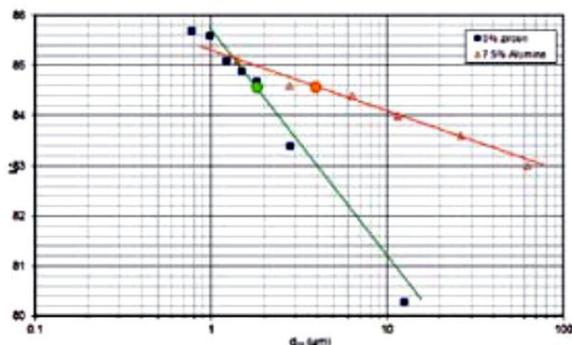


Figura 3. Evolução da coordenada L^* com o tamanho de partícula do opacificante para composições de corpos de porcelanatos com adição de 5% em massa de zircônio e 7,5% em massa de alumina, respectivamente.

Tabela 3. Propriedades das composições de engobe prensadas e queimadas: absorção de água = 0%.

Composição	E-ZR	E-AL3	E-AL4
Temperatura (°C)	1080	1090	1100
Densidade aparente (g/cm ³)	2,305	2,130	2,119

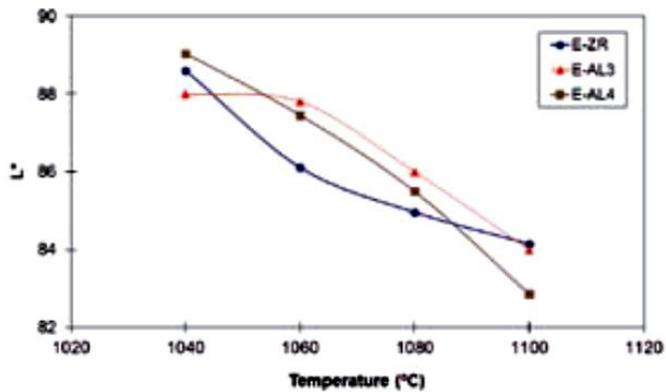


Figura 4. Variação da coordenada cromática L* com a temperatura para placas engobadas.

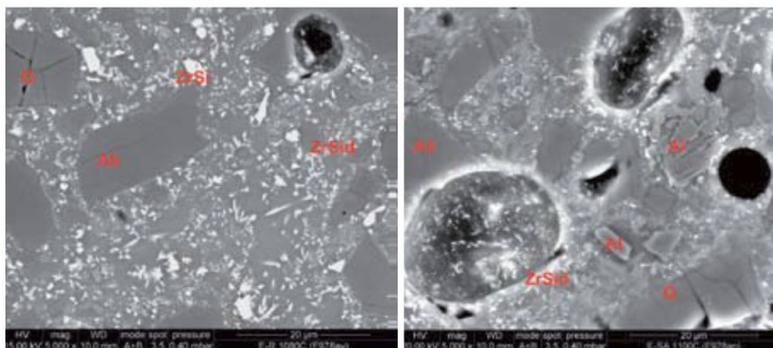


Figura 5. Seções transversais das composições prensadas de engobe: E-ZR 1080 °C (esq.), E-AL3 1100 °C (dir.). Fases identificadas: ZrSi = zircônio micronizado; Q = quartzo; Al = alumina; Ab = albita; ZrSid = zircônio devitrificado a partir da frita opaca.

Tabela 4. Temperaturas características para os vidrados testados (°C).

Temperaturas características (°C)	G-ZR	G-AL3	G-AL4
Temperatura de início de retração	915	1090	925
Temperatura de fim de retração	1170	1215	1200
Temperatura de amolecimento	1185	1260	1225
Temperatura de meia-esfera	1245	1300	1265
Temperatura de fusão	1275	1315	1285

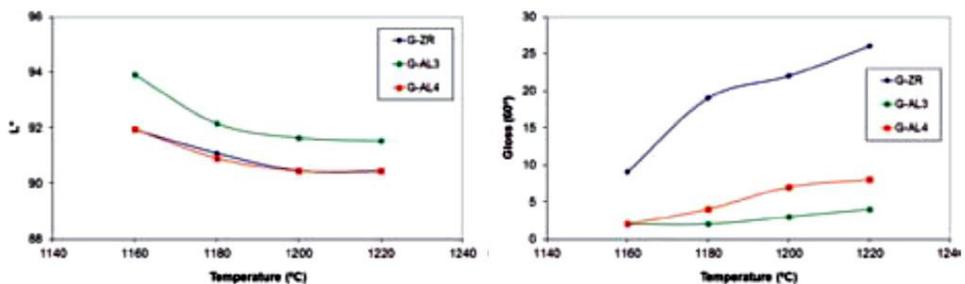


Figura 6. Variação da coordenada cromática L* (esq.) e brilho (dir.) com a temperatura para placas esmaltadas.

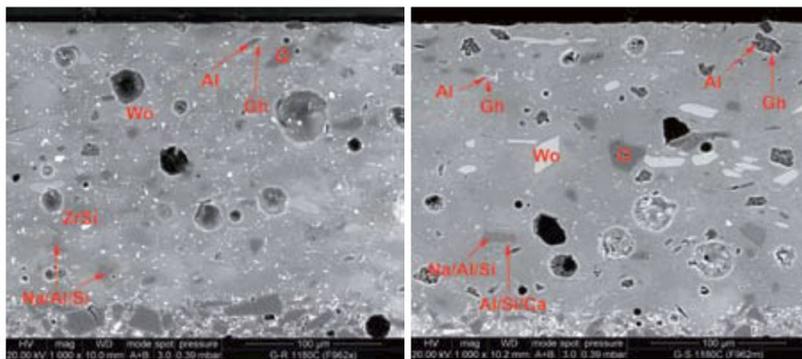


Figura 7. Seções transversais das composições de vidro: G-ZR 1180 °C (esq.), G-AL4 1180 °C (dir.). Fases identificadas: ZrSi = zircônio micronizado; Q = quartzo; Al = alumina; Wo = wollastonita; Gh = gahnita; Na/Al/Si = fase rica em sódio, alumínio e silício; e Al/Si/Ca = camada de reação rica em alumínio, silício e cálcio.

Tabela 5. Resistência ao desgaste pelo tráfego de pedestres.

Placas esmaltadas	Resultado	Estágio da abrasão	Classe
G-ZR	Alteração visível na aparência (*)	2500 revoluções	H4
G-AL3	Alteração visível na aparência (*)	> 10 000 revoluções	H6
G-AL4	Alteração visível na aparência (*)	7500 revoluções	H5

*Alteração na aparência devido ao manchamento da superfície.

4. Conclusões

Este artigo reporta um estudo comparativo do uso de zircônio micronizado e alumina calcinada como opacificantes em corpos, engobes e vidrados de placas de porcelanato.

Nos corpos de porcelanato foi necessário aumentar o teor de alumina em 50-70% em massa para obter o mesmo grau de brancura. Estes resultados permitem se fazer uma comparação econômica apropriada. O uso de alumina prejudicou a reologia das suspensões, aumentou a temperatura de queima e reduziu o tamanho final da placa. Para produtos polidos, a alumina aumentou ligeiramente a porosidade fechada. Como resultado, a composição contendo zircônio resultou em uma melhor resistência às manchas.

Os resultados obtidos em função do tamanho de partícula nos corpos das placas de porcelanato mostraram que, para o zircônio houve uma significativa melhora no desempenho quando o opacificante foi moído a um tamanho menor. Para a alumina o benefício de uma moagem mais fina foi muito menor.

A substituição do zircônio nas composições de engobe e vidrado aumentaram a refratariedade.

No caso das composições de engobe, para se utilizar alumina como opacificante é necessária a reformulação da composição. Para os vidrados, o uso de alumina diminuiu significativamente o brilho destes devido a favorecer a

formação de fases cristalinas que dificultam a obtenção de vidrados com um acabamento que não seja mate.

Deste modo, este estudo fornece aos produtores de placas cerâmicas dados de desempenho para o zircônio e suas alternativas, tornando possível comparações de valor econômico.

Agradecimentos

Os autores agradecem a assistência e cooperação do Instituto de Tecnologia Cerâmica da Espanha pela preparação deste artigo.

Referências

1. CONCENTRATE, Z. Global Industry Markets & Outlook. Roskill 2014 report. <http://www.roskill.com/reports/industrial-minerals/zirconium/leaflet>. 17.07.2015
2. ILUKA CERAMICS TILE STUDY: 07.03.2014. www.iluka.com/docs/default-source/mineral-sandsbriefing-papers/iluka-ceramics-tile-study-%287-mar-2014%29; 17.07.2015
3. FERRARI, S.; GUALTIERI, A.F.: The use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics. Appl. Clay Sci. 32 (2006) [1-2] 73-81.
4. SALEM, A.; et al.: Effect of nepheline syenite on the colorant behavior of porcelain stoneware body. J. Ceram. Process. Res. 10 (2009) [5] 621-627.
5. FERRARI, S.; et al.: The use of talc in super-white porcelain tile bodies: mineralogy, chemistry and microstructure. C+CA (2004) [3-4] 69-83.