

# Transformações das Matérias-Primas do Suporte Durante a Queima de Revestimento Cerâmico

**Kátia R. Ferrari<sup>1</sup>, Paulo M. Figueiredo F<sup>o</sup><sup>2</sup>,  
Luis A. Machado<sup>3</sup> e José Octávio A. Paschoal<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN - SP

<sup>2</sup> Sant'Ana S/A Indústria Gerais

IPEN - Departamento de Engenharia Química e Ambiental - MQ

Travessa "R", n. 400 - Cidade Universitaria - 05508-900

e-mail: kferrari@net.ipen.br

**Resumo:** O trabalho exemplifica a utilização combinada das técnicas ATD/TG e DRX em amostras de revestimento cerâmico, antes e após a queima, com vistas a investigar as principais transformações durante o processo de queima e a utilização do MEV na avaliação do produto final, ação dos fundentes e os materiais vítreos formados, além da observação das interfaces corpo cerâmico-engobe-esmalte. Tais observações ajudam a conhecer a real influência da composição das massas que compõem o corpo cerâmico, engobe e esmalte durante a queima da peça, de modo a permitir estabelecer especificações de controle de massa que levem à previsibilidade de comportamento para tomar ações corretivas, além de dar subsídios para a orientação da obtenção das matérias-primas.

**Palavras-chaves:** Interface corpo cerâmico-esmalte; sinterização; transformações mineralógicas; cerâmica de revestimento

## Introdução

Material cerâmico, entre dezenas de possíveis definições, pode ser descrito como “qualquer produto, composto por matérias-primas inorgânicas (sejam essas naturais ou sintéticas), que de um estado de pó, é transformado, por meio de queima, num objeto sólido, possuindo estrutura parcialmente cristalina e parcialmente vítrea” (ACIMAC, 1998).

Partindo-se desta abordagem genérica, é possível generalizar-se a composição de uma massa cerâmica para revestimento, sabendo-se que, com as devidas modificações, a massa de base será composta por:

- Materiais Argilosos, que dão suficiente plasticidade para se obter uma forma definida. São alumino-silicatos hidratados. Contém Al, Si e traços de Ca, Fe, Ti;
- Materiais Fundentes, como feldspatos, feldspatóides e outros, que produzem, por queima, fases vítreas que agem como aglutinante entre as partículas e promovem as reações sólido-sólido. São alumino-silicatos

com teores significativos de Na, K, Ca, além de Al e Si;

- Outros Materiais (inertes) como talco, quartzo, pirofilita, calcários e outros, que servem para obter qualidades particulares resultantes de suas estruturas mineralógicas e composições químicas; possuem principalmente Si, Ca, Mg;
- Aditivos, principalmente para melhorar a reologia das suspensões aquosas. Podem ser inorgânicos ou orgânicos, e são introduzidos na massa em pequenas quantidades, geralmente menos de 1% (ACIMAC, 1998).

A produção de placas de revestimentos cerâmicos compreende uma seqüência de etapas físico-químicas para que os produtos adquiram as propriedades úteis desejadas (COELHO, 1996). De todos os estágios desse processo de produção, o de queima é o mais importante e o resultado depende, fundamentalmente, da composição da massa do corpo cerâmico.

Durante a sinterização da peça cerâmica, os fundentes aceleram a formação dos materiais vítreos que recobrirão

uma certa quantidade de poros, resultando num produto de qualidades intrínsecas melhores, como, por exemplo, maior estanqueidade à água, maior resistência mecânica, entre outras. Porém, as quantidades devem ser controladas, pois os poros fechados podem gerar tensões internas no material, resultando no surgimento de trincas e, conseqüentemente, diminuindo a resistência mecânica do corpo cerâmico. Podem também resultar em alterações dimensionais. (NORTON, 1973).

Todo o cristal tem um reticulado uniforme com a cela unitária repetida regularmente em todas as direções, enquanto a estrutura do vidro é um reticulado irregular, variando aleatoriamente, com apenas o tetraedro silício-oxigênio como a unidade quase invariável. Nesse reticulado, ao acaso, há vazios de vários tamanhos, nos quais podem se localizar outros íons, tais como,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{S}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ , denominados modificadores. Os modificadores não formam vidros, mas ao entrarem nos interstícios do reticulado do vidro, enfraquecendo as ligações, provocam a diminuição da temperatura de fusão dos vidrados. Por facilitarem a fusão do material vítreo, esses cátions são denominados fundentes. Por outro lado cátions como  $\text{Ti}^{+4}$ ,  $\text{S}^{+4}$ ,  $\text{Zr}^{+4}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ , por si só não formam vidros, mas são capazes de substituir isomorficamente o  $\text{Si}^{+4}$  na estrutura, sendo conhecidos como íons intermediários. Os cátions  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Be}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{C}^{+4}$  e  $\text{Fe}^{+2}$  se comportam parcialmente como formadores de vidros e parcialmente como modificadores (NORTON, 1973; KIRSCH, 1972; SANTOS, 1975).

É comum a adição de fundentes para a formação de um corpo cerâmico compacto. No estudo do comportamento térmico das argilas, o método de análise térmica diferencial (ATD) e o método termogravimétrico (TG) têm larga aplicação e o comportamento térmico está intimamente relacionado com outras variáveis. A temperatura e intensidade de reação estão diretamente relacionadas, por exemplo, com o tamanho das partículas e a cristalinidade dos argilo-minerais. Os picos de um termograma serão 20 °C ou 30 °C menores na caulinita mal cristalizada (ou com defeitos) do que nas bem cristalizadas.

O objetivo deste trabalho é exemplificar como o emprego de técnicas combinadas permite compreender a interação físico-química das diferentes matérias-primas durante a sinterização do corpo cerâmico. A identificação das reações termodinâmicas com a aplicação das técnicas ATD/TG, relacionadas com os dados de difração de raios X, possibilita investigar as principais transformações e desenvolvimento de cristais durante o processo de queima. Já com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV), pode-se realizar a observação microestrutural das peças cerâmicas, avaliando a eficiência do processo de queima pela observação da porosidade apresentada no produto final, além da observação da interface “corpo cerâmico-engobe-esmalte”, dos fundentes e dos materiais

vítreatos formados, podendo servir de base para o estabelecimento de especificações de controle de massa, permitindo a previsibilidade para tomar ações corretivas e, até, dar subsídios à orientação da lavra. As observações através de técnicas combinadas ajudam a conhecer a influência da composição das massas que compõem o corpo cerâmico, engobe e esmalte durante a queima da peça.

## Metodologia

### *Análise Térmica Diferencial / Termogravimétrica*

O método de Análise Térmica Diferencial associado à Termogravimetria (ATD/TG) consiste no aquecimento, em velocidade constante, da amostra, juntamente com uma substância termicamente inerte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) registrando as diferenças de temperatura e massa entre o padrão inerte e a amostra em estudo. Quando ocorrem transformações endotérmicas ou exotérmicas, estas aparecem como deflexões em sentidos opostos na curva termodiferencial ou termograma. A análise foi realizada em aproximadamente 0,2 gramas de amostra, num equipamento ATD/TG marca Netzsch modelo STA 409C/7/E, velocidade de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1200 °C em atmosfera de nitrogênio Super Seco.

### *Microscopia Eletrônica de Varredura*

As imagens das amostras de revestimento cerâmico foram obtidas em um sistema combinado de Microscópio Eletrônico de Varredura Phillips XL30 e um microanalisador EDX provido de recursos para processamento e quantificação de imagens. Foram coletadas imagens de elétrons retroespalhados (BSE) a um potencial de aceleração de 25 KV com ampliações variando de 200X a 800X. As peças cerâmicas foram aparadas em cortador de precisão com disco diamantado; embutidas em resina à base de poliéster; impregnadas a vácuo com resina a base de epoxi; lixadas em lixas de carbetto de silício, grana de 600 mesh; polimento grosso com pasta de diamante de 6 µm e 3 µm e o polimento final com pasta de diamante até 1m. (MARIANO *et al.* 1994 ; MORAES, *et al.* 1904; HANAE *et al.* 1994.)

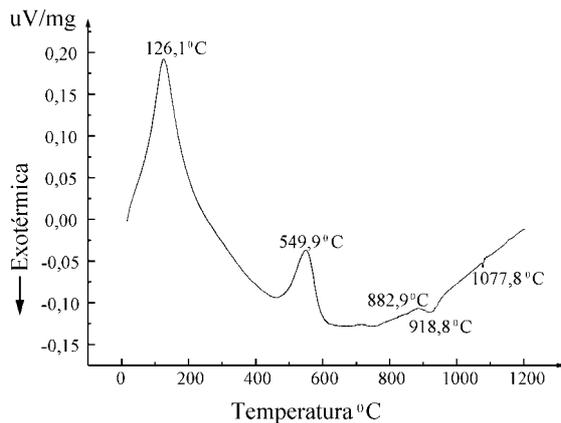
### *Difração de Raios-X*

Utilizou-se um equipamento de difração de raios X marca Siemens, modelo D5000, com capacidade de análises ininterruptas de 40 amostras, acoplado a um microcomputador com software para identificação das fases cristalinas e tratamento de dados. Foram analisadas amostras de massas cerâmicas secas a uma temperatura de 60 °C por um período de 24 horas e amostras calcinadas as temperaturas de 900 °C e 1000 °C, ambas pelos períodos de meia hora e uma hora. Os difratogramas foram obtidos percorrendo a escala a 2° 2 θ/min iniciando em 1,667° até

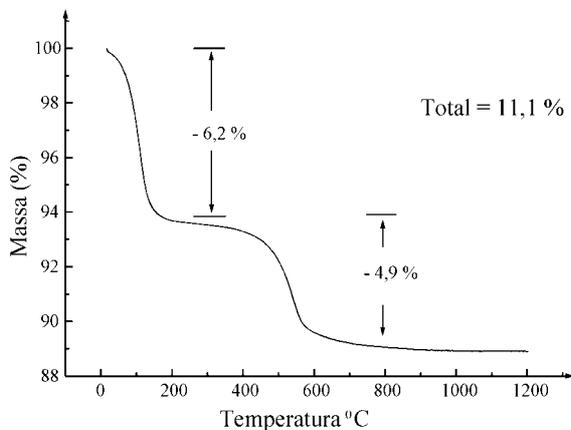
64,719° proporcionando a detecção da maior parte das reflexões dos argilominerais da massa do corpo cerâmico.

## Resultados

As informações obtidas pelos termogramas permitem compreender as alterações no corpo cerâmico durante o aquecimento. A água é eliminada com uma absorção de calor (picos endotérmicos a 126,1 °C e 549,9 °C - figura 1) e caracterizada pelas perdas de massa de 6,2% do início do aquecimento até a temperatura de 126,1 °C e 4,9% entre 400 °C e 549 °C demonstradas pela figura 2. Durante o aquecimento (a partir de 350 °C até 1150 °C) ocorrem também algumas decomposições, tais como as dos carbonatos e sulfatos, com liberação dos gases CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>. Estes gases se deslocam à superfície por forças de tensão superficial e arrebentam, formando os poros. Se a temperatura máxima de queima ou o tempo de permanência sob esta temperatura forem insuficientes, estes gases são aprisionados na região do esmalte formando bolhas. Estas regiões podem ser observadas por microscopia eletrônica



**Figura 1.** Curva termodiferencial da massa do corpo do revestimento cerâmico.

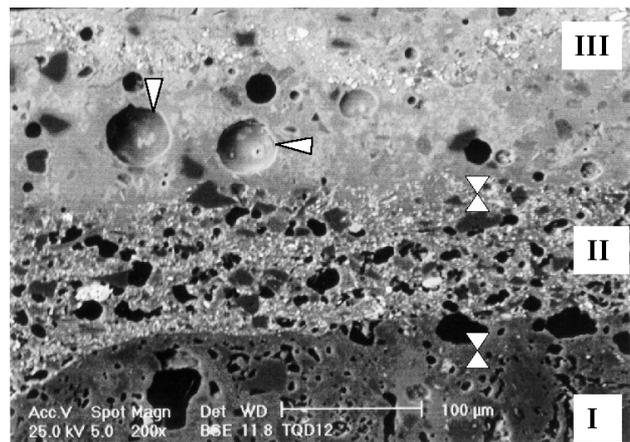


**Figura 2.** Curva termogravimétrica da massa do corpo do revestimento cerâmico.

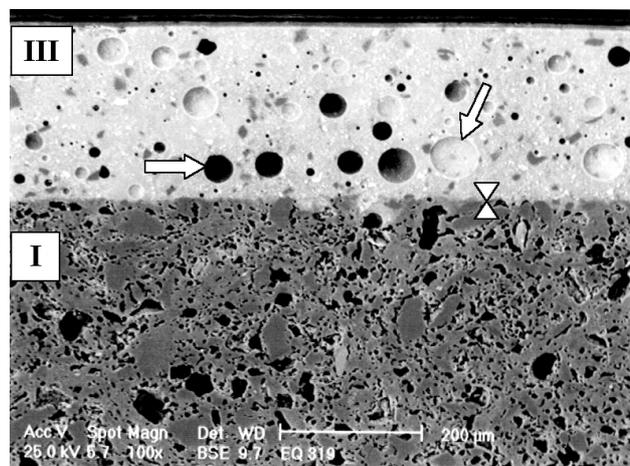
de varredura (MEV), como as imagens obtidas pela análise de corpos de prova de um piso cerâmico (figura 3a) e de um azulejo (figura 3b) onde observam-se bolhas com diâmetros variando entre 5 e 50 µm.

A mudança de temperatura proporciona transformações nos cristais. Um exemplo deste tipo de transformação ocorre com a sílica. Há, pelo menos, seis formas de sílica, além da possibilidade de ocorrer a dissolução dos seus grãos, formando uma fase vítrea. Segundo SOUZA SANTOS (1975) a retração de queima da caulinita atinge o valor máximo a cerca de 950 °C; a vitrificação se inicia entre 950 °C e 1225 °C devido à liberação de cristobalita (SiO<sub>2</sub>), que irá reagir com óxidos metálicos livres, formando vidros. Este fenômeno pode ser observado na figura 4a. As regiões demarcadas nesta figura são, respectivamente:

**I. corpo cerâmico** - podem apresentar vários componentes como por exemplo, a caulinita, o talco, o filito, o taguá verde e a calcita.



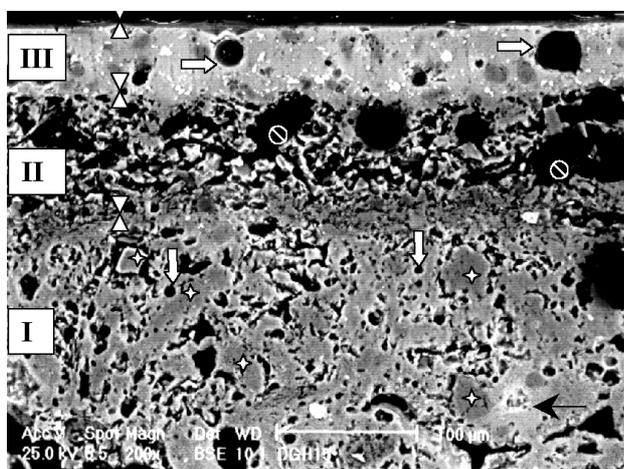
**Figura 3a.** Interface X - corpo cerâmico (I) - engobe (II) - esmalte (III) de um piso – setas indicam exemplo de bolhas aprisionadas.



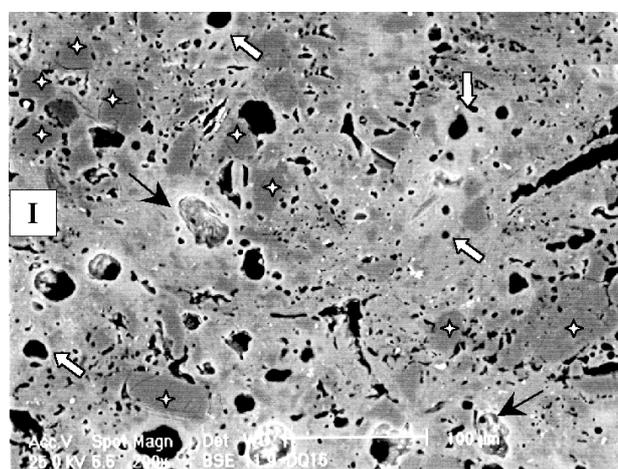
**Figura 3b.** Interface X - corpo cerâmico (I) - esmalte de um azulejo (III) – setas indicam exemplo de bolhas aprisionadas.

**II. engobe** - é uma mistura da massa do corpo cerâmico com o vidrado, sua função é a de proporcionar uma melhor aderência entre estas camadas.

**III. vidrado ou esmalte** - constituído por material vítreo coalescido, cujo objetivo é fornecer uma superfície dura, não-absorvente e de fácil limpeza.



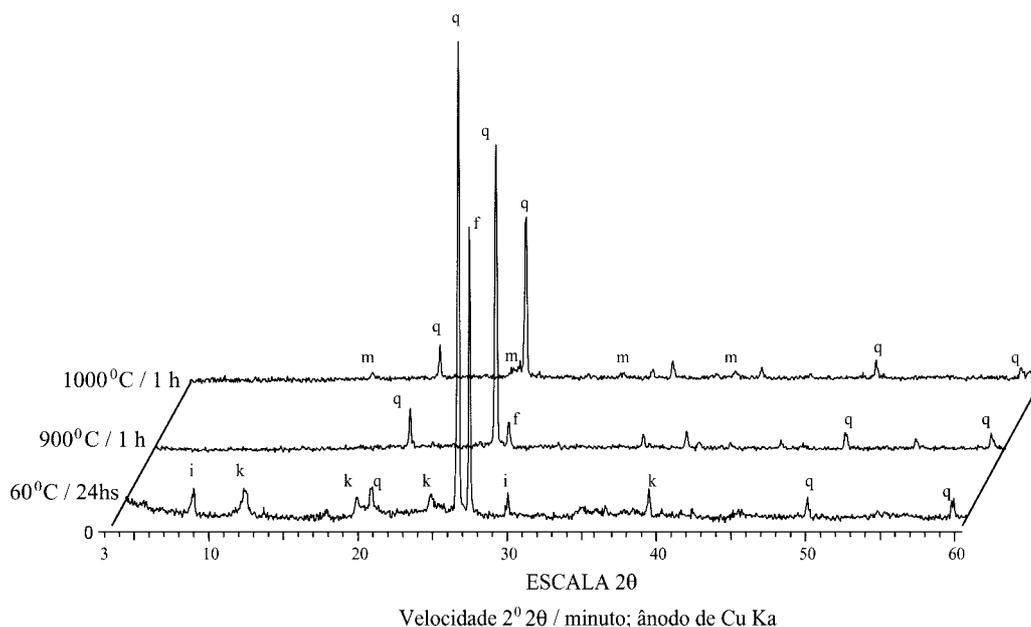
**Figura 4a.** Interface  $\bar{X}$  - corpo cerâmico (I) – engobe (II) – esmalte (III) de um piso: seta branca – poro; seta preta – grão de calcita; estrela – grãos de quartzo; círculo cortado – partículas arrancadas durante polimento.



**Figura 4b.** Corpo cerâmico (I) - material vítreo, ação dos cátions modificadores: seta branca – poro; seta preta – grão de calcita; estrela – grãos de quartzo.

**Tabela 1.** Identificação das substâncias cristalinas da massa cerâmica, antes e após a queima, através dos valores das distâncias interplanares -  $d$  (Å) obtidos por difração de raios X.

	Distância Interplanar $d$ (Å) identificado			
	Caulinita	Ilita	Quartzo	Mulita
Amostra	7,184	10,003	4,266	
Seca	4,459	4,975	3,336	não
60 °C por	3,579	2,977	1,818	detectada
24 horas	2,280	2,777	1,541	
Amostra			4,241	
Calcinada	não	não	3,340	não
900 °C por	detectada	detectada	1,814	detectada
1/2 hora			1,540	
Amostra			4,248	
Calcinada	não	não	3,337	não
900 °C por	detectada	detectada	1,815	detectada
1 hora			1,540	
Amostra			4,240	5,368
Calcinada	não	não	3,334	3,398
1000 °C por	detectada	detectada	2,277	2,543
1/2 hora			1,815	2,125
Amostra			4,237	5,394
Calcinada	não	não	3,336	3,437
1000 °C por	detectada	detectada	2,453	3,380
1 hora			1,813	2,543



**Figura 5.** Difratogramas de raios X demonstrando o comportamento térmico. Da massa de revestimento cerâmico: **k** = Caulinita; **i** = Ilita; **q** = Quartzo; **m** = Mulita; **f** = feldspato; **1** = amostra seca (60 °C/24 h); **2** = amostra calcinada (900 °C/1 h); **3** = amostra calcinada (1000 °C/1 h).

As imagens da região do corpo cerâmico (**I** - figuras 4a e 4b), proporcionam a visualização desta fase vítrea formada a partir dos silicatos. As regiões que apresentam cor uniforme (manchas), indicando uma superfície homogênea, caracterizam os arranjos cristalinos que estão fornecendo matéria para a formação da fase vítrea. A fase vítrea de silício passa gradativamente da fase cristalina que lhe deu origem, com nuances cada vez mais claras a partir região central (fase cristalina). Nota-se claramente a influência do cálcio, em particular, como fornecedor de elementos que facilitam a formação da fase vítrea pela aura mais clara que contorna o grão, possivelmente grão de calcita, cuja influência é mais intensa do que a observada nas regiões com predominância de ferro, crômio e zircônio.

Com exceção das partículas que se soltaram durante o polimento das amostras, a figura 4a evidencia uma grande quantidade de poros com diâmetros que variam de 50 a 70 m, tanto na região do corpo cerâmico, como também nas regiões do engobe e do esmalte.

Este comportamento é observado também nos corpos de biqueima, conforme visível na figura 3b. Observa-se ainda, que na biqueima as bolhas aprisionadas são provenientes da decomposição de compostos existentes no esmalte, constituindo em mais de 20% da área analisada e que, possivelmente teriam sido eliminadas com um período de queima maior ou uma temperatura mais elevada.

Com auxílio da técnica de difração de raios - X é possível constatar a transformação da massa do corpo cerâmico no processo de queima. A tabela 1 apresenta as distâncias interplanares  $d$  em (Å) características dos com-

ponentes da massa cerâmica estudada tanto após a secagem como após a calcinação, verificando as modificações ocorridas.

Estes resultados, ilustrados também pela figura 5, demonstram que a destruição da estrutura cristalina da caulinita e da ilita ocorrem ainda em temperaturas abaixo da temperatura máxima de queima (1175 °C) e a nucleação da mulita se intensifica após atingida a temperatura de 1000 °C. Observando-se a curva termodiferencial da figura 1, verifica-se que a nucleação da mulita ocorre a 918,8 °C. A nucleação da mulita também está relacionada com a cristalinidade da caulinita e impurezas. A presença de Zn, Li, Mg, Fe, Ce, Mo aumenta ou intensifica a formação da mulita. O elementos B e Ca atuam da mesma forma, porém em menor intensidade, a relativa influência destes elementos varia de acordo com a temperatura.

Estes resultados revelam que a qualidade do produto final dependerá, além de outros fatores, principalmente, da composição da massa do corpo cerâmico e do controle de temperatura e tempo de queima.

## Conclusões

As técnicas utilizadas permitem acompanhar a dinâmica das transformações físico-químicas que ocorrem na massa, no engobe e no esmalte, de modo que, através de observações em corpos de prova, pode-se determinar os fatores mais influentes na formulação.

A qualidade do produto final depende, entre outros fatores, da composição da massa do corpo cerâmico, do tempo de queima e do controle da temperatura. O conhe-

cimento da influência da composição das matérias-primas usadas permitirá estabelecer especificações para a matéria-prima de modo a poder manter estáveis as condições do processo.

## Agradecimentos

O presente trabalho só pode ser realizado mediante a disponibilização dos equipamentos, colaboração e orientação dos pesquisadores e técnicos responsáveis pelos diversos laboratórios listados a seguir aos quais expressamos os nossos agradecimentos.

Os autores também expressam seus agradecimentos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro

através do processo número 141955/96-1.

Análises por Difração de Raios-X – Instituto de Geociências - USP.

Termoanálises TG/DTA – Diretoria de Materiais – IPEN.

Microscopia Eletrônica de Varredura - Diretoria de Materiais – IPEN.

## Referências Bibliográficas

1. ACIMAC – Associazione Costruttori Italiani Macchine Attrezzature per Ceramica – Apostila do curso de formação para Técnicos da Indústria Cerâmica “A Tecnologia de Produção na Indústria de Pisos e Azulejos” – setembro de 1998, São Paulo.
2. Coelho, J.M. – A Importância das Matérias-Primas Mineraias na Competitividade de Segmentos Cerâmicos. Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências - 1996.
3. Hanae, D.E.; Santana, B.N.; Perdigão, M., N.R.V.; Tomazi, R.; Botta F.J.W. “Compositos cerâmica-metal obtidos por elaboração mecânica de ligas” – in: IV Simpósio Brasileiro de Microscopia Eletrônica e Técnicas associadas à Pesquisa de Materiais – MICROMAT-94 – de 26 a 28 de outubro de 1994 – pp. 623 – 626.
4. Kirsch, H. Mineralogia Aplicada: para engenheiros, tecnólogos e estudantes, traduzido pelo Prof. Rui Ribeiro Franco. São Paulo, Polígono, Ed. da Universidade de São Paulo, 1972.
5. Mariano, W.A.; Jorge Jr., AM., Prieto, M.A.M.L. “Técnica de preparação de amostras para MEV” – in: IV Simpósio Brasileiro de Microscopia Eletrônica e Técnicas associadas à Pesquisa de Materiais – MICROMAT-94 – de 26 a 28 de outubro de 1994 – pp. 515 – 518.
6. Moraes, S.A; Carvalho, L.H.; Ramos, S.M.L.S. “Efeito da modificação superficial da bentonita nas propriedades morfológicas de compósitos de polipropileno/bentonita” – in: IV Simpósio Brasileiro de Microscopia Eletrônica e Técnicas associadas à Pesquisa de Materiais – MICROMAT-94 – de 26 a 28 de outubro de 1994 – pp. 609 – 610;
7. Norton, F.H. Introdução à tecnologia cerâmica – tradutor Jefferson Vieira de Souza, São Paulo, Ed. da Universidade de São Paulo, 1973.
8. Santos, P.S. Tecnologia de Argilas, Aplicada às Argilas Brasileiras - São Paulo, Edgard Bluscher, Ed. da Universidade de São Paulo, v.1-2, p.45-55, 242 - 273, 393 - 405, 468 - 500, 1975.