

Caracterização e Utilização de Fundentes em Massas Cerâmicas

H.G. Riella¹, E.U. de C. Franjndlich² e M. Durazzo²

¹ *Laboratório de Materiais e Corrosão/EQA/UFSC,
Campus Universitário, Trindade, 88035-000 Florianópolis - SC*

e-mail: riella@enq.ufsc.br

² *IPEN- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*

Resumo: Diferentes matérias-primas fundentes utilizadas em massa cerâmica de monoqueima foram caracterizadas quanto à composição química e análise mineralógica, tais como: feldspato sódico, feldspato potássico, fonolito, nefelina-sienito e nefelina beneficiada. Cada matéria-prima foi adicionada a uma massa cerâmica, tendo sido produzidos corpos de prova de 40 mm de diâmetro e 6 mm de espessura. Os resultados de retração linear, absorção e cor de queima foram utilizados para verificar o comportamento dos fundentes com relação à taxa de densificação. Os diferentes tipos de álcalis (sódio e potássio) existentes em cada fundente e a proporção entre eles influenciam a microestrutura final do produto, indicando utilizações específicas para cada caso. Além disso, a nefelina beneficiada, de procedência de Santa Catarina, no sul do Brasil, foi responsável por uma tonalidade final mais clara que os demais, o que permite uma aplicação mais nobre da matéria-prima, com maior valor agregado.

Palavras-chaves: *feldspato sódico-potássico, grês, fonolito, nefelina-sienito*

Introdução

Entre os produtos emergentes e destinados a ocuparem uma fatia do mercado observa-se, em particular, um grande interesse com relação ao revestimento cerâmico denominado grês porcelanato, produto não esmaltado e tendo uma porosidade expressa em absorção de água inferior a 0,3%. O grês porcelanato tem ganho prestígio tecnológico e conseqüentemente mercado na Itália (100 milhões de metros quadrados ao ano) e no exterior. O crescimento da produção e nas vendas é atribuído a grande receptividade do mercado, não só italiano e europeu, mas também mundial. No Brasil, no ano 2000, a capacidade produtiva mundial de grês passou de 150.000 m²/mês para 300.000 m²/mês, o que evidencia o interesse mercadológico neste produto, apesar do seu preço ser superior a outros similares. O grês porcelanato é, dentre os materiais cerâmicos para pavimentação, àquele que melhor se presta a solicitações de desgaste, em conseqüência da sua elevada dureza superficial. Além disso, apresenta ótimas propriedades de anticongelamento, de resistência mecânica à flexão e compressão.

A concepção de uma massa cerâmica do tipo grês, no que tange a formulação, considera vários fatores, tais como: cor, qualidade, características técnicas e estabilidade das matérias-primas. Esta preocupação baseia-se no fato de que os equipamentos e o processo praticamente se equivalem no mundo inteiro, dado o efeito de globalização que tem se propagado na última década, mas o grande diferencial, em termos de produção, está basicamente no tipo e na qualidade das matérias-primas. As particularidades de cada matéria-prima de cada país, e no caso do Brasil, de cada região, exigem uma adaptação da formulação, ou até mesmo, da matéria-prima, em termos de beneficiamento, a fim de oportunizar o uso de jazidas próximas às indústrias cerâmicas, minimizando assim, custos de transporte. Neste sentido, vários estudos têm sido realizados incorporando granito^{1,2}, fonolito³ e os feldspatóides às massas cerâmicas. O estado de Santa Catarina detém grandes reservas destes minerais⁴, porém a maior dificuldade no uso de nefelina-sienito proveniente destas jazidas está no alto teor de ferro presente, o que confere à massa cerâmica uma forte tonalidade, comprometendo a utilização nas composições cerâmicas de cor clara.

O Laboratório de Materiais e Corrosão do EQA/UFSC está avaliando técnica e economicamente o processo de beneficiamento da nefelina-sienito visando a redução do teor de ferro de rochas à base de feldspatos e piroxênios através de técnicas de desferrização magnética e flotação⁵. A escolha de uma ou mais técnicas depende das características geológicas da jazida, tais como: granulometria, tipo de fase a qual o ferro está associado, posicionamento dos veios, profundidade, e, principalmente, o teor de ferro final que se deseja atingir.

A importância de um material fundente na massa cerâmica está relacionada com sua capacidade de diminuir a temperatura de formação de fase líquida durante o processo de queima. Este líquido formado tende a preencher as cavidades do corpo cerâmico, dependendo da sua viscosidade, eliminando assim a porosidade⁶. Os elementos mais eficientes para promover a formação de fase líquida são os óxidos alcalinos (Na_2O e K_2O) e alcalino-terrosos (CaO e MgO). Mas a viscosidade desta fase líquida é uma função da proporção entre os óxidos formadores de vidro (SiO_2 e Al_2O_3) e óxidos modificadores (Na_2O e K_2O), sendo influenciada também pela proporção entre Na_2O e K_2O . Enquanto K_2O forma eutéticos em temperaturas mais baixas, o Na_2O é responsável por valores de viscosidade menores⁷. Durante o resfriamento do corpo cerâmico, a fase líquida não consegue cristalizar, em função das altas taxas de resfriamento, e forma um esqueleto vítreo ao redor das partículas de outras fases cristalinas que praticamente não se alteram durante o processo térmico, como a SiO_2 .

O objetivo deste trabalho é o estudo de matérias-primas cerâmicas reconhecidas como fundentes (feldspato potássico, feldspato sódico, fonolito, nefelina-sienito e nefelina-sienito desferrizada) através de uma avaliação do comportamento tecnológico e microestrutural dos produtos.

Procedimento Experimental

Este trabalho foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, se objetivou atingir propriedades mecânicas com-

patíveis com um produto tipo grês porcelanato, com o uso de diferentes materiais fundentes. Na segunda etapa, o objetivo foi atingir uma massa com apelo comercial quanto à coloração e aspecto, mantendo as propriedades atingidas na primeira etapa. Para tanto, trocou-se a Argila 1 que possui 2% de Fe_2O_3 pela Argila 2, com 0,8% de Fe_2O_3 . Na Tabela I estão apresentadas as análises químicas, em óxidos, das matérias-primas fundentes utilizadas. As matérias-primas utilizadas nas formulações das massas foram moídas até atingir partículas inferiores a 44 μm . No caso específico da nefelina-sienito, introduziu-se um processo de beneficiamento visando diminuir o teor de ferro através de um desferrizador magnético. Esta nefelina-sienito, após o procedimento de desferrização, foi denominada nefelina-sienito desferrizada.

As misturas de matérias-primas foram homogeneizadas e moídas em moinho rápido de laboratório. Foram compactados corpos de prova de formato cilíndrico de 40 mm de diâmetro e 6 mm de espessura com 7% de umidade, tendo sido utilizada uma pressão de compactação de 250 Kg/cm^2 .

A queima dos corpos de prova foi realizada num forno de laboratório intermitente, com taxa de aquecimento de 40 $^\circ\text{C}/\text{min}$ e tempo de patamar de 4 minutos a 1200 $^\circ\text{C}$.

A taxa de densificação dos corpos de prova queimados foi avaliada através dos ensaios de retração linear e absorção de água. O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a norma ISO 10545/ Parte 3.

A caracterização microestrutural dos corpos de prova queimados foi realizada através da técnica de difração de raios-X, utilizando um equipamento Philips Xpert, acoplado com rotacionador de amostras, radiação $\text{Cu K}\alpha$ (1,54 \AA) e filtro de Ni. As amostras das matérias primas nefelina-sienito e nefelina-sienito desferrizada também foram analisadas por difração de raios X objetivando verificar a eficiência do processo de desferrização.

Resultados e Discussões

As formulações testadas estão especificadas na

Tabela I. Análise química, em óxidos, das matérias-primas fundentes (% em peso).

Matéria-prima	Feldspato sódico	Feldspato potássico	Filito	Nefelina sienito	Nefelina desferrizada	Fonolito
SiO_2	69,5	67,1	57,7	55,9	56,8	58,6
Al_2O_3	16,8	20,0	28,2	22,6	23,3	22,0
Fe_2O_3	0,2	0,2	0,5	2,2	0,3	0,6
CaO	0,2	0,4	0,1	0,6	0,4	0,3
Na_2O	4,0	8,4	0,6	11,1	11,4	11,4
K_2O	8,5	1,0	7,1	5,5	5,8	6,0
TiO_2	-	0,1	0,8	0,2	0,1	0,1
MgO	0,1	0,5	0,6	0,1	-	-
P_2O_5	0,2	-	-	0,1	0,1	-
Perda fogo	0,6	2,4	4,4	1,3	1,2	1,0

Tabela II. Composição mineralógica das formulações testadas (% em peso).

Matéria-prima	A	B	C	D	1	2	3	4	5	6
Argila 1	60	60	60	-	-	-	-	-	-	-
Argila 2	-	-	-	70	60	60	60	60	60	60
Feldspato sódico	15	-	-	-	15	-	-	-	-	-
Feldspato potássico	15	-	-	-	15	-	-	-	-	-
Talco	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Nefelina	-	30	-	-	-	30	-	-	-	-
Nefelina desferizada	-	-	30	20	-	-	30	20	-	-
Filito	-	-	-	-	-	-	-	10	-	10
Fonolito	-	-	-	-	-	-	-	-	30	20
Absorção de água (%)	7,7	1,1	0,1	1,6	0,2	0,2	0,1	1,3	0,0	0,5
Retração (%)*	7,0	10,4	9,7	7,4	8,1	6,8	7,8	8,2	8,3	8,1

* medidas realizadas nos corpos de prova queimados a 1200 °C.

Tabela II, assim como os resultados de retração e absorção de cada massa formulada.

Para as Formulações A, B, e C, que consistem na primeira etapa do estudo, foram utilizadas misturas de feldspato sódico e feldspato potássico, fonolito e a nefelina-sienito, mantendo-se a argila básica (Argila 1). Além disso, o componente Talco foi mantido constante em todas as formulações. Como o objetivo do trabalho é comparar a influência e o comportamento dos fundentes entre si, adicionou-se a mesma quantidade, em peso, de cada um dos materiais testados. Os resultados de absorção de água (0,1%) e retração (9,7%) indicaram a Formulação C, contendo nefelina desferizada, como o melhor resultado da etapa 1. Outro fator importante, foi a obtenção de uma cor mais clara em comparação as demais formulações.

Na segunda etapa do trabalho utilizou-se a Argila 2, referente as Formulações D, 1, 2, 3, 4, 5 e 6. A Formulação D enfatiza o uso da Argila 2, mas pode-se observar que os resultados de absorção foram superiores ao da Formulação C, uma vez que o teor de nefelina-sienito reduziu em 10%. Observa-se que os valores de absorção de água das Formulações 1, 2, 3 e 5 são próximos, enquanto as composições contendo Filito apresentaram valores elevados. Nesta etapa, a Formulação 3, contendo nefelina desferizada, foi o melhor resultado pois além da absorção ser 0,1%, o valor de retração é menor do que a Formulação 5.

Na Fig. 1 estão apresentados os difratogramas da matéria-prima nefelina em dois estágios diferentes: 1- nefelina, conforme fornecida pela mineradora e 2- nefelina desferizada, após a segunda passagem pelo sistema magnético. Pode-se verificar que as principais fases presentes na nefelina são: feldspato sódico (JCPDS 41-1480), nefelina (JCPDS 9-0458), feldspato potássico (JCPDS 22-687) e aegerina (JCPDS 24-0202) e que, após a segunda passagem deste material pelo sistema magnético, não se verifica mais a presença de aegerina. A fase

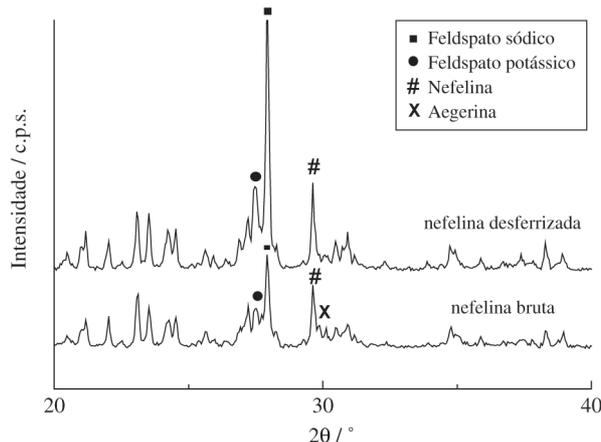


Figura 1. Difratogramas de raios-X das amostras em pó de nefelina e nefelina desferizada (após a segunda passagem pelo sistema magnético).

aegerina é magneticamente induzida e apresenta características granulométricas distintas ao longo da jazida presente em Santa Catarina⁴, o que altera as variáveis de beneficiamento. A análise do resíduo de nefelina mostrou que, além dos componentes magnéticos, como a aegerina e a magnetita, está presente uma quantidade considerável de feldspato sódico e nefelina-sienito. Isto se deve ao fato que o material está sendo arrastado com uma granulometria bastante fina (115 µm), o que, se por um lado aumenta a eficiência de retirada do ferro, por outro favorece o arraste das outras fases, exigindo um compromisso entre as situações.

Nos difratogramas apresentados na Fig. 2 verificam-se as diferenças entre as formulações 3, 4 e 6, relativas ao desenvolvimento das fases durante a queima. O Quartzo-α (JCPDS 5-049) é a principal fase cristalina presente em todas as formulações. Nas Formulações 3 e 4 ocorreu a

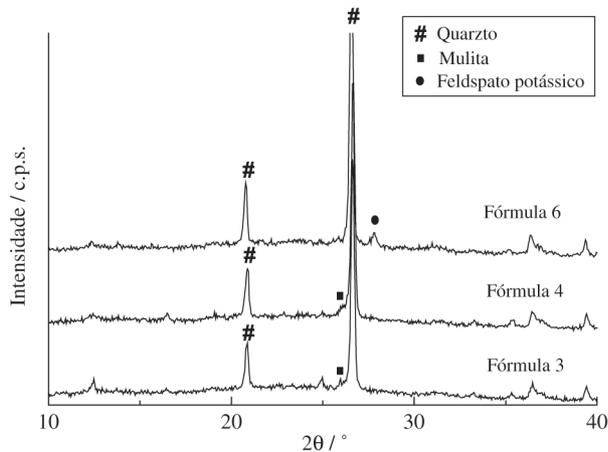


Figura 2. Difratogramas de raios-X das amostras de Formulações 3, 4 e 6, após a queima.

formação de Mullita (JCPDS 15-0776), enquanto na Formulação 6, o Feldspato potássico (JCPDS 22-687) está presente. Em todas as formulações observa-se a presença de fase amorfa denotada pela elevação da linha base do difratograma na região de 2θ compreendida entre 20 e 30°. Isto significa que, no caso da Formulação 6, não ocorreu uma completa dissolução do Feldspato potássico, dificultando a formação da fase Mullita. Já no caso das formulações 3 e 4, a formação de fase líquida a partir da dissolução completa dos feldspatos viabilizou uma microestrutura reforçada pela fase Mullita, a qual é responsável pelo reforço mecânico da estrutura cristalina. No caso da Formulação 3, contendo nefelina desferrizada, esta fase líquida com baixa viscosidade foi a responsável pelo valor de absorção de água de 0,1%. No caso da Formulação 4, onde o percentual de nefelina desferrizada é inferior ao da Formulação 3, com substituição parcial pelo Filito, a fase líquida formada no processo de queima apresentou uma viscosidade maior, responsável pelo valor da absorção de água de 1,3%. Este fato pode ser explicado pelo alto teor de K_2O proveniente do Filito.

Outro fator relevante consiste que, na formulação com Filito, observa-se resíduo de feldspato potássico na estrutura das peças queimadas. Conseqüentemente não ocorreu uma completa dissolução do feldspato, fato este não observado nas Formulações 3 e 4, com o uso do material fundente nefelina-sienito.

Conclusões

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 conheci-

mento do comportamento das matérias-primas usadas permite estabelecer especificações para as matérias-primas de modo a manter estáveis as condições de processo.

Do estudo realizado podem ser extraídas as seguintes conclusões:

- A análise das fases cristalográficas na estrutura do produto queimado evidencia a atuação do fundente durante a queima. Resíduos de material fundente, tais como, feldspatos sódicos ou potássicos demonstram uma falha na formulação e/ou nos parâmetros de processo.
- A utilização de um material fundente como a nefelina-sienita demonstrou que é possível produzir um revestimento cerâmico tipo grês porcelanato com uma absorção de água entre 0 e 0,1% e uma retração linear entre 7 e 8%.
- Para as formulações contendo o fundente nefelina-sienito, observa-se a formação da fase cristalográfica mullita, que deve propiciar um aumento da resistência mecânica à flexão e compressão do material. Outro fator importante, principalmente nas Formulações 3 e 4, é que não foi observado resíduos de feldspatos, indicando uma total solubilização destas fases.
- A introdução de uma etapa de beneficiamento da matéria-prima, visando diminuir o teor de ferro e homogeneizar a composição química, contribui para o controle microestrutural de um produto tipo grês porcelanato.

Referências Bibliográficas

1. Verduch, A.G.; Balmaseda, J.R. *Técnica Cerâmica* 238, p. 696.
2. Ravagli, M.; Fiori, C. *Cerâmica Informação*, Setembro, 330, p. 538, 1993.
3. Mussolin, S.M.; Doneda, C. *International Ceramic Journal*, April, p. 11, 1997.
4. Sheibe, L.F. Geologia e Petrologia do Distrito Alcalino de Lages, SC. Tese de Doutorado, USP, São Paulo, 1986.
5. Williamson, W.O. *Ceramic Monographs in Handbook of Ceramics*, Verlag Pres., 1980.
6. Worrall, W. *Ceramic Raw Materials*, Pergamon Pres. 2nd Ed., 1982.
7. Fabbri, B.; Fiori, C.; Ravaglioli, A. *Materie prime ceramiche: tecniche analitiche e indagini di laboratorio*, v. 3, Faenza Editrice, Faenza, Itália, 1989.
8. EL-Shennavi, A.W.A.; Morsi, M.M.; Khateer, G.A.; Abtel-Hameed, S.A.M. *Journal of Thermal Analysis*, 51, 553, 1998.
9. Klein, C.; Hurlbut, C. *Manual of mineralogy*, 21a. Ed., John Wiley & Sons, New York, 1997.