

Estudo da Gresificação de Composições de Grés Porcelânico Formuladas com Matérias-primas Espanholas

J. Llop^a, M.D. Notar^a, I. Nebot-Díaz^a, E. Barrachina^b, I. Nuñez^c, J.B. Carda^c

^aEscola Superior de Cerâmica de Alcora, Alcora, Castellón, Espanha

^bTierra Atomizada, Alcora, Castellón, Espanha

^cDepartamento de Química Inorgânica e Orgânica, Universitat Jaume I, Castellón, Espanha

Resumo: Este trabalho compara a ação fundente de três matérias-primas espanholas – talco, nefelina-sienita e feldspato de lítio – em substituição parcial de um feldspato potássico em uma composição de grés porcelânico. Foram preparadas formulações com várias argilas e o feldspato potássico foi parcialmente substituído em frações de 5 e 10%. A presença de talco e feldspato de lítio gera uma fase vítrea com menor viscosidade, o que origina uma menor temperatura de sinterização, resultando em absorção de água inferior a 0,5% a temperaturas relativamente baixas. Por este motivo, a utilização de 10% de talco causa diminuição do intervalo de estabilidade dimensional em relação à temperatura de queima.

Palavras-chave: porcelânico, nefelina-sienita, talco, feldspato de lítio.

1. Introdução

A produção cada vez maior de grés porcelânico (esmalto ou não esmalto), o aumento dos custos associados à importação de matérias-primas e as elevadas temperaturas de queima necessárias para obter produtos com boas características técnicas (como absorção de água inferior a 0,5%) causam no setor cerâmico espanhol uma perda de competitividade em relação aos países de onde provêm estas matérias-primas (ou em relação aos países que estão próximos a elas) e custos muito elevados associados à produção de grés porcelânico.

A produção de grés porcelânico com matérias-primas estrangeiras – principalmente argilas ucranianas e feldspatos turcos – aumentou consideravelmente na província de Castellón durante os anos de 2006 e 2007. No ano de 2007 foram importadas pelo porto de Castellón mais de três milhões de toneladas de argilas e feldspatos, sendo 71% das argilas de origem ucraniana e 81% dos feldspatos de origem turca^{1,2}.

Segundo a ASCER (Asociación Española de Fabricantes de Azulejos y Pavimentos Cerámicos)¹⁴, no ano de 2006 foram produzidos na Espanha mais de 113 milhões de m² de grés porcelânico (em relação aos 94 milhões do ano de 2005), dos quais mais de 92% correspondiam ao grés porcelânico esmalto e somente 13% correspondiam ao grés porcelânico técnico, ou não esmalto. Esta elevada produção de grés porcelânico esmalto permite a utilização de matérias-primas com menores restrições quanto ao conteúdo de elementos cromóforos como o ferro e o titânio, sendo assim viável a utilização de matérias-primas (argilas) espanholas.

Com relação à utilização de fundentes nas composições, na indústria de Castellón é comum a utilização de feldspatos potássicos ou misturas sódico-potássicas como meio de introdução destes óxidos. Como ocorre com as argilas, estes compostos devem possuir baixas concentrações de impurezas cromóforas e, ao mesmo tempo, elevadas concentrações de óxidos fundentes (elementos alcalinos como sódio e potássio).

Com o objetivo de conhecer o efeito que a adição de distintos tipos de fundentes produz sobre a sinterização, neste trabalho foram selecionados três tipos de fundentes, a nefelina-sienita, o feldspato de lítio e o talco, e foram feitas composições utilizando como base várias argilas espanholas.

O principal mecanismo de sinterização que ocorre durante a queima de placas de grés porcelânico é a formação de fase líquida,

proveniente da fusão de compostos mais fundentes. O grau de sinterização está muito ligado ao tamanho das partículas que formam a amostra^{3,4}, sobretudo quando se trabalha com composições eutéicas, pois para que a fusão ocorra na temperatura eutética deve haver a maior quantidade possível de contatos entre as partículas das distintas composições que formam esta mistura. Neste trabalho sobre o estudo da sinterização em função da composição de grés porcelânico, para eliminar o tamanho de partícula como variável não controlada, o tamanho foi controlado nas diversas composições preparadas.

2. Procedimento Experimental

Foi utilizada uma argila ílítico-caulinítica da região mineira de Ariño (Teruel, empresa Euroarce S.A.) denominada SG 752 STD, outra da região de Crivillén, denominada CAV, e outra da região de Ciudad-Real, denominada CR (ambas da empresa Minera Sabater). Todas são argilas atualmente utilizadas pelo setor cerâmico espanhol para formulações de composições de grés e grés porcelânico. Com relação às matérias-primas fundentes, estas consistiram de um feldspato de lítio (FLi) e de uma nefelina-sienita (NeSi) (ambas fornecidas pela empresa CFM Minerales S.A.), um feldspato potássico (FV016) de origem espanhola (fornecido pela empresa Euroarce S.A.), e um talco (empresa Quimialmel S.A.).

Para incrementar a alvura das argilas utilizadas neste trabalho as mesmas foram diluídas e peneiradas em malha de 150 µm⁴. A composição química das argilas peneiradas foi obtida por espectrometria de fluorescência de raio-X. Esta análise juntamente com a análise química dos fundentes fornecida pelas empresas pode ser observada na Tabela 1.

A partir das argilas peneiradas e dos fundentes caracterizados na Tabela 1 foram preparadas diversas composições de grés porcelânico (Tabela 2). Deve-se ressaltar que as composições preparadas partem de duas composições utilizadas em um estudo anterior⁵ denominadas P9 e P10 e que têm por finalidade a introdução de fundentes não tão comuns na indústria cerâmica espanhola.

Para obtenção das amostras das diferentes composições inicialmente as misturas das matérias-primas foram moídas em moinho planetário de laboratório até se obter um resíduo inferior a 1% em massa em malha de 63 µm. A suspensão assim obtida foi analisada por difração a *laser* (Beckman Coulter LS) e posteriormente seca em

Tabela 1. Análise química (% em massa) das matérias-primas utilizadas neste estudo. A análise dos fundentes foi dada pelos fornecedores.

	SG 752 STD	Argila CAV	Argila CR	FV016	FLi	NeSi	Talco
SiO ₂	67,50	65,6	56,3	<70,00	64,20	55,80	58,90
Al ₂ O ₃	20,20	19,8	27,1	>16,50	17,12	24,40	0,20
Fe ₂ O ₃	2,19	2,48	2,07	<0,15	0,08	0,10	0,30
CaO	0,28	0,33	0,14	0,20-0,80	-	1,00	2,50
MgO	0,29	0,44	0,27	-	-	0,05	30,00
Na ₂ O	0,08	0,16	0,96	2,00-3,00	0,87	7,80	0,06
K ₂ O	1,51	2,24	3,31	>10,30	0,23	9,00	<0,01
TiO ₂	1,11	1,08	1,22	0,05	-	0,06	<0,10
Li ₂ O	-	-	-	-	7,40	-	-
MnO	0,01	-	-	-	-	-	-
P ₂ O ₅	0,08	-	-	-	-	-	-
PF	6,72	6,73	6,11	-	0,92	0,50	6,00

Tabela 2. Fórmula de carga das composições desenvolvidas neste estudo e das composições de referência (% em massa).

	SG 752 STD	Argila CAV	Argila CR	FV016	NeSi	FLi	Talco	Quartzo
P9	25	-	25	30	-	-	-	20
P10	-	50	-	30	-	-	-	20
P100	-	50	-	20	10	-	-	20
P101	-	50	-	20	-	10	-	20
P102	-	50	-	20	-	-	10	20
P106	25	-	25	20	10	-	-	20
P107	25	-	25	20	-	10	-	20
P108	25	-	25	20	-	-	10	20
P109	-	50	-	25	5	-	-	20
P110	-	50	-	25	-	5	-	20
P111	-	50	-	25	-	-	5	20
P112	25	-	25	25	5	-	-	20
P113	25	-	25	25	-	5	-	20
P114	25	-	25	25	-	-	5	20

estufa de laboratório a 110 °C durante 24 horas. Uma vez seca, cada mistura foi moída em moinho planetário por 5 minutos para romper os agregados. Por último, cada composição foi umectada até 6% em base seca e prensada uniaxialmente a 350 kg.cm⁻² em uma prensa de laboratório (Nannetti) com molde de 5 cm de diâmetro.

As amostras das diferentes composições foram queimadas em diversas temperaturas máximas, segundo o seguinte ciclo: da temperatura ambiente até 600 °C a 10 °C/min com uma permanência de 5 minutos na máxima temperatura; de 600 °C até a temperatura máxima a 10 °C/min com uma permanência de 5 minutos na máxima temperatura.

Com as amostras queimadas foram medidos diversos parâmetros como: absorção de água, retração linear de queima e densidade aparente de queima. A caracterização microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (Leo 44-I equipado com analisador de dispersão de energias de raio-X (EDS) modelo ISIS da Oxford) e a analítica por difração de raio-X (SIEMENS modelo D500 equipado com cátodo de cobre, filtro de níquel e detector de cintilação, análise pelo método de distribuição de amostras ao acaso).

3. Resultados e Discussão

Deve-se enfatizar que, como os resultados obtidos com a utilização das diferentes argilas são bastante similares e como os resultados mais relevantes foram obtidos ao se utilizar 10% dos novos

Tabela 3. Percentil das amostras estudadas (% em volume) segundo a teoria de Fraunhofer.

Percentil	P10	P100	P101	P102
d ₁₀	1,20	1,25	1,18	1,52
d ₅₀	6,78	5,96	6,67	8,89
d ₉₀	23,52	19,18	22,46	32,85

fundentes, nesta seção serão analisadas as amostras formuladas com a argila CAV com substituição de 10% de FV016 pelos novos fundentes (composições P100, P101 e P102). Os indicadores estatísticos de distribuição de tamanhos de partículas das amostras analisadas por difração a *laser* (percentil) são mostrados na Tabela 3.

Os diagramas de gresificação para as composições formuladas com a argila CAV e 10% de fundente podem ser observados na Figura 1. Nesta Figura também são mostrados os valores de absorção de água e retração linear de queima que foram obtidos para a composição P10. A representação da densidade aparente das peças queimadas em função da temperatura pode ser observada na Figura 3. Da análise das Figuras 1, 2 e 3 podem ser extraídas várias conclusões.

Tanto a adição de 10% de talco como de feldspato de lítio em substituição a 10% de feldspato potássico (variando de 30% na composição de referência P10 a 20% nas novas) gera uma maior

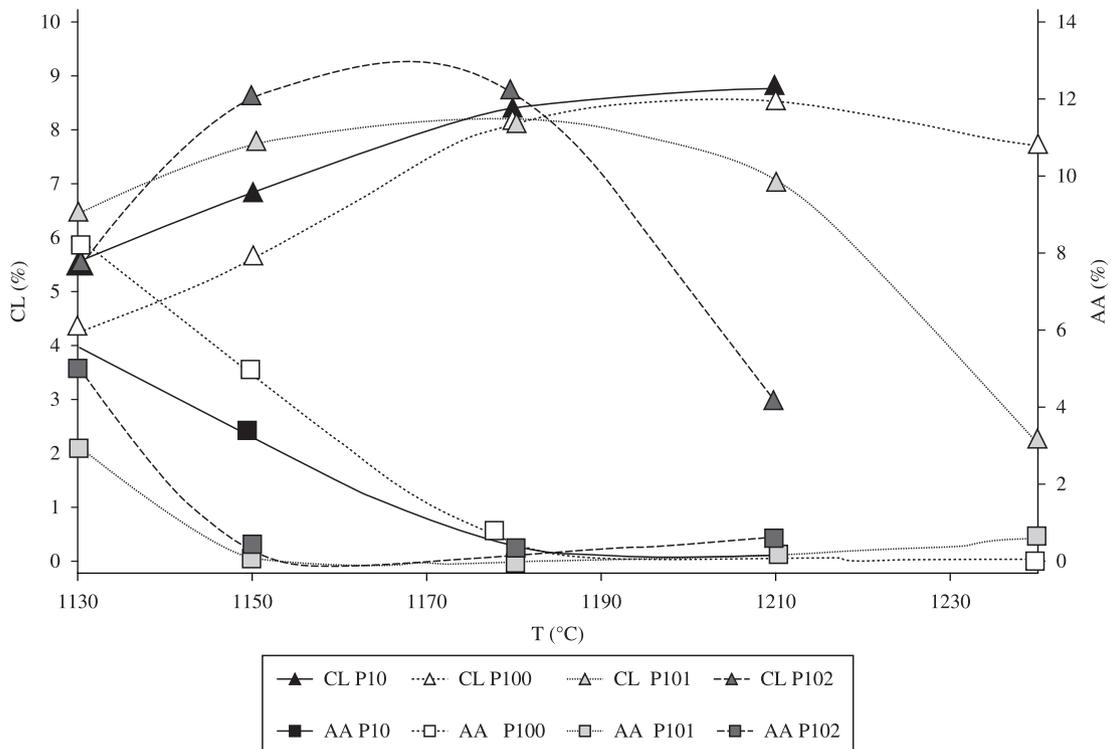


Figura 1. Diagramas de gresificação em função do tipo de fundente usado a 10% em massa.

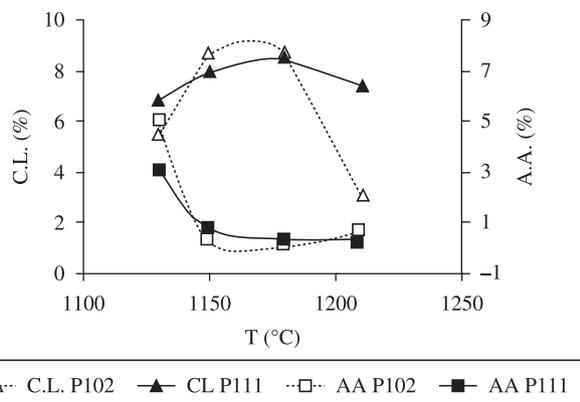


Figura 2. Diagramas de gresificação para as amostras P102 e P111 (10 e 5% de talco, respectivamente).

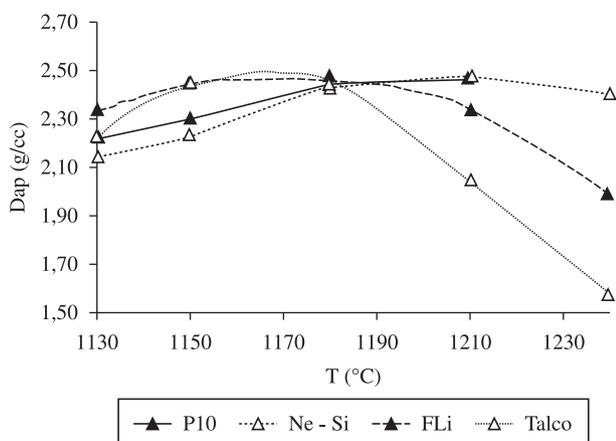


Figura 3. Comparação dos valores de densidade aparente após queima entre a amostra de referência (P10) e as amostras formuladas com a argila CAV e 10% em massa dos novos fundentes.

sinterização a temperaturas relativamente baixas, pois a retração linear de queima a 1150 °C aumenta de 6,9% na amostra P10 original a 7,7 e 8,7% com o uso de feldspato de lítio e talco, respectivamente. Este efeito também pode ser observado para os valores de absorção de água, pois para a mesma temperatura estes valores diminuem drasticamente, chegando a ser inferiores a 0,5% ao se utilizar alguns destes fundentes.

A máxima densidade aparente (densidade aparente após queima) para as amostras com 10% de talco e de feldspato de lítio é obtida para valores logo abaixo de 1170 °C, enquanto que para as amostras com 10% de nefelina-sienita a temperatura sobe até situar-se em valores próximos a 1210 °C. Estas temperaturas estão de acordo com aquelas de máxima retração linear de queima, observadas na Figura 1.

No caso da utilização de 10% de talco o intervalo de estabilidade dimensional é muito reduzido, devido possivelmente à baixa viscosidade que apresenta a fase fundida⁶. Ao contrário, pode-se observar como a utilização de feldspato de lítio resulta em uma ação não tão agressiva quanto a do talco, sendo considerada inclusive como aceitável no intervalo de estabilidade dimensional. A utilização de 5% de talco aumenta a estabilidade dimensional das amostras em comparação à da amostra com 10% (Figura 2).

Com relação à utilização de 10% de NeSi pode-se observar que a sinterização das amostras é menor, até se chegar a um intervalo de temperatura da ordem de 1180 °C, a partir do qual as amostras apresentam uma maior densidade aparente após queima junto a uma menor absorção de água.

Na Figura 4 podem ser observadas as micrografias obtidas por MEV das amostras formuladas com nefelina-sienita a 1180 °C (Figura 4a), feldspato de lítio a 1150 °C (Figura 4b) e talco a 1150 °C (Figura 4c), todas amostras com absorção de água inferior a 0,5%.

Na micrografia correspondente à amostra com nefelina-sienita queimada a 1180 °C (Figura 4a) pode-se observar a presença de partículas de quartzo infundidas (regiões brancas), algumas delas com uma morfologia ainda irregular, como as de feldspato potássico. A presença deste tipo de partículas deve-se ao pouco tempo de

permanência à máxima temperatura a que a amostra foi mantida (5 minutos). Apesar deste pouco tempo de permanência, pode-se observar a presença de uma porosidade fechada (poros mais ou menos arredondados) constituída por uma grande quantidade de poros de pequeno tamanho (inferiores a 10 μm), devido a que a pressão de gás dentro dos poros, produzida pela decomposição de elementos voláteis das partículas de feldspato, ainda não é muito elevada^{3,7-9}. Utilizando-se a análise de dispersão de raio-X (EDS) nesta mesma micrografia, foram encontradas regiões com uma relação alumina:silica próxima a 2:1, a qual indica a presença de mulita com forma irregular, correspondendo à mulita primária¹⁰.

Por outro lado, na micrografia correspondente à amostra com feldspato de lítio queimada a 1150 °C (Figura 4b) observa-se a presença de uma porosidade fechada de maior tamanho (>10 μm) devida provavelmente a menor viscosidade da fase fundida¹¹, a qual oferece uma menor resistência à expansão do poro.

Por último, na micrografia da Figura 4c observa-se como ao se utilizar o magnésio é gerada uma fase fundida de baixa viscosidade

que origina uma rápida expansão dos gases oclusos dentro dos poros fechados. Isto gera uma porosidade fechada com grande tamanho de poro. Com relação às partículas de quartzo (regiões brancas), devido ao pouco tempo de permanência à temperatura máxima de 1150 °C, observa-se como ainda permanece em forma de partículas irregulares. O mesmo ocorre no caso da utilização de feldspato de lítio, onde devido à baixa viscosidade da fase fundida as partículas de quartzo podem dissolver-se mais rapidamente, tornando-se um pouco mais esféricas que no caso da utilização de nefelina-sienita.

Ao se observar os resultados da análise de DRX das fases presentes nas mesmas amostras nas quais foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (Figura 5), observa-se que apesar de não ter sido detectada nestas amostras a presença de mulita, as análises de DRX confirmam sua presença, mesmo nas temperaturas relativamente baixas que foram utilizadas e nos curtos tempos de permanência nestas temperaturas.

Provavelmente esta mulita é do tipo primário, embora não se possa descartar o crescimento acicular destes cristais (mulita tipo III),

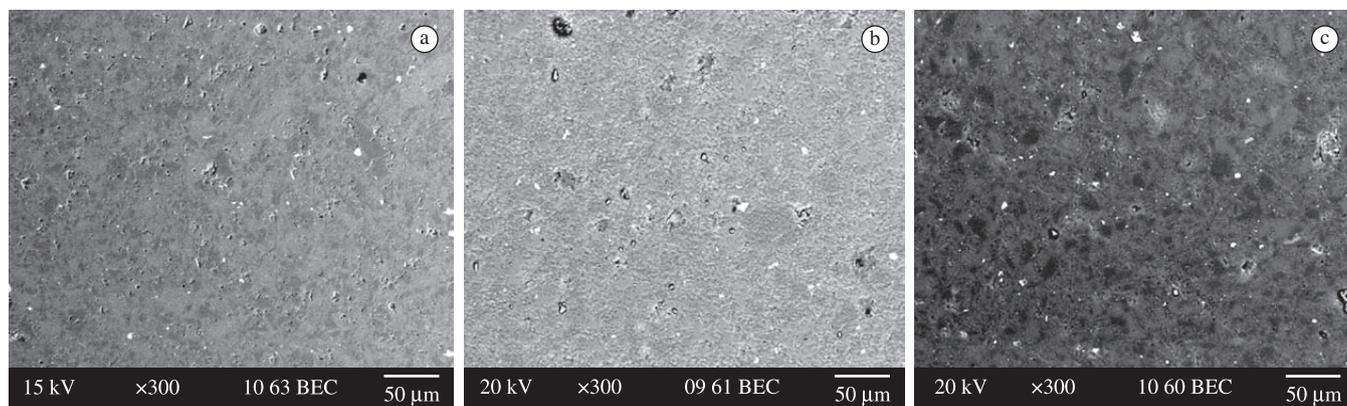


Figura 4. Micrografias das amostras: a) P100, b) P101, e c) P102 com uma absorção de água inferior a 0,5% obtidas com detector de elétrons retro espalhados.

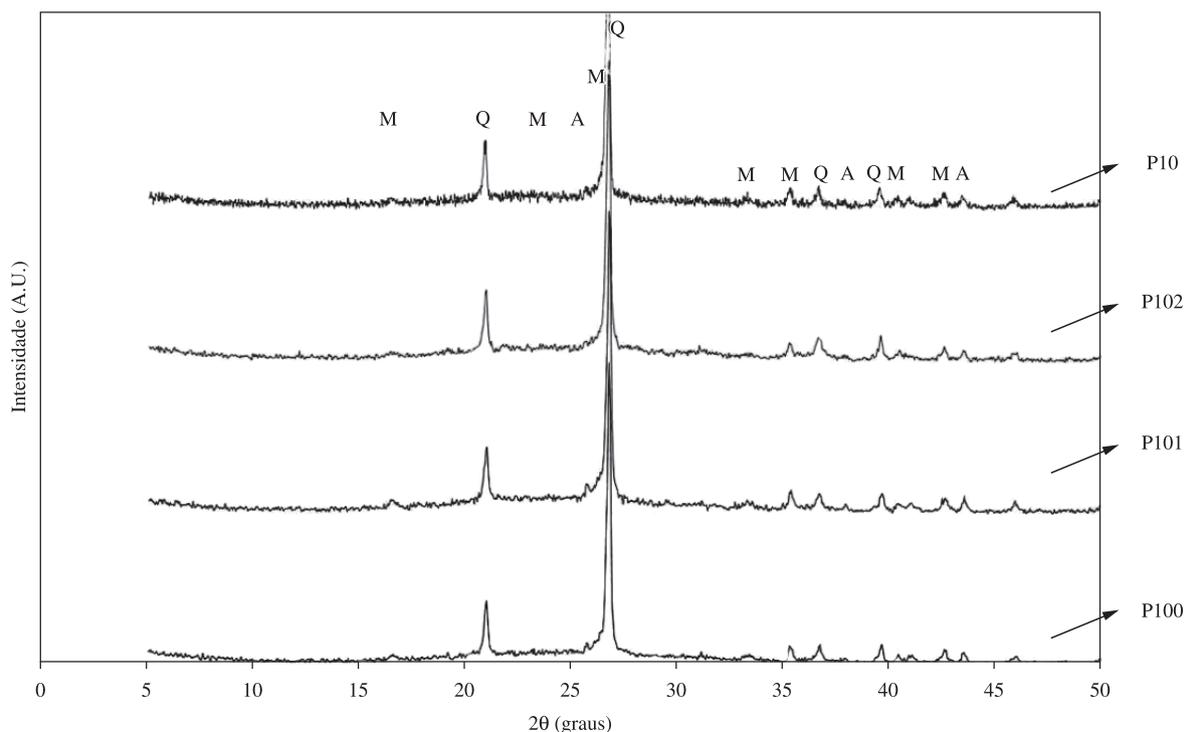


Figura 5. DRX das mesmas amostras onde foi realizada a micrografia. De baixo para cima: P100, P101, P102, P10. Observa-se a presença de mulita (M), quartzo (Q) e alumina (A).

pois segundo a bibliografia consultada^{5,12,13} a presença de uma fase fundida de baixa viscosidade favorece o crescimento de mulita secundária nas regiões de contato entre quartzo e feldspato.

4. Conclusões

No presente trabalho mostra-se como a adição de fundentes como o feldspato de lítio e o talco podem ajudar na diminuição das temperaturas de fusão de composições de grés porcelânico. Estas adições geram uma fase vítrea de menor viscosidade, onde partículas restantes como as de quartzo podem dissolver-se de forma mais rápida.

A geração de fase vítrea de baixa viscosidade pode criar, por um lado, problemas como o aumento do tamanho dos poros que formam a porosidade fechada (no caso de grés porcelânico não esmaltado esta característica deve ser levada em conta) e por outro lado, problemas de baixa estabilidade dimensional das placas queimadas (como no caso da utilização de 10% de talco na composição).

As análises de DRX mostram a formação da fase mulita mesmo a temperaturas relativamente baixas e tempos de permanência curtos. Esta mulita pode ser considerada como mulita secundária (do tipo III) devido a que o crescimento dos cristais aciculares deste tipo de mulita pode ser favorecido pela baixa viscosidade da fase fundida. Esta última observação não pode ser comprovada pelo uso do MEV.

Referências

1. SÁNCHEZ, E. Consideraciones técnicas sobre el producto y proceso de fabricación del grés porcelânico. In: CONGRESO MUNDIAL DE LA CALIDAD DEL AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERÁMICO, 7., 2002, Castellón. *Anais...* Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, 2002. p. 57-84.
2. SÁNCHEZ, E.; GARCÍA-TEN, J.; REGUEIRO, M. Materias para la industria cerámica española. Situación actual y perspectivas. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica*, v. 45, n. 1, p. 1-12, 2006.
3. SÁNCHEZ, E.; CARDA, J. B. *Enciclopedia cerámica*. Castellón: Ed. Faenza Editrice Ibérica, 2003. Tomo 2.2. Materias primas y aditivos cerámicos.
4. AMORÓS, J. L. et al. Effect of the green porous texture on porcelain tile properties. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, n. 5, p. 2295-2301, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceram-soc.2006.07.005>
5. NOTARI, M. D. et al. Estudio y caracterización de materias primas para la formulación de pastas cerámicas de grés porcelânico. *Cerámica Información*, v. 356, p. 41-57, 2008.
6. MUKHOPADHYAY, T. K. et al. Microstructure and thermo mechanical properties of a talc doped stoneware composition containing illitic clay. *Ceramics International*, v. 29, p. 587-597, 2003.
7. ESPOSITO, L. et al. The use of nephelinesyenite in a body mix for porcelain stoneware tiles. *Ceramics International*, v. 31, p. 233-240, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.05.006>
8. IQBAL, Y.; LEE, W. E. Microstructural evolution in triaxial porcelain. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, n. 12, p. 3121-3127, 2000. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01692.x>
9. Orts, M. J. et al. Microstructural changes during the firing of stoneware floor tiles. *Applied Clay Science*, v. 8, n. 2-3, p. 193-205, 1993. [http://dx.doi.org/10.1016/0169-1317\(93\)90037-2](http://dx.doi.org/10.1016/0169-1317(93)90037-2)
10. SONUPARLAK, B.; SARIKAYA, M.; AKSAY, I. A. Spinel phase formation during the 980 °C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 70, n. 11, p. 837-842, 1987. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb05637.x>
11. TULYAGANOV, D. U. et al. Influence of lithium oxide as auxiliary flux on the properties of triaxial porcelain bodies. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 26, p. 1131-1139, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.01.036>
12. CARBAJAL, L. et al. Properties related phase evolution in porcelain ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, p. 4065-4069, 2007. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.096>
13. SOUZA, G. P. et al. Microstructural variations in porcelain stoneware tiles as a function of flux system. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 87, n. 10, p. 1959-1966, 2004. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb06347.x>
14. ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE FABRICANTES DE AZULEJOS Y PAVIMENTOS CERÁMICOS – ASCER. Disponível em: <<http://www.ascer.es/>>.