

Efeito da Substituição de Feldspato por Vidro Precursor de Vitrocerâmico a Base de Cordierita no Comportamento Térmico e nas Propriedades Tecnológicas de Uma Massa de Porcelanato

Oscar Rubem Klegues Montedo^{a*}, Thays de Oliveira Guidolin^a, Antonio Pedro Novaes de Oliveira^b

^a Laboratório de Cerâmica Técnica – CerTec, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM, Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, Criciúma, SC, Brasil

^b Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos – VITROCER, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGMAT, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, SC, Brasil

*e-mail: oscar.rkm@gmail.com

Resumo

Porcelanato é um revestimento cerâmico de elevado valor técnico e comercial, e que, de acordo com a ABNT NBR 15463:2007, deve apresentar absorção de água igual ou inferior a 0,5%. São produzidos a partir de matérias-primas argilosas, quartzo e feldspatos a temperaturas em torno de 1200 °C. Os feldspatos têm a função de facilitar a densificação do material por meio de sinterização por formação de fase líquida. Entretanto, grandes quantidades de fase vítrea residual são formadas no resfriamento, fragilizando o material. Uma alternativa para minimizar esta fragilidade, seria a substituição parcial ou total do feldspato por um vidro precursor de uma composição vitrocerâmica. Esta composição produziria líquido no aquecimento, mas cristalizaria no resfriamento, reduzindo a fragilidade e, possivelmente, a deformabilidade do material obtido. Assim, este trabalho teve por objetivo a avaliação do emprego de uma composição vitrocerâmica a base de cordierita para melhorar a densificação e as propriedades técnicas de porcelanatos. Diferentes adições de uma frita cerâmica a base de cordierita a uma composição de porcelanato foram efetuadas. O comportamento de cada composição foi avaliado por dilatométrica óptica. Corpos de prova foram queimados em diferentes temperaturas, de acordo com seu comportamento térmico. Os corpos de prova sinterizados foram caracterizados para se avaliar a absorção de água, a microestrutura e a resistência mecânica à flexão. Os resultados mostraram que a composição C1, com substituição de 11,25% em massa de feldspato pela frita, apresentou o melhor desempenho, aumentando o módulo de elasticidade e a resistência mecânica à flexão e reduzindo a absorção de água e a deformação pirolástica.

Palavras-chave: materiais cerâmicos, porcelanato, vitrocerâmicos, cordierita, propriedades tecnológicas.

1. Introdução

O Brasil está entre os principais produtores mundiais de revestimentos cerâmicos. De acordo com a Anfacer [1], em 2016 foram produzidos 792 milhões de metros quadrados e as vendas totais atingiram 800 milhões de metros quadrados, sendo 94,3 milhões no mercado externo.

O porcelanato é o principal revestimento cerâmico produzido devido às suas características técnicas (baixa absorção de água, impermeabilidade e elevada existência mecânica, dentre outras) e estéticas [2].

As composições dos porcelanatos variam bastante, porém, a base da massa cerâmica é constituída por uma mistura de argilas, feldspatos e quartzo, dentre outros componentes. As formulações típicas contêm entre 30 a 40% de argilas, 5 a 20% de quartzo e entre 45 a 55% de feldspato, além de possivelmente caulim e outros materiais fundentes [3]. O feldspato inclui uma série de silicatos de alumínio, abrangendo frações variadas de potássio, sódio, cálcio e bário. Sua função na composição cerâmica é favorecer a sinterização a uma temperatura mais baixa [4].

As placas de porcelanato vêm sendo produzidas em formatos cada vez maiores. Visando a redução no custo operacional, muitas empresas têm buscado reduzir a espessura destas placas e reduzir o ciclo de queima. Isto reduz o consumo de matérias-primas e de energia, aumenta a produtividade e tende a melhorar os indicadores ambientais. Todavia, surgem dificuldades relacionadas à estabilidade dimensional destas placas. Isto ocorre porque a placa não suporta seu próprio peso com a quantidade de fase líquida formada durante a sinterização, levando à deformação.

Uma alternativa para minimizar este efeito poderia ser a substituição de arte do feldspato por um vidro precursor de um material vitrocerâmico. Os vitrocerâmicos podem ser considerados materiais policristalinos contendo fase vítrea residual e obtidos a partir da fusão, solidificação e cristalização controlada de vidros de composições especificamente preparadas para uma determinada aplicação [5,6]. Portanto, uma determinada composição vitrocerâmica poderia produzir líquido no aquecimento da

composição de porcelanato, favorecendo a sinterização, mas cristalizaria no resfriamento, reduzindo a fragilidade e, possivelmente, a deformabilidade do material obtido.

A composição vitrocerâmica poderia ser escolhida de tal forma a criar tensões residuais compressivas na interface com as demais partículas do porcelanato, melhorando as propriedades mecânicas [7,8]. Haveria, assim, redução da temperatura de sinterização com melhoria de algumas propriedades do material obtido. Esta hipótese é plausível e foi testada neste trabalho.

Este trabalho teve por objetivo investigar o efeito da substituição de feldspato por uma frita precursora de um vitrocerâmico a base de cordierita na composição de um porcelanato técnico, avaliando-se os efeitos dessa substituição na temperatura de queima, propriedades mecânicas e físicas do material obtido.

2. Materiais e Métodos

Para a formulação de porcelanato técnico, foram utilizadas as seguintes matérias-primas: argila plástica, feldspato potássico, caulim, quartzo e frita (Colorminas Colorificio e Mineração LTDA). A partir da formulação típica de um porcelanato (formulação padrão) foram obtidas outras quatro composições, conforme mostrado na Tabela 1. As composições químicas da frita precursora e das composições foram determinadas por fluorescência de raios X (FRX, Philips PW 2400). Os teores de boro e lítio foram determinados por espectrometria de absorção atômica (AA, Unicam Solaar 969).

O comportamento térmico da frita foi avaliado por análise termogravimétrica (Analisador simultâneo DSC/TG TA Instruments SDT Q600, 10 °C/min em ar sintético). Cada composição foi moída a úmido em um moinho planetário (Retsch PM100) com esferas de zircônia de 5 mm. Após a moagem, cada barbotina foi peneirada em peneira de malha 325 mesh e, em seguida, secada por 24 h em uma estufa de laboratório (Cienlab CE-220/100) a 100 ±1 °C. Depois da secagem, os pós foram umidificados (7% de umidade), desagregados em peneira de malha 35 mesh e deixados em repouso por 24 h. Em seguida, os pós foram conformados por prensagem uniaxial em uma prensa hidráulica (Gabbrielli 110T) com pressão específica de 35 MPa. Em seguida, os corpos de prova prensados foram secados por 24 h em uma estufa de laboratório (Cienlab CE-220/100) a 100 ±1 °C. Para se determinar a temperatura de queima, foi realizado o ensaio de dilatometria ótica (dilatômetro TA Instruments MISURA

HSM ODHT, 10 °C/min) para cada composição. A partir dos resultados obtidos, foi determinada a temperatura máxima de queima de 1220 °C para todas as composições estudadas. A seguir, novo ensaio de dilatometria ótica (dilatômetro TA Instruments MISURA HSM ODHT, 10 °C/min) foi realizado para cada composição, no intuito de se definir o patamar de queima necessário para se atingir a máxima retração linear de queima. Os corpos de prova prensados foram, então, queimados em forno mufla de laboratório (Fortelab 1600, 10 °C/min) nas condições especificadas pelo ensaio de dilatometria ótica. Após a sinterização das peças, as composições foram caracterizadas por meio das seguintes técnicas: difratometria de raios X (DRX Shimadzu XRD-6000) determinação das densidades aparente (dimensional) e real (picnometria, picnômetro ULTRAPYC 1200e), a partir das quais foi determinada a porosidade; determinação do módulo de elasticidade (ATCP); determinação da absorção de água (ABNT NBR 13.818/1997); determinação da resistência à flexão a três pontos (máquina de ensaios mecânicos EMIC DL 2000), realizado em sete amostras de cada composição, medindo 5 mm × 4,5 mm × 3,5 mm com velocidade de carregamento de 1 mm/min; determinação da piroplasticidade por fleximetria ótica (Flexímetro TA Instruments Flex ODLT); e análise microestrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Zeis EVO MA10).

3. Resultados e Discussão

A Tabela 2 mostra a composição química da frita precursora do vitrocerâmico a base de cordierita e das composições estudadas. Esta tabela mostra que a frita obtida é majoritariamente composta de sílica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) e magnésia (MgO), com relação molar muito próxima (2,0MgO·1,7Al₂O₃·4,3SiO₂) da composição estequiométrica da fase cordierita (Mg₂Al₄Si₅O₁₈). O óxido de boro (B₂O₃) foi adicionado para reduzir a viscosidade do fundido, facilitando seu escoamento do cadinho. Além disso, favorece a formação de fase líquida durante a sinterização.

A Figura 1 mostra o comportamento térmico (DSC) da frita empregada, indicando a temperatura de transição vítrea (T_g) a ~780 °C e a temperatura de cristalização (T_c) da fase cordierita a ~940 °C.

Para comprovar o estado amorfo da frita precursora e as fases cristalinas formadas após o tratamento térmico, foi realizado DRX em amostra em pó do vidro e tratado

Tabela 1. Composições das massas cerâmicas estudadas.

Composições	Argila Plástica (%)	Caulim (%)	Quartzo (%)	Feldspato (%)	Frita (%)
C0	30%	15%	10%	45%	0%
C1	30%	15%	10%	33,75%	11,25%
C2	30%	15%	10%	22,5%	22,5%
C3	30%	15%	10%	11,25%	33,75%
C4	30%	15%	10%	0%	45%

Tabela 2. Análise química da frita de vitrocerâmico de cordierita e das composições estudadas.

Óxidos	Composição química (% em peso)					
	Frita	C0	C1	C2	C3	C4
SiO ₂	45,25	66,81	64,88	62,30	60,13	57,69
Al ₂ O ₃	31,22	19,51	20,89	22,11	23,59	24,97
MgO	14,17	0,22	1,78	3,35	4,95	6,61
TiO ₂	2,97	0,43	0,94	1,43	1,93	2,73
B ₂ O ₃	4,31	<0,05	0,50	1,03	0,88	1,18
CaO	<0,05	0,16	0,22	0,27	0,32	0,37
Fe ₂ O ₃	0,38	0,58	0,61	0,64	0,68	0,68
K ₂ O	0,06	5,52	4,29	3,03	1,60	0,45
Na ₂ O	0,23	1,51	1,19	0,81	0,47	0,13
SrO	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
P.F.	<0,39	4,60	4,60	4,80	4,79	4,90
Na ₂ O+K ₂ O+ B ₂ O ₃	4,6	7,5	6,0	4,8	3,0	1,8

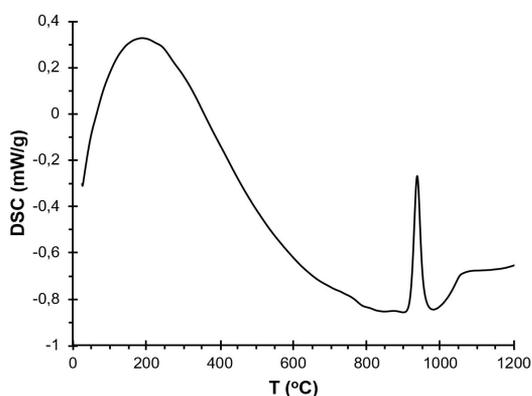


Figura 1. DSC da frita empregada.

termicamente a 980 °C. A Figura 2 mostra os resultados obtidos.

A Figura 3 mostra os resultados de expansão térmica das formulações investigadas. Desta figura pode-se observar que, com o aumento do teor de substituição de feldspato pela frita, há redução da temperatura de início da sinterização e redução da expansão térmica (aumento da retração térmica) com o aumento da temperatura.

Embora o teor de óxidos fundentes (Na₂O+K₂O+ B₂O₃) tenha diminuído com o aumento do teor de frita, e conseqüente redução do teor de feldspato, observa-se uma antecipação do início da sinterização nas composições estudadas. Isto deve-se o início de formação de fase líquida, causado pela frita, a partir da T_g a ~780 °C. A partir da T_g, ocorre redução da viscosidade do líquido formado com o aumento da temperatura, a partir da frita, que favorece a densificação do material. Entretanto, observa-se que este efeito é reduzido por volta de 940 °C devido à cristalização da fase cordierita, conforme mostrado nas Figuras 1 e 2. Por outro lado, a substituição total do feldspato pela frita, composição C4, reduziu a retração térmica máxima da composição (mínima expansão térmica).

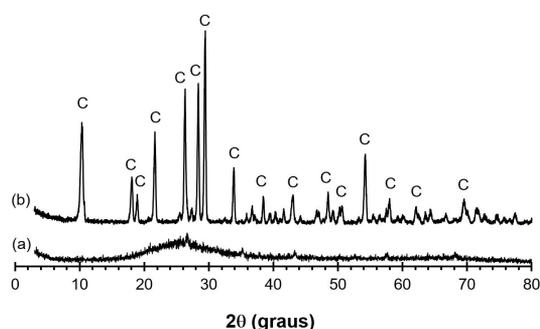


Figura 2. DRX da frita empregada: (a) amorfa e (b) cristalizada a 980 °C: C - cordierita (ICSD 30947).

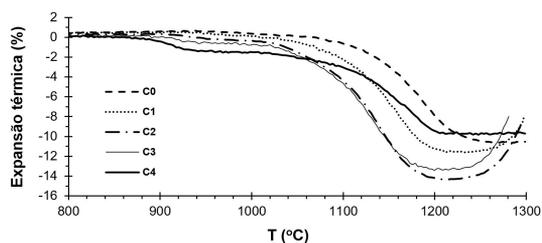


Figura 3. Expansão térmica em função da temperatura das composições investigadas.

Considerando-se as temperaturas de queima tipicamente praticadas na produção atual de porcelanatos, foi definida a partir da Figura 3 a temperatura de 1220 °C para a queima das formulações investigadas. O tempo de permanência nesta temperatura (patamar) foi então definido em novo ensaio de dilatometria. A Figura 4 mostra os resultados de expansão térmica em função do tempo (patamar) das formulações investigadas.

A Figura 4 mostra que, a 1220 °C, os tempos (patamares) necessários para se atingir a mínima expansão térmica

(máxima retração térmica) são aproximadamente 8,5 min para a Formulação C0 e 0 min para as formulações contendo a frita. Estes tempos foram empregados para a sinterização dos corpos de prova de cada formulação.

A Tabela 3 mostra os resultados dos ensaios realizados nos corpos de prova queimados.

A Tabela 3 mostra que a porosidade aumenta com o aumento do teor de frita. Isto deve ter ocorrido devido à possível expansão ocorrida no líquido formado a partir da frita. A temperaturas elevadas pode ocorrer a formação de bolhas. Apesar disto, o módulo de resistência à flexão (MRF) aumentou até o teor de substituição de feldspato por frita de 75%. É possível que o tamanho dos poros, possivelmente menor para as formulações contendo frita, influenciam positivamente o comportamento mecânico [9]. Já o módulo de elasticidade (E) apresentou valor máximo para a formulação contendo 25% de substituição de feldspato por frita (C1). C1 obteve o maior valor de E, 88,8 GPa, e C4 o menor valor, 74,4 GPa. Esta formulação também apresentou o menor valor de absorção de água (AA), 0,15%. Considerando os resultados apresentados na Tabela 3, as composições C1 e C2, que apresentam respectivamente 25 e 50% de substituição de feldspato por frita vitrocerâmica, apresentaram AA inferior a 0,5% e poderiam ser empregadas para a produção de porcelanato esmaltado. Entretanto, considerando-se os recursos tecnológicos disponíveis em uma planta industrial, como por exemplo melhor granulação e melhor densificação nas etapas de prensagem e queima, entende-se se poderia reduzir ainda mais a AA destas composições, possivelmente para classifica-las como porcelanato técnico.

Importante salientar a melhoria das propriedades mecânicas nas composições contendo a frita vitrocerâmica, mesmo com o aumento da porosidade do material. Isto se deve ao fato de que a frita, além de favorecer a densificação do material, como já citado, no resfriamento cristaliza e, portanto, a quantidade de fase vítrea residual no material é menor em relação à composição tradicional contendo apenas feldspato como fundente (composição C0). Isto vai interferir na deformabilidade do material, como será visto a seguir.

Como neste tipo de produto cerâmico há a formação de fase líquida durante a sinterização, cuidado especial deve-se ter com a deformação da placa. A Figura 5 mostra os resultados de flexão em função da temperatura das composições investigadas.

Pode-se ver na Figura 5 que, a partir de 860 °C, aproximadamente, as composições contendo a frita apresentaram deformação negativa, devido à formação de fase líquida. A cerca de 1020 °C, todas as composições estudadas apresentaram aumento na deformação negativa (côncava) devido à ação da gravidade. A composição C4, no entanto, apresentou a menor deformação a 1220 °C, possivelmente devido ao menor teor de óxidos fundentes (Tabela 2) e a maior formação de fases cristalinas (Figura 6).

A Figura 6 mostra as fases cristalinas formadas após a queima. Como esperado, as fases mulita e quartzo foram obtidas em todas as composições. No entanto,

A composição C4 apresentou claramente a presença da fase cristalina cordierita.

A Figura 6 também mostra que a composição C4 apresenta maior cristalinidade. Isto deve ter contribuído

Tabela 3. Propriedades físicas e mecânicas das composições investigadas.

Composição	E (GPa)	MRF (MPa)	AA (%)	P (%)
C0	86,2	39,9	0,25	2,5
C1	88,8	63,0	0,15	5,2
C2	87,1	65,8	0,37	8,0
C3	85,3	99,1	0,82	9,0
C4	74,4	70,6	3,22	12,8

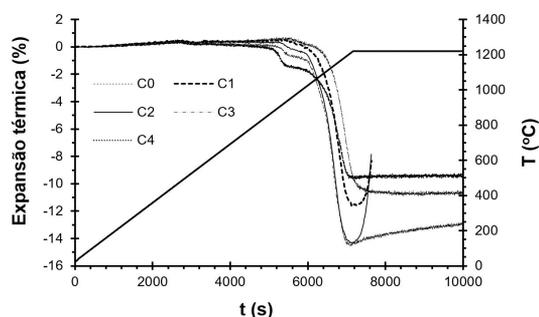


Figura 4. Expansão térmica em função do tempo das composições investigadas.

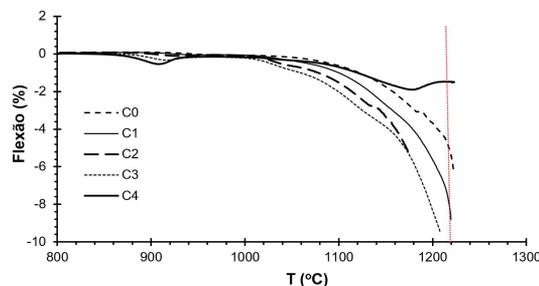


Figura 5. Flexão em função da temperatura das composições investigadas.

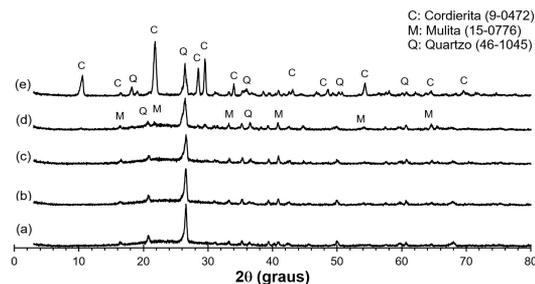


Figura 6. DRX das f composições investigadas: (a) C0, (b) C1, (c) C2, (d) C3 e (e) C4.

significativamente para a maior estabilidade dimensional apresentada por composição em relação à composição padrão (C0). Isto se refletiria em menor tendência à deformação (empenamento) durante o resfriamento e, possivelmente, menor expansão pós-queima.

4. Conclusão

Neste trabalho, o efeito da substituição de feldspato por uma frita vitrocerâmica à base de cordierita foi investigada. A adição desta frita aumentou a retração térmica da composição de referência (C0). Os resultados mostraram que as composições C1 e C2, respectivamente com substituições de 25 e de 50% em massa de feldspato pela frita, aumentando o módulo de elasticidade e a resistência mecânica à flexão e reduzindo a absorção de água. No entanto, a menor deformação pirolástica foi obtida para a composição com 100% de substituição de feldspato pela frita vitrocerâmica.

Referências

- [1] ANFACER (São Paulo). **O mercado brasileiro: A Indústria Brasileira de Cerâmica Para Revestimento**. 2018. Disponível em: <<http://www.anfacer.org.br/brasil>>. Acesso em: 21 junho 2018.
- [2] PINHEIRO, Bruno Carlos Alves; SILVA, Ângelus Giuseppe Pereira da; HOLANDA, José Nilson França de. **Uso de Matérias-Primas do Rio Grande do Norte na Preparação de Massa Cerâmica para Grês Porcelanato**. Cerâmica Industrial, Campos dos Goytacazes, p.1, jan. 2010.
- [3] ZANELLI, C. et al. **The vitreous phase of porcelain stoneware: Composition, evolution during sintering and physical properties**. Journal of Non-crystalline Solids, Faenza, págs.1-10, jun. 2011.
- [4] COELHO, José M.; SUSLICK, Saul B.; SOUZA, Maria Carolina A.F. de. **Uma Abordagem sobre a Indústria de Feldspato no Brasil**. Cerâmica Industrial, Urca, v. 5, n. 1, p.37-42, fev. 2000.
- [5] STRNAD, Z. **Glass-Ceramic Materials: Glass Science and Technology**. Amsterdam: Elsevier; 1986.
- [6] HÖLAND, W.; BEALL, G. **Glass-Ceramic Technology**. Westerville: American Ceramic Society; 2002.
- [7] MONTEDO, O.R.K.; MILAK, P.C.; FALLER, C.A.; PETERSON, M.; ANGIOLETTO, E.; DE NONI JR., A. **Effect of LZSA Glass-Ceramic Addition on Pressureless Sintered Alumina. Part I: Grain Growth**, Materials Research, 20(4), 2017, 1024-1028. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2016-0964
- [8] MONTEDO, O.R.K.; MILAK, P.C.; FALLER, C.A.; PETERSON, M.; DE NONI JR., A. **Effect of LZSA Glass-Ceramic Addition on Pressureless Sintered Alumina. Part II: Mechanical Behavior**, Materials Research, 21(1), 2018, e20170012. DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2017-0012
- [9] MENEGAZZO, A.P.M.; PASCHOAL, J.O.A.; ANDRADE, A.M.; CARVALHO, J.C.; GOUVÊA, D. **Avaliação da Resistência Mecânica e Módulo de Weibull de Produtos Tipo Grês Porcelanato e Granito**. Cerâmica Industrial, 7 (1), 2002, 24-32