

Efeito da temperatura de queima em composição de massa para revestimento cerâmico vitrificado com argila caulinitica e nefelina sienito

(Effect of the firing temperature on the body composition for vitrified ceramic tiles with kaolinitic clay and nepheline-syenite)

K. O. Teixeira, S. N. Monteiro, C. M. F. Vieira

Laboratório de Materiais Avançados - LAMAV, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro - UENF, Av. Alberto Lamego 2000, Campos dos Goytacazes, RJ 28013-602
kenia.uenf@gmail.com, sergio.neves@ig.com.br, vieira@uenf.br

Resumo

Este trabalho tem por objetivo desenvolver formulação de massa para revestimento cerâmico vitrificado utilizando o fundente nefelina sienito com argila caulinitica. Foram preparadas formulações com 0, 30 e 50% em peso de nefelina sienito em mistura com a argila. Corpos-de-prova foram obtidos por prensagem uniaxial a 30 MPa para queima nas temperaturas de 1100 °C, 1150 °C e 1200 °C. As propriedades físicas e mecânicas avaliadas foram: densidade aparente a seco, retração linear, tensão de ruptura à flexão e absorção de água. A microestrutura das cerâmicas queimadas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X. Os resultados indicaram que a incorporação de nefelina sienito melhorou significativamente as propriedades da argila possibilitando alcançar a especificação de revestimento cerâmico vitrificado.

Palavras-chave: argila caulinitica, fundente, nefelina sienito, revestimento cerâmico.

Abstract

This work had for objective to development vitrified ceramic tiles body using the nepheline-syenite flux with a kaolinitic clay. Formulations were prepared with addition of 0, 30 and 50 wt.% of nepheline-syenite to the clay. Specimens were prepared by uniaxial pressure at 30 MPa followed by firing at 1100, 1150 and 1200 °C. The evaluated physical and mechanical properties were: dry bulk density, linear shrinkage, three point bending mechanical strength and water absorption. The microstructure of the fired ceramics was evaluated by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The results showed that the incorporation of nepheline-syenite significantly enhanced the properties of the clay making it possible to reach the specification of vitrified ceramic tiles.

Keywords: kaolinitic clay, flux, nepheline-syenite, ceramic tiles.

INTRODUÇÃO

Massas cerâmicas utilizadas para a fabricação de revestimento vitrificado são geralmente elaboradas a partir de uma mistura de diversas matérias-primas que podem ser agrupadas, por exemplo, em plásticas, inertes, fundentes e modificadores de fundência [1]. Em casos específicos, determinadas tipologias de revestimento cerâmico são obtidas por meio da mistura de um único tipo de matéria-prima, a argila. Como a argila apresenta, além do argilomineral, outros constituintes como impureza, tais como quartzo, feldspatos, carbonatos, etc, a constituição química e mineralógica de determinadas argilas pode ser adequada para a obtenção de revestimento cerâmico, mesmo aplicando-se uma tecnologia de ponta atualmente disponível. Isto significa que é possível obter revestimento cerâmico utilizando-se desde uma única argila a uma mistura complexa de diversas matérias-primas. Partindo-se da premissa que a argila, devido ao aporte de plasticidade em mistura com água, é essencial numa formulação de massa, as

demais matérias-primas podem ser misturadas à argila para corrigir eventuais deficiências em função do processamento e dos requisitos técnicos desejados.

Desta forma, este trabalho tem por objetivo formular uma massa cerâmica para revestimento vitrificado, pertencente ao grupo BIIb [2], que deve apresentar absorção de água média entre 0,5 e 3% e tensão de ruptura à flexão ≥ 30 MPa, conforme indicado na Tabela I, utilizando uma mistura de argila caulinitica com o fundente nefelina sienito.

Nefelina sienito é uma rocha ígnea alcalina constituída predominantemente por feldspatos [3]. Diversos trabalhos investigaram o uso da nefelina sienito com fundente para a indústria cerâmica, sobretudo, em substituição ao tradicional feldspato [4-10], com resultados geralmente bastante satisfatórios. A mistura nefelina sienito/argila caulinitica foi estudada para a produção de revestimento cerâmico gresificado [10]. Foram preparadas formulações com 0%, 30% e 50% em peso de nefelina sienito em mistura com a argila, com e sem a adição de 3,5% em peso de talco para queima a 1175 °C. Os resultados indicaram que a

Tabela I - Classificação de revestimento cerâmico prensado em função da absorção de água e da tensão de ruptura à flexão [2].

[Table I - Classification of pressed ceramic tiles as a function the water absorption and flexural rupture strength [2].]

PROPRIEDADES	GRUPOS				
	Bla	BIIb	BIIa	BIIb	BIII
Absorção de Água - AA (%)	$AA \leq 0,5$	$0,5 < AA \leq 3$	$3 < AA \leq 6$	$6 < AA \leq 10$	$AA > 10$
Tensão de Ruptura à Flexão TRF (MPa)	$TRF \geq 35$	$TRF \geq 30$	$TRF \geq 22$	$TRF \geq 18$	$\geq 12^*$ $\geq 15^{**}$

*espessura < 7,5 mm . ** espessura $\geq 7,5$ mm.

utilização de 30% em peso de nefelina sienito possibilitou uma melhoria significativa nas propriedades de queima da argila caulínica permitindo alcançar as especificações de revestimento cerâmico do tipo semi-grês (grupo BIIa), absorção de água na faixa de 3-6% e tensão de ruptura à flexão igual ou superior a 22 MPa. Já a utilização de 50% possibilitou alcançar as especificações de revestimento cerâmico do tipo grês (grupo BIIb), absorção de água na faixa de 0,5-3% e tensão de ruptura à flexão igual ou superior a 30 MPa. A utilização adicional de talco melhorou ainda mais as propriedades de queima da cerâmica. Entretanto, não possibilitou alcançar as especificações, com respeito à absorção de água e tensão de ruptura à flexão, de porcelanato, grupo BIa.

O presente trabalho teve como objetivo dar continuidade à pesquisa [10], investigando o efeito da variação da temperatura de queima nas propriedades físicas e mecânicas de cerâmica para revestimento vitrificado elaborada com nefelina sienito e argila caulínica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados os seguintes materiais: argila caulínica e nefelina sienito. A argila, de coloração cinza e de elevada plasticidade, é empregada em composição de massa de cerâmica vermelha pelas indústrias do pólo cerâmico de Campos dos Goytacazes, RJ. A argila é constituída predominantemente de caulinita, quartzo, mica e hidróxidos de alumínio e de ferro [11]. Já a nefelina sienito, com tamanho de partícula inferior a 325 mesh (0,044 mm), foi adquirida de uma pedreira localizada no município de Nova Iguaçu, RJ. A composição mineralógica semi-quantitativa da nefelina sienito é de aproximadamente 90% em peso de feldspatos alcalinos. Os demais constituintes são: dolomita, pirita, nefelina/sodalita, monazita, biotita e limonita [3]. Foram preparadas formulações com incorporação de nefelina sienito na argila nas seguintes quantidades: 0 (A), 30 (A30N) e 50 (A50N) % em peso. Corpos-de-prova retangulares (11,43 x 2,54 x 0,8 cm) foram elaborados por prensagem uniaxial a 30 MPa com 8% de umidade. Em seguida, os corpos-de-prova foram secos em estufa a 110 °C por 24 h. A etapa de queima foi realizada em forno de laboratório nas temperaturas de 1100, 1150 e 1200 °C. As temperaturas utilizadas foram baseadas nas curvas dilatométricas das formulações apresentadas no trabalho

anterior [10], bem como nas temperaturas industriais. A taxa de aquecimento empregada foi de 10 °C/min, com 6 min na temperatura de patamar. O resfriamento foi realizado desligando-se o forno. Após queima, cinco corpos-de-prova de cada formulação foram submetidos aos seguintes ensaios: densidade aparente a seco e de queima, retração linear, absorção de água e tensão de ruptura por flexão em 3 pontos, de acordo com procedimentos padronizados [12, 13]. A análise microestrutural foi realizada por meio da observação da superfície de fratura das cerâmicas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550 e por difração de raios X com um difratômetro Shimadzu DXR 7000, com radiação Cu- α .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A densidade aparente a seco das cerâmicas é apresentada na Fig. 1. É possível observar que a utilização de nefelina sienito possibilitou uma melhora significativa na densificação da argila. Isto é atribuído à granulometria mais grosseira da nefelina sienito em comparação com a argila, possibilitando um melhor empacotamento das partículas durante a etapa de conformação. O aumento na densidade a seco é benéfico no sentido de facilitar as reações de sinterização durante a etapa de queima e reduzir a retração. Por outro lado, um maior empacotamento das partículas pode dificultar a saída de gases durante o estágio inicial de queima acarretando problemas nas peças.

As Figs. 2 a 4 apresentam as propriedades físicas e mecânicas das cerâmicas queimadas. De uma maneira geral, a utilização de nefelina sienito possibilitou uma melhora significativa nas propriedades da argila. Isto ocorreu devido à ação fundente da nefelina sienito que promoveu uma redução significativa da porosidade de queima da argila. A Fig. 2 apresenta a absorção de água das cerâmicas em função da temperatura de queima. Pode-se observar que a incorporação de nefelina sienito melhorou a absorção de água da argila em todas as temperaturas investigadas. A 1100 °C não foi possível alcançar a especificação de revestimento tipo semi-grês, absorção de água entre 3 a 6%, e grês, absorção de água entre 0,5 e 3%, para nenhuma cerâmica. Já a 1150 °C a incorporação de 30% de nefelina possibilitou alcançar absorção de água compatível com revestimento tipo semi-grês. Já a incorporação de 50% de nefelina sienito possibilitou alcançar valor de absorção de

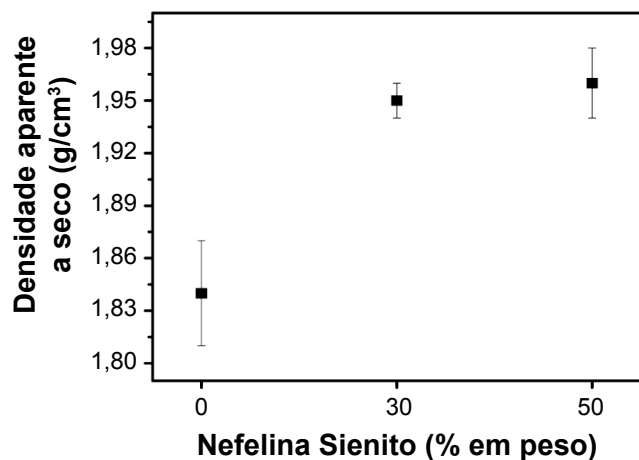


Figura 1: Densidade aparente a seco das cerâmicas.
[Figure 1: Dry bulk density of ceramics.]

água dentro da faixa de revestimento tipo grês. A 1200 °C a argila pura atinge a especificação de revestimento tipo semi-grês. A incorporação de 30 e 50% nefelina sienito possibilitou que a obtenção de revestimento tipo grês e porcelanato, respectivamente.

A Fig. 3 apresenta a tensão de ruptura à flexão das cerâmicas em função da temperatura de queima. Pode-se observar que a incorporação de nefelina sienito também melhorou a resistência mecânica da argila em todas as temperaturas investigadas. A argila pura só supera o valor mínimo recomendado para revestimento tipo semi-grês, 22 MPa, a 1200 °C. A incorporação de nefelina sienito, mesmo com a quantidade mínima investigada de 30%, possibilitou que a argila superasse o valor mínimo recomendado de tensão de ruptura à flexão para revestimento tipo porcelanato, 35 MPa, a 1150 e 1200 °C.

A Fig. 4 apresenta a retração linear das cerâmicas em função da temperatura de queima. Pode-se observar que a incorporação de nefelina sienito reduziu a retração linear da

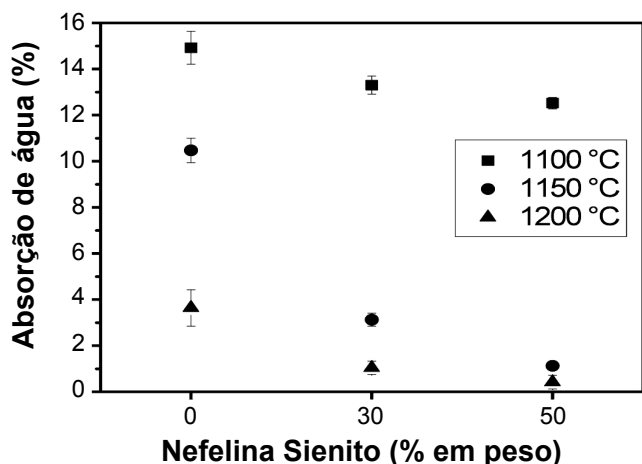


Figura 2: Absorção de água das cerâmicas em função da temperatura de queima
[Figure 2: Water absorption of the ceramics as a function the firing temperature.]

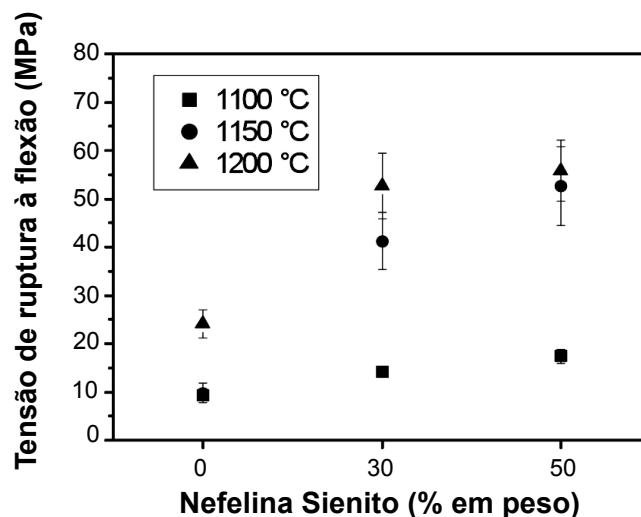


Figura 3: Tensão de ruptura à flexão das cerâmicas em função da temperatura de queima.

[Figure 3: Flexural rupture strength of the ceramics as a function the firing temperature.]

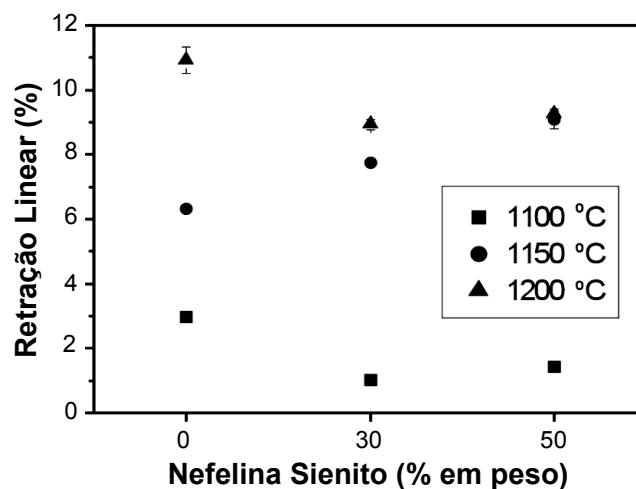


Figura 4: Retração linear das cerâmicas em função da temperatura de queima.

[Figure 4: Linear shrinkage of the ceramics as a function the firing temperature.]

argila nas temperaturas de 1100 e 1200 °C. Já a 1150 °C o efeito foi ao contrário, ocorreu um incremento da retração linear da argila com a utilização de nefelina sienito. Este comportamento é possivelmente atribuído à formação de fase líquida bastante pronunciada a 1150 °C, devido à fundência dos feldspatos presentes na nefelina sienito. Já a 1100 e 1200 °C o efeito fundente da nefelina sienito não se sobrepôs à retração da argila, que ocorre devido à perda de massa e às reações de sinterização, difusão no estado sólido e formação de fase líquida.

A seguir serão mostradas algumas características microestruturais das cerâmicas queimadas, tais como fases cristalinas de queima e micrografias da região de fratura. Os resultados mostram que as cerâmicas apresentam importantes transformações durante o processo de queima, com a formação de novas fases. A presença de poros e defeitos é

também uma característica marcante na microestrutura das cerâmicas. Estes fatores contribuem fortemente para o comportamento físico e mecânico obtido relativamente às cerâmicas queimadas.

A Fig. 5 apresenta o difratograma de raios X da cerâmica A, argila pura, queimada a 1100, 1150 e 1200 °C. Nota-se a 1100 °C a presença de mica muscovita (M), feldspato potássico (F_k), possivelmente a microclina, e de quartzo (Q). À exceção do feldspato potássico, que pode também ter sido formado durante a queima, todos os demais minerais são fase residuais, ou seja, presentes inicialmente como impurezas da própria argila. A 1150 °C nota-se o aparecimento de picos de difração correspondentes da mulita (Mu) e desaparecimento dos picos da mica muscovita e ainda, a redução de intensidade do feldspato potássico. Isto ocorre devido à fusão do feldspato potássico a 1150 °C, com formação de fase líquida. A mulita é uma fase que aparece em consequência da queima, sendo proveniente da recristalização da metacaulinita. Com o aumento da temperatura, basicamente as fases cristalinas presentes na cerâmica A são a mulita e o quartzo. Nota-se um pico de baixa intensidade associado a um tipo de feldspato plagioclásio (F_{pl}), possivelmente à anortita (A), feldspato cálcico que apresente um elevado ponto de fusão. Era de se esperar a presença de leucita, fase proveniente da fusão incongruente da microclina. Entretanto, os principais picos de difração da leucita possivelmente estão sendo encobertos pelos minerais majoritários.

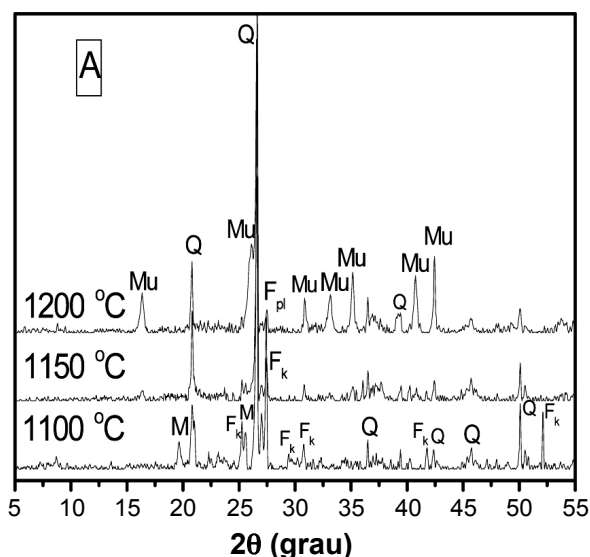


Figura 5: Difratogramas de raios X da cerâmica com argila pura, A, queimada a 1100, 1150 e 1200 °C.

[Figure 5: X-ray diffraction patterns of the ceramic with pure clay, A, fired at 1100, 1150 and 1200 °C.]

A Fig. 6 apresenta o difratograma de raios X da cerâmica A50N queimada a 1100, 1150 e 1200 °C. As principais alterações nas fases cristalinas de queima da cerâmica queimada a 1100 °C em comparação com a argila pura é a maior presença de picos de difração associados aos feldspatos, tanto o potássico quanto os plagioclásios. A 1150 °C, assim

como a argila pura, ocorre o desaparecimento da mica, bem como o surgimento da mulita. Já a 1200 °C, fases cristalinas majoritárias remanescentes na cerâmica A50N são similares a cerâmica A, ou seja, quartzo, a mulita e anortita.

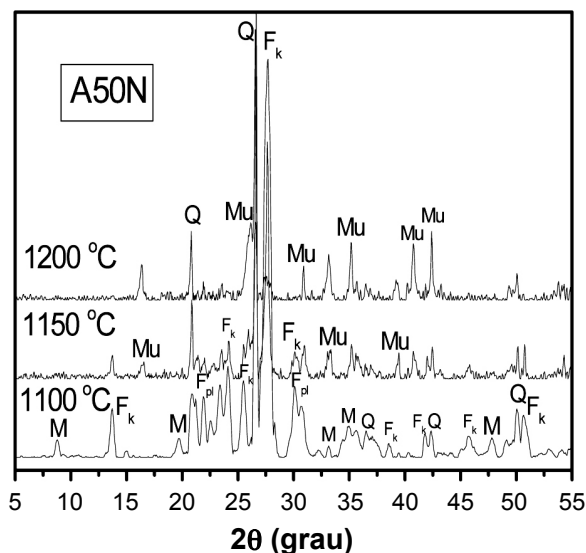


Figura 6: Difratogramas de raios X da cerâmica com 50% de argila e 50% de nefelina sienito, A50N, queimada a 1100, 1150 e 1200 °C. [Figure 6: X-ray diffraction patterns of the ceramic with 50% of clay and 50% of nepheline-syenite, A50N, fired at 1100, 1150 and 1200 °C.]

A Fig. 7 mostra a superfície de fratura das cerâmicas A e A50N queimadas a 1100 °C. Nota-se para ambas as cerâmicas uma textura rugosa, a qual está associada a um processo de sinterização não totalmente consolidado, indicando que a formação de fase líquida não foi plenamente desenvolvida. A Fig. 8 mostra a superfície de fratura das cerâmicas A e A50N queimadas a 1150 °C. É possível observar, em comparação com a Fig. 8, que ocorreu uma redução tanto na rugosidade das cerâmicas quanto na quantidade de defeitos. Já a 1200 °C, Fig. 9, nota-se que a cerâmica A50N já apresenta um alisamento da textura, com superfície de fratura plenamente vitrificada com poros isolados. Já a cerâmica A, argila pura, não apresenta o mesmo nível de vitrificação e ainda apresenta uma microestrutura com interconectividade de defeitos. Este comportamento diferenciado é devido à maior quantidade de feldspatos na formulação A50N provenientes da nefelina sienito que atua como fundente possibilitando assim, uma formação de fase líquida abundante.

Como considerações finais, pode-se afirmar que os resultados deste trabalho são bastante favoráveis a uma formulação de revestimento para pavimento vitrificado utilizando uma argila caulínica, incorporada com nefelina sienito. Em comparação com o trabalho anterior [10], foi observado que as formulações com nefelina alcançaram menores valores de absorção de água e maiores valores de resistência mecânica numa temperatura 25 °C inferior. Isto pode ser atribuído ao maior empacotamento a seco das cerâmicas alcançadas neste segundo trabalho, que possibilitou uma melhor sinterização na etapa de queima.

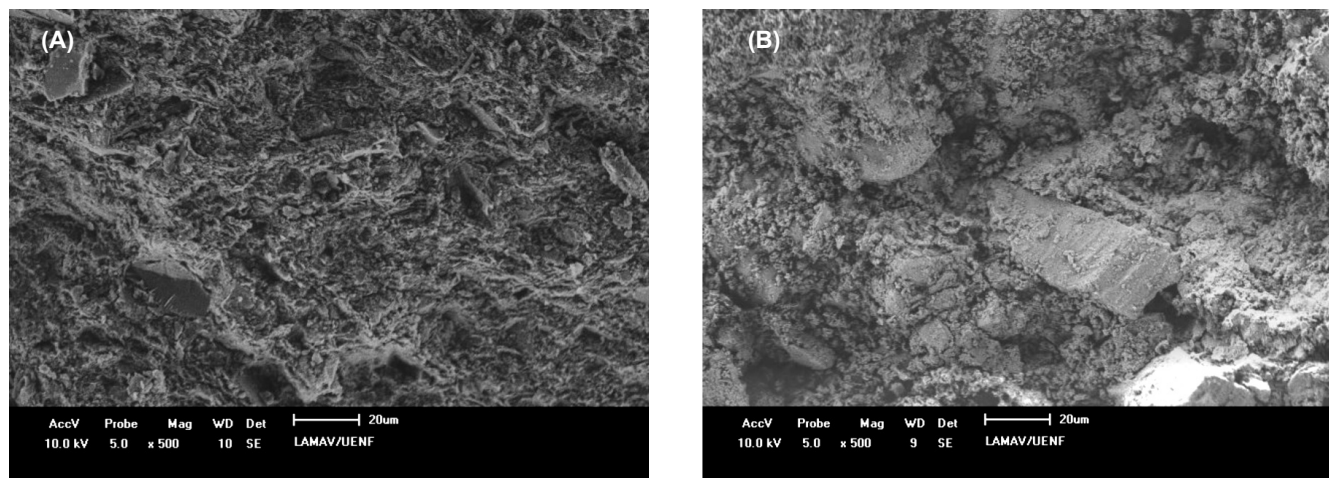


Figura 7: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da região de fratura das cerâmicas A, argila pura, e A50N, argila com 50% de nefelina sienito, queimadas a 1100 °C.

[Figure 7: SEM micrographs of the fracture region of the ceramics A, pure clay, and A50N, clay with 50% of nepheline-syenite, fired at 1100 °C.]

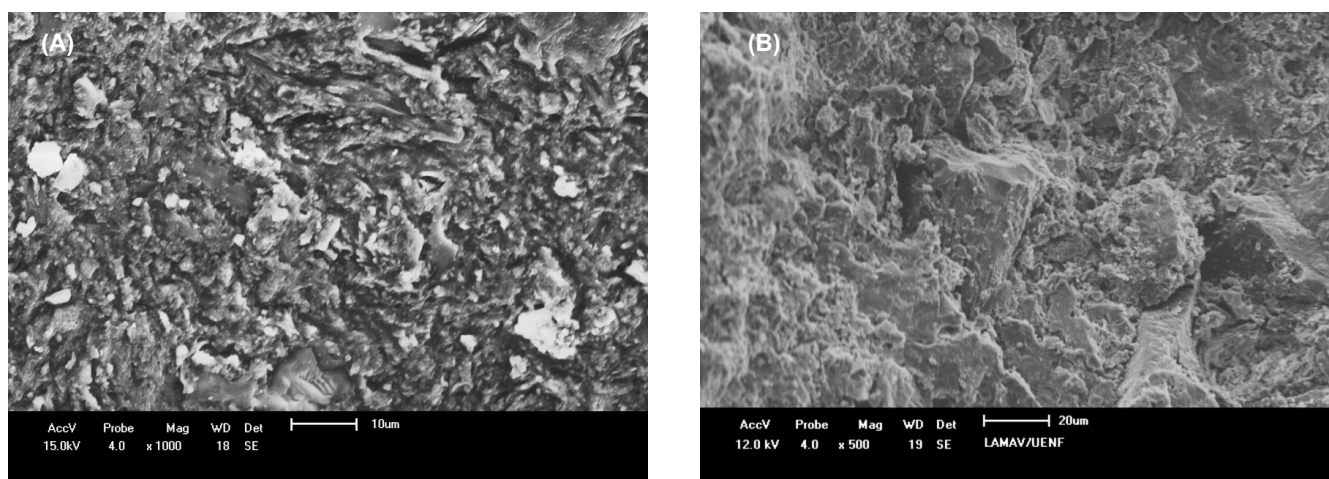


Figura 8: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da região de fratura das cerâmicas A, argila pura, e A50N, argila com 50% de nefelina sienito, queimadas a 1150 °C.

[Figure 8: SEM micrographs of the fracture region of the ceramics A, pure clay, and A50N, clay with 50% of nepheline-syenite, fired at 1150 °C.]

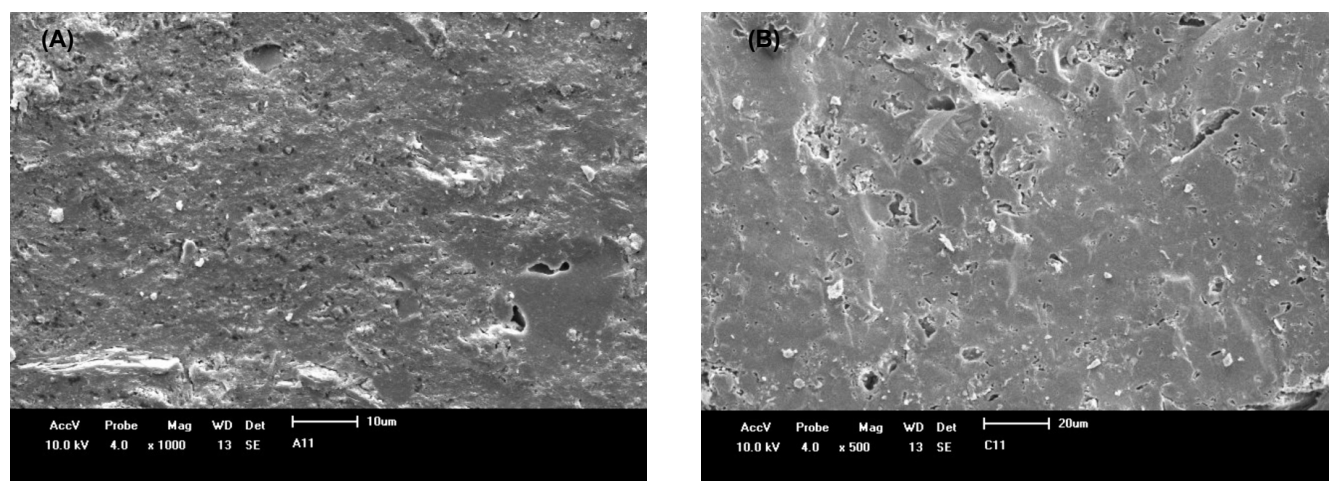


Figura 9: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da região de fratura das cerâmicas A, argila pura, e A50N, argila com 50% de nefelina sienito, queimadas a 1200 °C.

[Figure 9: SEM micrographs of the fracture region of the ceramics A, pure clay, and A50N, clay with 50% of nepheline-syenite, fired at 1200 °C.]

CONCLUSÕES

A argila pura só alcançou especificação de revestimento cerâmico, ainda do tipo semi-grês, a 1200 °C. Além de ser uma temperatura extremamente elevada e atípica a nível industrial para esta tipologia de revestimento, a retração linear foi muito elevada. A incorporação de nefelina sienito possibilitou uma melhora significativa nas propriedades de queima da argila caulinítica em todas as temperaturas investigadas. Com 30% de nefelina sienito a 1150 °C foi possível alcançar a especificação de absorção de água e de tensão de ruptura à flexão de revestimento tipo semi-grês; com 50% de nefelina sienito a 1150 °C foi possível alcançar a especificação de absorção de água e de tensão de ruptura à flexão de revestimento tipo grês. Esta combinação quantidade de fundente/temperatura de queima é a mais indicada para um eventual teste em escala industrial para a obtenção desta tipologia de revestimento; já a 1200 °C, tanto com 50% de nefelina sienito foi possível também alcançar a especificação de absorção de água e de tensão de ruptura à flexão de revestimento do tipo porcelanato.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, Proc. 470122/2008-0.

REFERÊNCIAS

- [1] G. P. Emiliani, F. Corbara, “Tecnología Cerámica – Le Materia Prime”, Gruppo Editoriale Faenza Editrice, Faenza, Italy (1999) 51.
- [2] Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, “Placas Cerâmicas para Revestimento – especificação e métodos de ensaio”, NBR13818, Rio de Janeiro, RJ (1997) 78p.
- [3] S. C. A. França, J. A. Sampaio, Anais do XIX ENTMME, Recife, PE (2002) 2.
- [4] E. D. Lynch, A. W. Allen, J. Am. Ceram. Soc. **33**, 4 (1950) 117.
- [5] S. Sabedot, A. R. Volkmann, C. H. Sampaio, Anais 60º Cong. An. ABM, Belo Horizonte, MG (2005).
- [6] F. Burat, O. Kangal, G. Onal, Minerals Eng. **19**, 4 (2006) 370-371.
- [7] L. Esposito, A. Salem, A. Tucci, A. Gualtieri, S.H. Jazayeri, Ceram. Int. **31**, 2 (2005) 233-240.
- [8] A. Salem, S. H. Jazayeri, E. Rastelli, G. Timellini, J. Mater. Proc. Techn. **209**, 3 (2009) 1240-1246.
- [9] D. M. Ibrahim, E. H. Sallam, A. A. Khalil, S. M. H. Naga, Ceram. Int. **7**, 2 (1981) 69-72.
- [10] C. M. F. Vieira, J. B. Soares, S. N. Monteiro, Cerâmica **54** (2008) 184-192.
- [11] S. N. Monteiro, C. M. F. Vieira, Tile & Brick Int. **18**, 3 (2002) 152-157.
- [12] American Society for Testing and Materials - ASTM, “Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products”, C 373-72 (1972).
- [13] American Society for Testing and Materials - ASTM, “Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials”, C 674-77 (1977).

(Rec. 17/03/2010, Rev. 16/04/2010, Ac. 07/05/2010)