

Estudo da Deformação Piroplástica em Suportes Cerâmicos Obtidos com Diferentes Conteúdos de Caulim e Quartzo

**Andre Vicente Milak^{a,b}, Eduardo Pavan Rodrigues^{a,b}, Elimar Teixeira Ricardo^{a,b},
Lucas Alabino Tertuliano^{a,b}, Rariel Pavei Jacinto^{a,b}, Renato Silva Gastaldon^{a,b},
Reginaldo Tass^a, Maykon Cargin^a, Claudio de Oliveira Modesto^a,
Agenor De Noni Junior^{a*}**

^a*Instituto Maximiliano Gaidzinski – IMG, Rua Dr. Edson Gaidzinski, 352,
88845-000, Cocal do Sul, Santa Catarina, Brasil*

^b*Alunos do Curso Técnico de Cerâmica*

**e-mail: agenor@imgnet.org.br*

Resumo: Um dos requisitos de qualidade das placas cerâmicas para uso da construção civil é a planaridade. A obtenção dessa característica pode ser prejudicada em função a ocorrências de deformações piropelásticas durante a etapa de queima. A presença de fase líquida na queima favorece o fluxo viscoso impulsionado pela força da gravidade. A quantidade e viscosidade da fase vítrea são variáveis que influenciam a deformação piropelástica. O tipo de fase refratária presente na microestrutura também pode alterar o comportamento durante a queima. No presente trabalho se formulou composições de massa com 40% de feldspato, fase fundente. Os 60% restantes foram distribuídos entre quantidades complementares de caulinita e quartzo, fases refratárias. Além disso, dois tipos de feldspatos foram considerados, um com tendência a desenvolver menor viscosidade de fase líquida e outro com maior viscosidade. Os corpos-de-prova foram queimados em cinco temperaturas distintas. À medida que aumenta a quantidade de caulinita menor a deformação piropelástica. O efeito mais relevante foi obtido devido ao desenvolvimento de mulita primária interconectada, a partir de aproximadamente 30% em peso de caulinita. Nesta condição também se observa menor dependência frente a variação de temperatura e frente ao tipo de feldspato.

Palavras-chave: *revestimentos cerâmicos, deformação piropelástica, empacotamento, mulita.*

1. Introdução

As placas cerâmicas destinadas ao revestimento de pisos e paredes (revestimentos cerâmicos) são produtos normalmente obtidos através de compactação a partir do pó, previamente preparado por mistura e moagem, via seca ou via úmida, de matérias-primas, esmaltação e queima. As normas nacionais¹ e internacionais² classificam as diferentes classes de revestimentos cerâmicos em função da absorção de água (AA). As classes existentes são: B1a, 0,0-0,5% (AA), denominados porcelanatos; B1b, 0,5-3% (AA) denominados como grês; B11a, 3-6% (AA), denominados normalmente como monoqueima, mas é também é um produto tipo grês; B11b, 6-10% (AA), também denominado monoqueima porém é um material do tipo semi-gres; B111, >10% (AA), denominado monoporosa.

Independente do tipo de produto eles são formados basicamente por uma mistura triaxial de argilomineral, quartzo e feldspato³. A quantidade e tipo de cada um dos três componentes dependem da tipologia de produto desejada. Outros tipos de matérias-primas podem ainda ser incorporados, seja como auxiliares de gresificação ou como formadores de poros⁴. Dessa forma os revestimentos cerâmicos podem ser considerados como uma cerâmica triaxial. A Figura 1 apresenta um diagrama qualitativo onde se posiciona demais tipos de materiais cerâmicos triaxiais.

O quartzo e o feldspato constituem a fração de partículas grossas de comportamento não-plástico. Em função disso, durante o processo de compactação, assumem um importante papel frete ao empacotamento das partículas juntamente com as argilas. Na secagem eles facilitam a saída da água do interior da peça amenizando a formação de trincas. Na queima estes materiais se comportam de modo oposto. O feldspato funde total ou parcialmente a partir de aproximadamente 1000-1100 °C, dando origem a fase líquida que acelera a sinterização (gresificação). Já o quartzo não sofre nenhuma mudança de estado

físico, permanecendo sólido e praticamente sem se dissolver na fase vítrea, dado o tamanho de partícula, temperatura e velocidade dos ciclos de queima praticados industrialmente.

Os argilominerais são materiais de granulação fina por natureza, proporcionam plasticidade durante a etapa de conformação, resistência mecânica antes e após a secagem. Ainda durante a conformação facilitam o empacotamento entre as partículas, pois ocupam os espaços vazios deixados pelas partículas não-plásticas⁵. Durante a queima, dependendo das fases mineralógicas constituintes, podem formar fase líquida e também promover o processo de sinterização. Este é o caso dos argilominerais ricos em ilita, por exemplo, que contém óxidos de metais alcalinos na sua composição. Existem os argilominerais que se comportam de modo refratário durante a queima, como é o caso da caulinita, principal fase encontrada nos caulins.

Os argilominerais são importantes fontes de alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2) e formam estruturas amorfas (do tipo espinélio) após a saída da água de constituição durante a queima. Conforme prevê o diagrama de fase Al_2O_3 - SiO_2 , a tendência termodinâmica é a formação de mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). Existem dois tipos principais de mulita a primária e a secundária. A primária se forma diretamente a partir do espinélio e a secundária depende da cristalização a partir dos componentes presentes na fase líquida, este segundo constitui um processo mais lento. Os argilominerais de comportamento fundente dão origem à fase vítrea antes da cristalização massiva de mulita, como resultado normalmente pouca mulita primária e secundária se formam. Já os argilominerais de comportamento refratário formam prioritariamente mulita primária em quantidades razoáveis⁶.

Um dos principais atributos de qualidade dos revestimentos cerâmicos diz respeito a planaridade das placas. Durante a queima podem ocorrer desvios dessa planaridade em função de problemas de

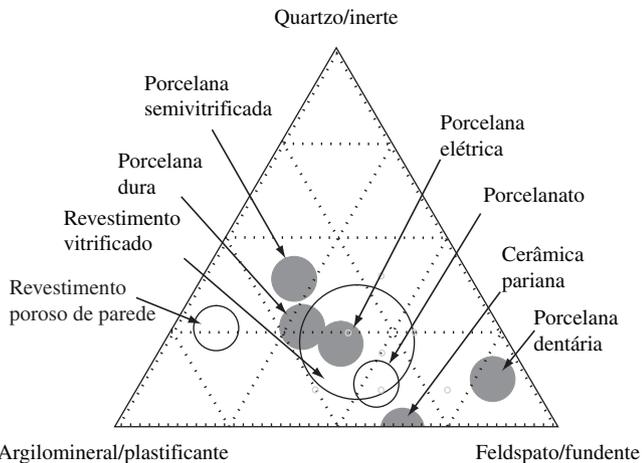


Figura 1. Representação das faixas de composição mineralógica de materiais cerâmicos triaxiais³.

deformação piropoplástica. O objetivo do presente trabalho é avaliar a influência da composição da massa, conteúdo de caulim e quartzo, sobre a deformação piropoplástica de placas cerâmicas.

2. Deformação Piropoplástica

Entende-se por deformação piropoplástica um desvio permanente na planaridade de um material ocorrido a elevada temperatura por ação da força da gravidade^{4,7,9}. Esse desvio é devido ao fluxo viscoso da fase líquida que se forma durante a queima. Quanto maior a quantidade de fase líquida e menor sua viscosidade, maior a tendência de deformação. Estes fatores estão relacionados com o tipo de agente formador de fase vítrea que se dispõe como matéria-prima. Quanto maior o peso atômico dos óxidos dos metais alcalinos, $K_2O > Na_2O > Li_2O$, maior tende a ser a viscosidade da fase líquida⁸.

Quanto maior a temperatura e o tempo de permanência na queima, menor a viscosidade e maior a quantidade de fase vítrea, portanto, maior será a deformação. A porosidade a seco dos produtos também interfere na deformação: quanto maior a quantidade inicial de poros (menor a densidade aparente a seco) maior a tendência de deformação.

Em laboratório a deformação pode ser facilmente identificada em função do arqueamento de um corpo-de-prova^{4,7,9}, conforme indica a Figura 2. Desse modo, quanto maior a flecha de curvatura, maior a deformação piropoplástica. A partir da medida dessa flecha de curvatura (S), da espessura da peça (h), da distância entre os apoios (L), se determina o índice de piropoplástico (IP) pela Equação 1, dado em cm^{-1} .

$$IP = \frac{3 \cdot S \cdot h^2}{4 \cdot L^4} \quad (1)$$

Nos fornos industriais para revestimentos cerâmicos as peças são movimentadas sobre rolos refratários. Mesmo não estando paradas sobre eles, existe a atuação da força da gravidade e os desvios podem se manifestar de diferentes modos, como exemplifica a Figura 3. A falta de conformidade entre a distância de separação dos rolos e as dimensões das peças pode piorar os efeitos da piropoplástico.

3. Procedimento Experimental

3.1. Planejamento experimental das misturas

Para este estudo foram utilizadas matérias-primas de uso industrial. Um caulim plástico *in-natura* (C) como fonte de caulinita, um

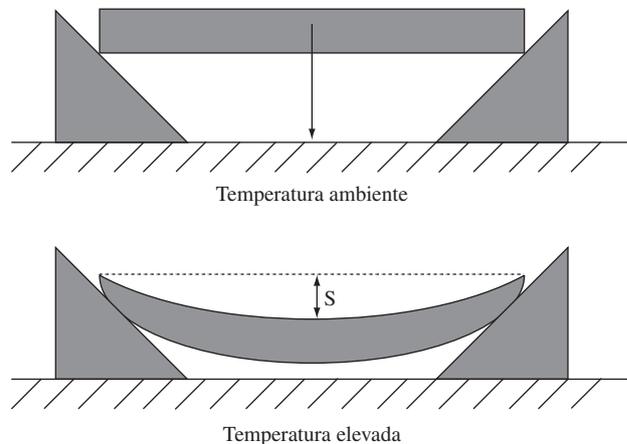


Figura 2. Representação da medida laboratorial da deformação piropoplástica.

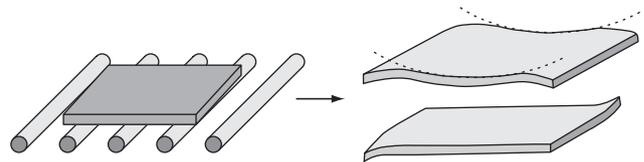


Figura 3. Representação da manifestação industrial da deformação piropoplástica. (adaptado da referência 10).

quartzo (Q), um feldspato sódico como fonte de albíta (F.A, 6,7% de Na_2O) e um feldspato misto (F.E) contendo ortoclásio (1,4% de K_2O), albíta (4,4% de Na_2O) e espudomeno (1,4% Li_2O). O posicionamento de cada uma das matérias-primas dentro do diagrama das cerâmicas triaxiais está apresentado por figuras achuradas na Figura 4. Todas as materiais-primas apresentavam contaminações principalmente com quartzo, por esta razão os pontos não estão localizados nos vértices do triângulo equilátero.

A partir de misturas destas matérias-primas é possível obter qualquer composição dentro da área do triângulo ($t1$) cujos vértices são delimitados por a cada matéria-prima, Figura 4. No entanto, muitas dessas formulações possíveis não são interessantes do ponto de vista industrial para a fabricação de revestimentos cerâmicos. Entre todas as combinações possíveis resta um triângulo ainda mais restrito, ($t2$) Figura 4, onde se podem formular massas para este fim. Dentro desse triângulo formulou-se 4 composições procurando-se manter a fração mássica das fases feldspáticas em 40%. Assim os graus de liberdade foram: o tipo de feldspato (F.A ou F.E) e as quantidades complementares de caulinita (17 a 37%) e quartzo (43 a 23%), conforme indicado na Figura 4.

O propósito principal do planejado das formulações com este intervalo de variação foi alterar a condição de empacotamento das partículas. Segundo as leis clássicas do empacotamento de partículas finas e grossas⁵, com aproximadamente 30% de finos e 70% de grossos se obtém a condição de máximo empacotamento. Nesse ponto existe uma quantidade de finos suficiente para preencher os espaços existentes entre as partículas grossas. Desse modo se tentou produzir desde condições onde não havia partículas finas o suficiente (17 e 24% de caulinita) até condições onde havia (30 e 37% de caulinita). A Figura 5 representa esquematicamente os dois extremos.

3.2. Preparação e caracterização dos copos-de-prova

Cada matéria-prima foi moída individualmente via úmida até a obtenção de resíduo entre 3 e 3,5% em peneira com abertura 45 μm .

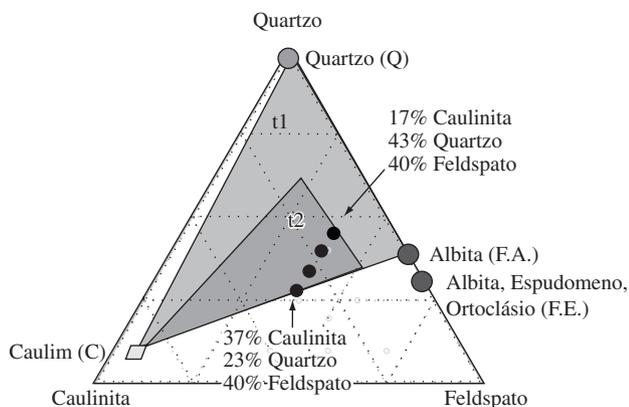


Figura 4. Representação gráfica triaxial das matérias-primas e formulações estudadas.

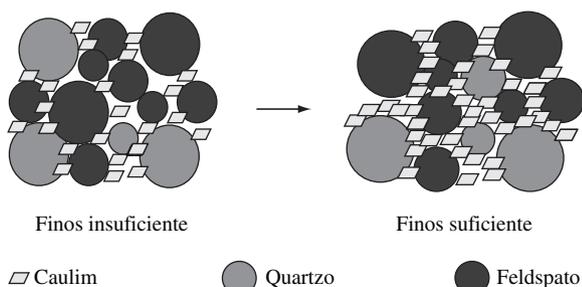


Figura 5. Representação esquemática de extremos do empacotamento de partículas reproduzidos com as formulações estudadas.

Em seguida foram secas em estufa até peso constante, desagregadas e peneiradas em peneira com abertura de 65 μm . As formulações foram preparadas em quantidade de 500 g e homogêneas via úmida em misturador de alta velocidade por 10 minutos. Em seguida foram secas em forno de microondas, novamente desagregadas e peneiradas em peneira de 65 μm .

O pó com 7% de umidade foi compactado em prensa laboratorial a 39 MPa (400 kgf/cm^2) de pressão, em estampo com dimensões de 80 x 20 mm e aproximadamente 20 g de pó. Após a secagem em estufa a 110 $^{\circ}\text{C}$ até peso constante os corpos-de-prova foram queimados em forno a rolo laboratorial em ciclo de 60 minutos em cinco temperaturas máximas distintas (1140, 1160, 1180, 1200, 1220 $^{\circ}\text{C}$). A passagem pelo forno foi feita apoiando as peças de dois modos distintos: a) sobre pacas refratárias planas; e b) sobre cutelos para que fossem submetidas à ação da força a gravidade e deformassem livremente, Figura 2.

Foram realizados ensaios de densidade aparente a seco por empuxo em mercúrio; retração linear de queima através de medidas dimensionais com paquímetro; absorção de água após imersão por duas horas em água fervente; determinação do índice de piroplasticidade após a medida da flecha de deformação realizada em dataplucômetro digital com resolução de $\pm 0,01$ mm.

4. Resultados de Discussão

4.1. Avaliação da compactação

Na Figura 6 estão apresentados os resultados de densidade aparente a seco em função do teor de caulinita para todas as formulações estudadas. Pode-se observar que à medida que aumenta o teor de caulinita a densidade aparente aumenta em função de um melhor em-

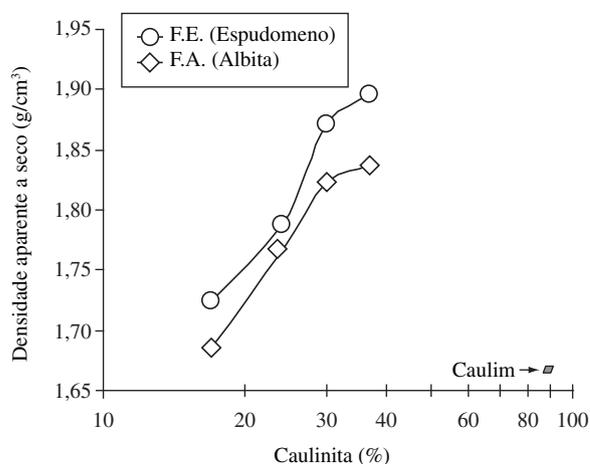


Figura 6. Densidade aparente a seco em função do percentual de caulinita das formulações estudadas.

pacotamento de partículas. A partir de 30% de caulinita este aumento não é tão intenso, pois nessa condição as partículas de caulinita já se encontram em quantidade suficiente para preencher os espaços entre as partículas grossas e desse modo percolar na microestrutura¹¹. A densidade baixa do caulim compactado individualmente demonstra que com excesso de finos o empacotamento volta a ser prejudicado. Os resultados também apontam que o feldspato F.E. apresentou maior densidade que do feldspato F.A. Possivelmente a condição da distribuição de tamanho de partículas resultou mais adequada ao empacotamento.

4.2. Avaliação da sinterização

Os gráficos da Figura 7 apresentam os resultados de retração linear de queima em função da temperatura máxima de queima para todas as formulações estudadas. À medida que aumenta a temperatura de queima aumenta a retração linear em função da maior quantidade de fase líquida formada e o conseqüente preenchimento dos poros. Outra tendência natural da sinterização é que quanto menor a quantidade de poros menor a retração linear de queima.

Analisando os resultados das formulações que continham o feldspato F.A., para temperatura de queima até 1180 $^{\circ}\text{C}$, as formulações com maior densidade a seco foram justamente as que mais retraíram. Este comportamento, aparentemente contrário da tendência natural, é possível já que na sinterização em presença de fase líquida os poros de menor tamanho são preenchidos mais rapidamente em função da maior capilaridade existente. Assim, nos primeiros momentos da sinterização as composições com poros menores, mesmo que com menor quantidade total de poros (maior densidade a seco) tendem a retrair mais. À medida que o processo avança (temperaturas >1200 $^{\circ}\text{C}$) e já não resta muitos poros a serem preenchidos a tendência natural volta a ser observada.

Com base no exposto no parágrafo anterior, e analisando os resultados obtidos com o feldspato F.E. observa-se que: Mesmo com densidade aparente a seco maior a retração neste caso foi maior que as formulações com o F.A.; este comportamento indica que a característica da fase líquida produzida pelo feldspato F.E. é ser menos viscosa, portanto, preenche os poros com maior rapidez; é possível que também exista uma maior quantidade de fase líquida formada em comparação com o F.A. numa mesma temperatura de queima. O fato do feldspato F.E. ser mais enérgico faz com que mesmo a 1140 $^{\circ}\text{C}$ a sinterização já se encontre num estado avançado. Em virtude disso se observa que à medida que a densidade aparente diminui aumenta a retração linear de queima, tal como se espera.

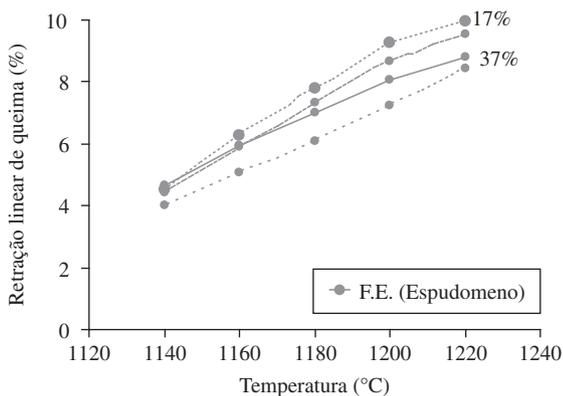
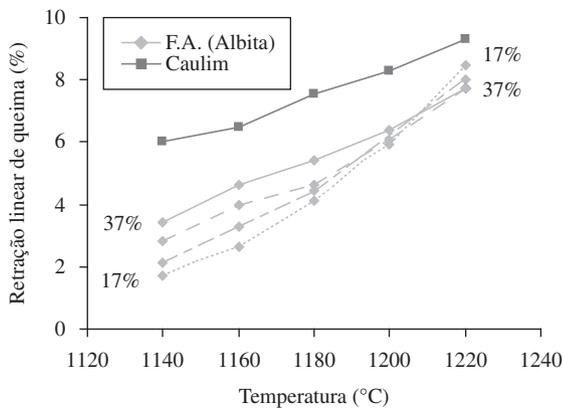


Figura 7. Retração linear de queima em função da temperatura para todas as formulações estudadas.

Apesar de muito refratário, os corpos-de-prova confeccionados puramente com o caulim, resultaram em maior retração linear de queima. Neste caso ocorreu uma combinação de dois fatores: a) a menor densidade aparente a seco dessa composição; e b) apesar da maior quantidade de poros eles são menores que os poros das demais formulações e favorecem a sinterização. Em função da mínima quantidade de fase vítrea formada, mesmo que a retração tenha sido elevada não foi suficiente para reduzir os valores de absorção de água (15-20%, contra 4-18% para F.A e 0,4-11% para F.E.).

4.3. Avaliação da deformação

A Figura 8 apresenta os resultados de índice de piroplasticidade em função do teor de caulinita para todas as formulações estudadas. Analisando-se os resultados para o feldspato F.E., verifica-se que o índice de piroplasticidade diminui acentuadamente em função do aumento do teor de caulinita até valores de 30%. A partir de 30% a diminuição observada não foi significativa. Mesmo assim se pode dizer que a caulinita é mais eficiente que o quartzo quanto a redução da piroplasticidade. Este resultado é uma consequência direta do empacotamento das partículas durante a conformação. A partir de 30% de finos (caulinita), já existe uma interconexão entre estas partículas. Durante a queima a caulinita se transformará principalmente em mulita primária que forma um esqueleto refratário que suporta grande parte da deformação. Dado o tamanho das partículas de quartzo é mais difícil que estas possam interconectar-se e gerar o mesmo efeito. A mesma tendência se observa para o feldspato F.A.

A presença de caulinita ainda resulta em outro importante benefício. Para ambos os feldspatos se pode observar que a deformação aumenta com a temperatura. Essa relação de dependência é muito

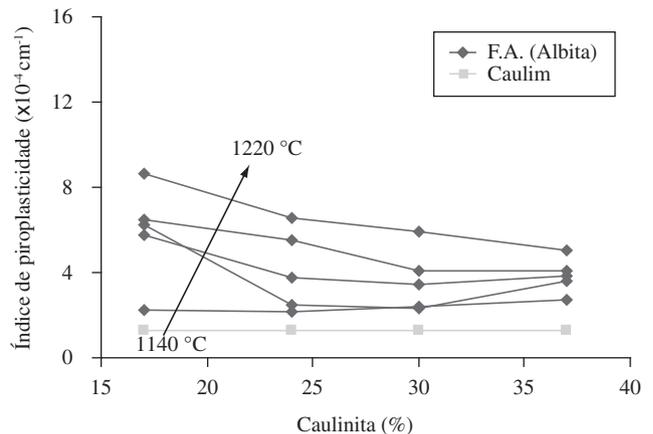
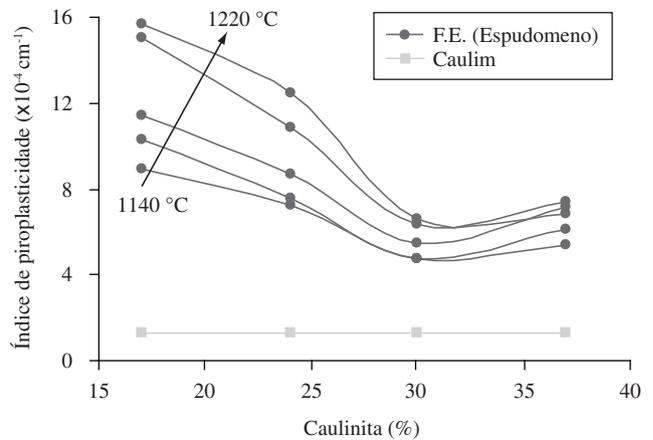


Figura 8. Índice de piroplasticidade em função do teor de caulinita para todas as formulações estudadas.

mais acentuada quando a formulação possui menor quantidade de caulinita. As formulações com partículas de caulinita interconectadas são mais robustas frente a variações de temperatura.

4.4. Comparação envolvendo os feldspatos

O gráfico da Figura 9 demonstra uma correlação entre o índice de piroplasticidade em função da absorção de água. Esta representação é particularmente interessante porque os produtos queimados são classificados de acordo com sua absorção de água. Desse modo, dizer que uma massa é mais piropelástica que outra faz mais sentido quando elas possuem a mesma absorção de água. Como os corpos-de-prova foram queimados em distintas temperaturas, obtiveram-se valores de absorção de água correspondentes a praticamente todas as classes de revestimentos cerâmicos. Levando em consideração um valor de 5% de absorção de água observa-se, novamente, que a o aumento da proporção de caulinita, em detrimento à de quartzo, diminui significativamente a deformação piropelástica. Fica claro também que o emprego do feldspato F.E. proporciona maior deformação, mesmo que para obter os 5% de absorção seja necessária menor temperatura de queima. Por outro lado, quando a quantidade de caulinita supera os 30%, as diferenças entre os feldspatos se reduzem drasticamente. Assim, a microestrutura interconectada da mulita ameniza as diferenças entre as viscosidades da fase líquida.

5. Conclusão

A caulinita incorporada, na composição através do caulim, é mais eficaz que o quartzo na redução da deformação piropelástica. Esse

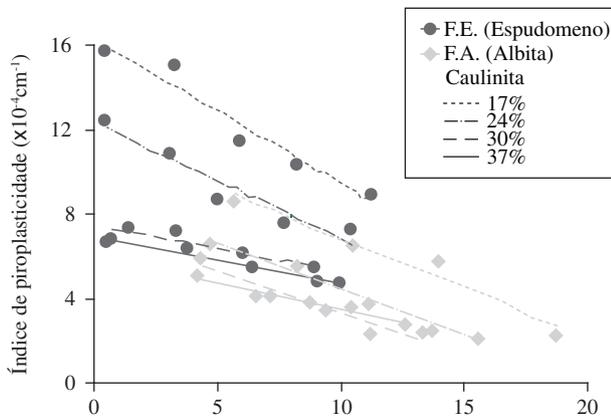


Figura 9. Comparação direta entre os dois feldspatos estudados.

efeito é devido principalmente à formação de mulita primária, que se mantém inerte quimicamente durante a queima.

Os efeitos mais significativos foram observados para quantidades de caulinita a partir de aproximadamente 30%, devido interconexão dos cristais de mulita primária por efeito de empacotamento de partículas finas e grossas.

O feldspato contendo espudomeno, albita e ortoclásio desenvolve maior deformação piropiástica que o feldspato contendo apenas albita como fase fundente devido a menor viscosidade da fase líquida. Essa comparação é especialmente válida para a faixa de absorção de água entre 3 à 10%. Por outro lado estas diferenças podem ser muito pequenas com uma correta quantidade de caulinita.

Referências

1. ABNT NBR 15463:2007. **Placas Cerâmicas para Revestimento** – Porcelanato. 2007.
2. ISO 13006:1998(E). **Ceramic Tiles** – Definitions, Classification, Characteristics and Marking. 1998.
3. Norton, F. H. *Elements of Ceramics*. Massachusetts, UK: Addison-Wesley, 1975.
4. Silva, H. C.; Silva, N. S.; Hotza, D. Influência do Quartzo na Deformação Piropiástica de Porcelanas Triaxiais. *Cerâmica Industrial*, v. 9, n. 5/6, p. 42-46, set/dez, 2004
5. Oliveira, I. R.; Studart, A. R.; Pileggi, R. G.; Pandofelli, V. C. **Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**. São Paulo: Fazenda Arte, 2000.
6. Lee, W. E.; Souza, G. P.; McConville, C. J.; Tarvornpanich, T.; Iqbal, Y. Mullite Formation in Clays and Clay-Derived Vitreous Ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.009, 2007.
7. Restrepo, J. J.; Dinger, D. R. Controle da Deformação Piropiástica em Massas de Porcelanas Triaxiais usando a Análise Dilatométrica. *Cerâmica Industrial*, v. 8, n. 4, p. 37-48, jul/ago, 2003.
8. Navarro, J. M. F. **El Vidrio** – Constitución, Fabricación y Propiedades. 3. ed. Madrid, España: CSIC, 2003.
9. Melchades, F. G.; Reveri, C.; Sotério, J.; Silva, L. L.; Boschi, A. O. Estabilidade das Dimensões e do Formato de Revestimentos Cerâmicos. Parte II: Formato. *Cerâmica Industrial*, v. 6, n. 6, p. 11-17, nov/dez, 2001.
10. Técnicos do Centro Experimental SACMI-IMOLA. Defeitos de revestimentos cerâmicos como uma consequência da regulação errada do forno. *Cerâmica Industrial*, v. 2, n. 1/2, p. 17-22. 1997.
11. DE NONI Jr. A.; HOTZA, D.; CANTAVELLA, V.; SÁNCHEZ, E. **Estudo das propriedades mecânicas de porcelanato através da avaliação de tensões residuais microscópicas e macroscópicas originadas durante a etapa de resfriamento do ciclo de queima**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 2007.