

## Deformação de Queima em Grés Porcelanato de Grande Formato: Efeito das Variáveis de Composição e de Processo

E. Sánchez<sup>a</sup>, V. Sanz<sup>a</sup>, M.C. Bordes<sup>a</sup>, J. Sales<sup>b</sup>, K. Kayacı<sup>c</sup>, M.U. Taşkıran<sup>c</sup>, Ü.E. Anıl<sup>c</sup>, Ş. Türk<sup>c</sup>, M. Tarhan<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Tecnología Cerámica – ITC, Universitat Jaume I, Castellón, Espanha

<sup>b</sup> GEA Ceramica S.L, Castellón, Espanha

<sup>c</sup> Kaleseramik Canakkale Kalebodur, Çan, Turquia

e-mail: [enrique.sanchez@itc.uji.es](mailto:enrique.sanchez@itc.uji.es)

### Resumo

O grés porcelanato é o produto mais utilizado para o recobrimento de pisos e está sendo incorporado em outras aplicações, como fachadas ventiladas. A falta de planaridade constitui um defeito que reduz a qualidade do produto acabado, sendo a deformação pirolástica uma destas causas. O grau de deformação depende da viscosidade aparente do sistema, e está relacionado à quantidade de fase líquida e sua viscosidade, assim como com a tensão mecânica aplicada, sendo esta o próprio peso da placa. Desta forma, este trabalho estuda o efeito do tamanho de partícula e da densidade aparente a cru sobre a tendência à deformação pirolástica, considerando a interação entre ambas as variáveis. O trabalho também analisa o efeito de matérias-primas utilizadas na indústria que contêm aditivos alcalino-terrosos. Como resultado tem-se que a densidade aparente afeta a deformação pirolástica, bem como a adição de fundentes alcalino-terrosos. A magnésita é a mais eficaz para a diminuição da temperatura de máxima densificação com um moderado aumento da deformação pirolástica.

**Palavras-chave:** porcelanato, deformação pirolástica, aditivos fundentes, moagem, densidade aparente.

### 1. Introdução

A produção de grés porcelanato teve um crescimento significativo nos últimos anos como consequência de suas características técnicas e funcionais, associadas à impermeabilidade característica do produto queimado e do avanço tecnológico do setor de fabricação de placas cerâmicas [1]. Atualmente o grés porcelanato é o produto mais demandado para superfícies de pisos, e está sendo incorporado em outras aplicações, como fachadas ventiladas.

A falta de planaridade no porcelanato constitui um grupo de defeitos que reduz a qualidade do produto acabado. A origem deste problema é diversa: Mal acoplamento entre o esmalte e o suporte, queima inadequada e deformação [2]. Supondo um processo de queima adequado, as outras duas causas estão relacionadas tanto com os materiais como com o processo de fabricação. Embora o problema das curvaturas, associado à falta de acordo entre o esmalte e o suporte, tenha sido tratado na bibliografia para distintos tipos de placas [3], a pesquisa em deformação pirolástica foi centrada principalmente em produtos de porcelana (louças e sanitários) [4, 5]. Apesar dos resultados obtidos nestas pesquisas, deve-se ter em conta que a queima de produtos de porcelana é feita em ciclos de queima mais longos que os utilizados para fabricação de porcelanato, e estes resultados não são facilmente extrapoláveis.

A composição de partida do porcelanato é uma mistura triaxial de argila ou caulim, quartzo e feldspato. A fração argilosa facilita a conformação, proporcionando plasticidade e resistência mecânica a seco durante o

processamento, e desenvolve mulita e principalmente a fase vítrea na queima. Os feldspatos desenvolvem fase vítrea a baixas temperaturas (sendo o feldspato sódico o mais utilizado), auxiliando a sinterização, o que resulta em uma porosidade aberta praticamente nula (<0,5%) e pouca porosidade fechada (<10%). O quartzo proporciona estabilidade térmica e dimensional devido seu alto ponto de fusão [6].

Durante a queima de uma peça de porcelanato, entre 950-1.000 °C há formação de uma fase líquida que resulta no processo de vitrificação (densificação). A partir desta temperatura o material da peça já não se comporta como um sólido rígido, e se uma tensão mecânica for aplicada a ele é produzida uma deformação permanente chamada deformação pirolástica [7, 8]. O grau de deformação depende da viscosidade aparente do sistema, e está relacionado à quantidade de fase líquida e sua viscosidade, assim como com a tensão mecânica aplicada. Durante a queima em um típico forno industrial (forno mono estrato a rolos) a peça deve manter suas características dimensionais enquanto avança através do forno. No entanto, esta característica é cada vez mais difícil de se obter devido às recentes inovações na fabricação de porcelanato, como pequenas espessuras, formatos muito grandes e ciclos de queima muito rápidos. Portanto, a composição e os parâmetros de processo devem ser cuidadosamente selecionados, para se obter baixa porosidade com ciclos de queima rápidos, sem deformação na peça.

Em um artigo sobre planaridade de placas para piso, Escardino et al. [9] comprovaram que, para uma mesma composição e mantendo-se as variáveis de queima constantes, a tendência à deformação pirolástica está relacionada unicamente com a porosidade da peça queimada. Estes autores também mostraram que o método mais efetivo para reduzir a deformação das peças seria aumentar a densidade a cru da peça prensada. Embora no artigo tenha sido realizada uma análise completa das variáveis de processo que afetam a deformação pirolástica, a pesquisa estava baseada em uma composição específica de cerâmica de massa vermelha caracterizada por uma temperatura de queima muito mais baixa e um comportamento quanto à sinterização distinto. Em outro trabalho, Bernardin et al. [10] utilizaram um planejamento de misturas para formular composições de porcelanato resistentes à deformação pirolástica. Por análise estatística, os autores concluíram que, como era de se esperar, a albita (feldspato sódico) é a fase que mais afeta a deformação pirolástica durante a queima, embora o óxido de ferro da argila também exerça grande influência. Recentemente Bresciani e Spinelli estudaram os fatores que determinam a tendência das peças de porcelanato a sofrer deformação [11]. No estudo foi realizada uma análise instrumental da deformação pirolástica de várias composições de porcelanato. Os autores mostraram o efeito da proporção de sódio/potássio nas matérias-primas feldspáticas, bem como a importância de se manter um teor mínimo de quartzo na peça queimada, que atua como um esqueleto na microestrutura. Além disto, os autores insistem na necessidade de se utilizar um ciclo de queima adequado para a relação tamanho/espessura da peça. Em um artigo mais recente, dos Santos et al. [12] compararam a deformação pirolástica de peças de porcelanato obtidas por moagem via seca e via úmida. Por um lado, o artigo destaca a importância da combinação de quartzo micronizado e feldspato para otimizar a velocidade de sinterização sem comprometer a planaridade da peça. Por outro, também é mostrada a influência da homogeneidade microestrutural na deformação pirolástica.

Apesar da existência de muitos trabalhos sobre a relação entre o conteúdo e a natureza da fase vítrea e a velocidade de sinterização no grés [7, 8, 13], a existência de uma relação clara entre a composição de partida e a deformação pirolástica ainda não foi abordada. Além disto, o efeito dos materiais fundentes com alcalino-terrosos (carbonato de cálcio, Magnesita, dolomita), normalmente adicionados às composições de porcelanato para aumentar a velocidade de sinterização, foi pouco estudado. A adição destes tipos de materiais produz uma diminuição da temperatura de sinterização e uma redução do intervalo de queima, como consequência da diminuição da viscosidade da fase vítrea associada à incorporação dos óxidos alcalino-terrosos ao fundido. Por esta mesma razão, deveria ser esperado um efeito dos materiais fundentes alcalino-terrosos na deformação pirolástica.

Do exposto, pode-se concluir que, devido à falta de estudos sobre a deformação pirolástica de peças de porcelanato, bem como aos problemas de deformação

na queima deste tipo de produto, existe a necessidade de mais estudos sobre o tema. Desta forma, este trabalho aborda o efeito das principais variáveis do processo de fabricação de porcelanato, como o tamanho de partícula da composição e a densidade aparente a cru da peça prensada, sobre a tendência à deformação pirolástica, considerando a interação entre ambas as variáveis. Por outro lado, o trabalho também analisa o efeito de diferentes matérias-primas utilizadas na indústria e que contém alcalino-terrosos. O objetivo final do trabalho é contribuir para o estabelecimento de condições de processamento mais robustas para a fabricação de placas de porcelanato de grande tamanho sem deformação de queima.

## 2. Materiais e Métodos

Foram utilizadas matérias-primas empregadas usualmente na fabricação de porcelanato: Argila ucraniana, feldspato turco e areia feldspática. Foram empregados como aditivos fundentes calcita (C), dolomita (D), magnesita (M) e talco (T). A Tabela 1 mostra a composição química e mineralógica destes materiais, obtida por fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX). Os materiais fundentes foram caracterizados por ATD/TG utilizando-se um equipamento Mettler TGS/STDA 815e com velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

A partir destas matérias-primas foi formulada uma composição padrão, composta por argila (40% em massa), feldspato sódico (35%) e areia feldspática (25%). A partir desta composição foi preparada uma série de composições incorporando distintas proporções dos aditivos alcalino-terrosos. Foi ensaiado um amplo intervalo de variação do conteúdo de cada aditivo fundente para provocar variações significativas na sinterização da composição padrão. A Tabela 2 mostra o intervalo de adição de cada material fundente e a referência utilizada para as diversas composições. O método utilizado para a preparação do pó cerâmico de todas as composições pode ser encontrado na bibliografia [9, 14, 15]. Com o objetivo de manter uma distribuição de tamanho de partícula constante, para todas as composições foi fixado um resíduo de moagem de 6% em malha de 40 µm.

Para comprovar o efeito do tamanho de partícula, a mistura padrão (STD) foi moída em um moinho planetário de laboratório até serem obtidos três resíduos distintos na malha de 40 µm: 1, 3 e 6% em massa.

Para determinar o comportamento durante a prensagem e a queima, foram conformadas amostras cilíndricas de 50 mm de diâmetro por 5 mm de espessura. Também foram preparadas amostras de 80×20×6 mm para a determinação do índice de pirolasticidade. Ambas as amostras foram conformadas por prensagem uniaxial com uma umidade de 6% (em base seca) a uma pressão de 400 kgf/cm<sup>2</sup>. Para as composições com tamanho de partícula variável ou com os aditivos fundentes, a pressão de prensagem foi aumentada ou diminuída para manter constante a densidade aparente. Uma vez prensadas e secas, as amostras foram queimadas em um forno elétrico de laboratório com velocidade de aquecimento de

**Tabela 1.** Composição química (% em massa) e mineralógica das matérias-primas.

Óxidos	Argila	Feldspato	Areia feldspática	Dolomita	Calcita	Magnesita	Talco
SiO <sub>2</sub>	66	69	89,6	0,2	0,29	8,21	46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,1	18,9	6,4	0,38	0,15	1,71	10,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,93	0,16	0,13	0,03	0,05	0,45	1,9
CaO	0,3	0,82	0,1	66,64	55,6	1,67	1,1
MgO	0,54	0,16	0,07	18,61	0,1	41,2	31
Na <sub>2</sub> O	0,4	9,7	0,25	0,2	-	0,15	0,1
K <sub>2</sub> O	2,16	0,38	2,46	0,06	-	0,1	0,1
TiO <sub>2</sub>	1,45	0,32	0,1	0,09	-	0,19	0,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	0,2	-	-	-	-	-
SO <sub>3</sub>	0,02	-	-	-	-	-	-
P.F.	6,04	0,34	0,86	46,39	43,4	45,5	9,6
Fases mineralógicas	K	A	Q	D	C	M	T
	Q	I	K	-	-	Q	D
	I	Q	O	-	-	Mo	Ch
	Outros	Outros	Outros	-	-	-	-

Onde: A: albita; C: calcita; Ch: clorita; D: dolomita; I: ilita + mica muscovita; K: caulinita; M: magnesita; Mo: montmorillonita; O: ortoclásio; Q: quartzo; e T: talco.

**Tabela 2.** Intervalo de adição de cada material fundente sobre a composição padrão.

Aditivo fundente	Referência da composição	Intervalo de composição (% em massa)	Óxidos fundentes (moles) × 10 <sup>3</sup> *
Calcita	C	2,1 – 7,0	20,9 – 69,6
Dolomita	D	1,05 – 5	11,1 – 53,1
Magnesita	M	0,35 – 1,05	3,7 – 11
Talco	T	0,94 – 3,5	7,4 – 27,6

\*MgO + CaO.

70 °C/min entre 25 e 500 °C, e 25 °C/min entre 500 °C e a temperatura de máxima queima, permanecendo durante 6 min nesta temperatura. As máximas temperaturas utilizadas permaneceram no intervalo 1.170 – 1.240 °C, dependendo da composição.

As propriedades tecnológicas das peças queimadas foram avaliadas, determinando-se a contração linear, a densidade aparente e a absorção de água. A densidade aparente foi ensaiada pelo método de imersão em mercúrio; a contração linear foi medida como a diferença entre os diâmetros a seco e após a queima, definindo-se estes parâmetros em base seca. A absorção de água foi determinada pelo método de impregnação em vácuo. Neste método, a absorção de água é calculada medindo-se o aumento de massa das amostras ao serem submetidas inicialmente a uma pressão de vácuo de 91 kPa durante 30 min, em seguida submersas em água, e finalmente permanecendo em água à pressão atmosférica durante 15 min.

A tendência à deformação piropilástica foi determinada queimando as amostras de geometria prismática em diferentes temperaturas em um forno elétrico de laboratório. Para a queima, as amostras foram apoiadas somente por seus dois lados extremos, de modo que pudessem deformar durante a queima [9]. A tendência a deformar

por piropilasticidade foi avaliada calculando-se o índice de piropilasticidade (IP) pela equação:

$$IP = \frac{4 \cdot e^2 \cdot s}{3 \cdot L^4}$$

Onde: e= espessura da amostra; s= flecha de deformação; e L= distância entre os apoios.

O ensaio de fusão das composições foi realizado em um microscópio de aquecimento (Misura). O microscópio de aquecimento permite a visualização de uma amostra quando submetida a um ciclo de aquecimento. Ao mesmo tempo, permite a gravação da silhueta da amostra ao longo do ensaio de fusão. A partir das imagens gravadas digitalmente, é possível determinar a evolução da contração da amostra em função da temperatura por análise de imagem. Para realizar o ensaio, foi prensado um botão cilíndrico de 3 mm de diâmetro e 3 mm de altura de cada composição, que foi alojado no porta-amostras do microscópio de aquecimento, submetendo-o a um ciclo de aquecimento com uma velocidade de 25 °C/min. As temperaturas características obtidas a partir das imagens digitais são mostradas na Tabela 3 [6, 16].

**Tabela 3.** Temperaturas características e viscosidades estimadas a partir de imagens digitais obtidas no microscópio de aquecimento.

Temperatura	Viscosidade (dPa.s)	Temperatura	Viscosidade (dPa.s)
Temperatura inicial (TI)	10 <sup>∞</sup>	Amolecimento (TSP)	10 <sup>6</sup>
Início da contração (TFS)	10 <sup>12</sup>	Semiesfera (THB)	10 <sup>4,5</sup>
Final da contração (TMS)	10 <sup>10</sup>	Fusão (TFP)	10 <sup>3</sup>

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Comportamento térmico dos materiais fundentes

A Tabela 4 detalha os resultados de ATD/TG para os quatro materiais fundentes utilizados neste estudo. O comportamento térmico das amostras de carbonato (calcita, dolomita e magnesita) corresponde ao das substâncias quase puras, apresentando somente os picos endotérmicos associados com a decomposição dos carbonatos, um pico para as amostras C e M, e dois picos para a amostra D. Quando os três carbonatos são comparados, chama a atenção a temperatura muito mais baixa de decomposição da magnesita (Tabela 4), o que pode facilitar a eliminação de gases em um ciclo de queima rápido. De forma distinta dos carbonatos, a amostra de talco apresenta um comportamento térmico mais complexo, como consequência da existência de outros minerais junto com a estrutura cristalina do talco. Deste modo, além da eliminação de água como resultado da degradação da rede cristalina do talco, observada a 964 °C, existem outras decomposições correspondentes aos minerais clorita e dolomita.

#### 3.2. Influência das principais variáveis de processo (tamanho de partícula da composição e densidade aparente a cru) no comportamento na queima e na deformação pirolástica

Na Figura 1 é mostrado o diagrama de gresificação (densidade aparente na queima e absorção de água em função da temperatura de queima) da composição STD moída nos resíduos de 1, 3 e 6% (denominados como 1-STD, 3-STD e 6-STD). Para eliminar o efeito da distribuição de tamanho de partícula sobre a compacidade das amostras prensadas, o diagrama foi obtido pensando-se todas as peças a uma densidade aparente a cru de 1,94 g/cm<sup>3</sup>. Deste modo, para a composição 1-STD é necessária uma pressão superior a 400 kgf/cm<sup>2</sup>, embora para a composição 6-STD ocorra o contrário. Um menor tamanho de partícula produz uma diminuição na máxima temperatura de densificação (aumenta a velocidade de sinterização) e da temperatura na qual a absorção de água alcança o valor zero. Além disto, a diminuição do tamanho de partícula também aumenta a densificação. Como comprovado em um estudo anterior, quando se diminui o tamanho de partícula desenvolve-se uma microestrutura com poros mais finos e uma maior reatividade (aumenta o número de contatos entre as partículas sólidas), o que acelera o processo de sinterização [17].

A Figura 2 apresenta as micrografias das amostras queimadas, obtidas a partir das amostras 1-STD, 3-STD

e 6-STD. As micrografias corroboram a variação da microestrutura com o tempo de moagem. Porém, o aumento do tempo de moagem também produz distribuições de tamanho de partícula mais estreitas, que pioram o empacotamento das partículas [18], como se deduz dos valores de densidade aparente mostrados na Tabela 5, que correspondem às amostras prensadas a partir destas três composições nas mesmas condições de prensagem (6% de umidade e 400 kgf/cm<sup>2</sup> de pressão).

A análise da deformação pirolástica foi realizada representando o índice de pirolasticidade para a absorção de água segundo o proposto por Escardino et al. [9]. A Figura 3 mostra esta representação para as composições 1-STD, 3-STD e 6-STD. Devido ao efeito do tamanho de partícula da composição sobre a densidade aparente a cru, foram plotados dois tipos de gráficos: a variação do índice de pirolasticidade com a absorção de água para as amostras obtidas nas condições de prensagem constante, 6% de umidade e 400 kgf/cm<sup>2</sup> de pressão (Figura 3a), e o gráfico para amostras prensadas a uma mesma densidade aparente a cru de 1,94 g/cm<sup>3</sup> (Figura 3b).

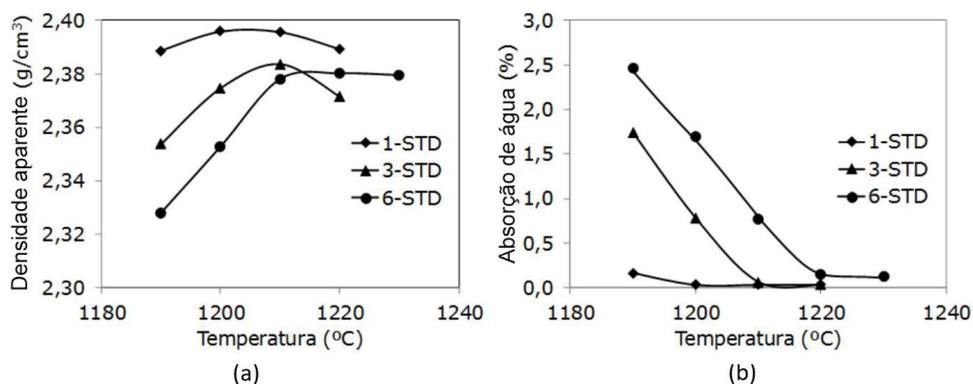
Como se pode observar, todas as curvas apresentam a variação hiperbólica (aumento) do índice de pirolasticidade à medida que diminui a absorção de água. Segundo os autores citados, para uma composição de piso de massa vermelha, à medida que se aumenta a temperatura para se obter uma baixa absorção de água, a velocidade de densificação por sinterização em fase líquida (variação de absorção de água com o tempo) cai gradualmente, enquanto a velocidade de deformação (variação do índice de pirolasticidade com o tempo) cresce rapidamente, levando a um incremento da deformação pirolástica.

Por outro lado, em consequência da microestrutura das amostras obtidas a partir das três composições (Figura 2), seria esperada uma redução da deformação pirolástica (IP) e das inclinações das curvas a uma absorção de água constante com o aumento do tempo de moagem, como observado na pesquisa com a composição de piso de massa vermelha [9]. Apesar das diferenças significativas nas distribuições de tamanhos de partícula das composições, os valores de IP para a composição com maior tamanho de partícula são menores que os da composição com menor tamanho de partícula. Os valores de IP variam de acordo com a sequência 1-STD > 3-STD > 6-STD. Este fato se deve a que, como mencionado anteriormente, o tempo de moagem afeta tanto a reatividade do pó quanto a densidade aparente das amostras prensadas.

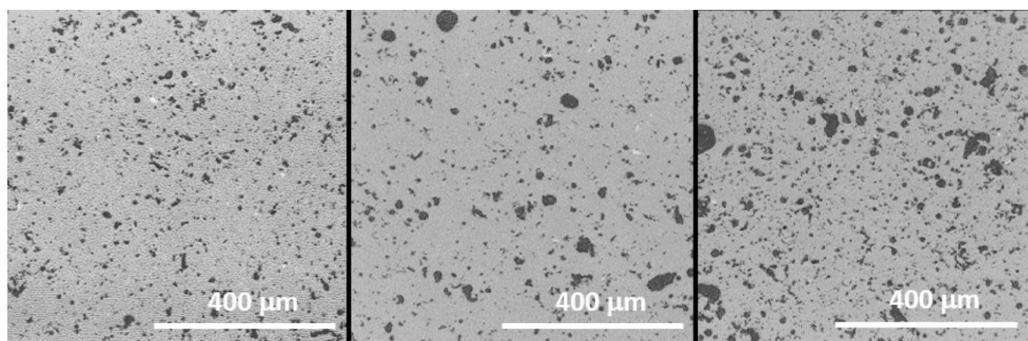
Um menor tamanho de partícula diminui a temperatura de queima, e o mesmo ocorre quando aumenta a densidade aparente da amostra prensada. Como resultado, o aumento do tempo de moagem produz dois efeitos simultâneos

**Tabela 4.** Temperaturas características e eventos térmicos obtidos para os quatro materiais fundentes estudados.

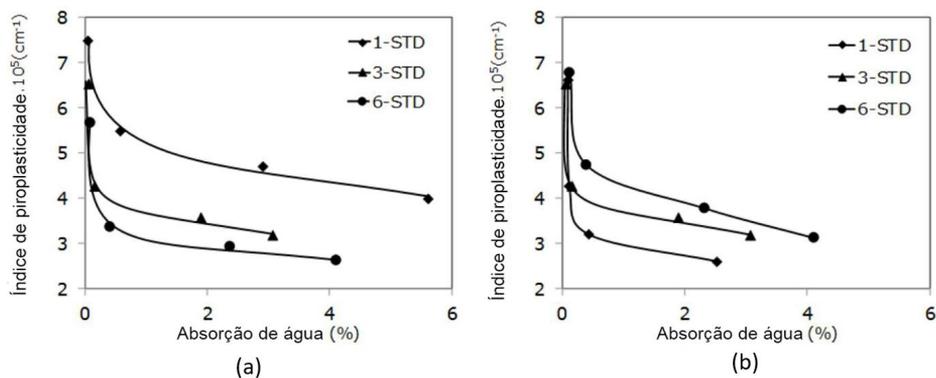
Material fundente	Temperatura (°C)	Eventos térmicos
Calcita	889	Decomposição do $\text{CaCO}_3$
Dolomita	825 – 920	Decomposição do $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3$
Magnesita	652	Decomposição do $\text{MgCO}_3$
Talco	633	(1) Desidratação da clorita
	800 – 850	(2) Decomposição da dolomita
	964	(3) Desidratação do talco



**Figura 1.** Variação da densidade aparente (a) e da absorção de água (b) com a temperatura de queima para as composições 1-STD, 3-STD e 6-STD (densidade aparente a cru: 1,94 g/cm³).



**Figura 2.** Microestrutura das amostras obtidas a partir das composições 1-STD, 3-STD e 6-STD (da esquerda para direita) queimadas à máxima temperatura de densificação.



**Figura 3.** Variação do IP com a absorção de água para as composições 1-STD, 3-STD e 6-STD conformadas a: (a) pressão de prensagem de 400 kgf/cm²; e (b) densidade aparente a cru de 1,94 g/cm³.

**Tabela 5.** Densidade aparente a cru das amostras 1-STD, 3-STD e 6-STD obtidas nas mesmas condições de prensagem.

Composição	Densidade aparente a cru (g/cm <sup>3</sup> )
1-STD	1,90
3-STD	1,94
6-STD	1,97

e opostos sobre a temperatura de vitrificação e sobre o índice de piroplasticidade, o que explica a sequência inesperada de variação da tendência de piroplasticidade com a absorção de água que é mostrada na Figura 3a. Como mencionado, este resultado é distinto daquele observado para a composição de massa vermelha, no qual o efeito do tamanho de partícula prevaleceu sobre o da densidade aparente, ou seja, foi observada uma sequência contrária à aqui exposta [9].

Estes resultados são confirmados quando se analisa a Figura 3b, que representa a variação do índice de piroplasticidade com a absorção de água para amostras com densidade aparente constante. Quando a densidade aparente das amostras prensadas é mantida constante, é evidente o efeito do tamanho de partícula sobre o índice de piroplasticidade. Como seria esperado, a diminuição do tamanho de partícula dá lugar a uma redução drástica da tendência de deformação piropelástica, e o efeito é muito mais pronunciado à medida que a absorção de água se aproxima de zero. Portanto, a variação dos valores de IP para uma dada absorção de água segue a sequência esperada, 6-STD > 3-STD > 1-STD. A partir destes resultados, pode-se deduzir facilmente que o efeito conjunto de um maior tamanho de partícula e uma baixa densidade aparente pode ser prejudicial e favorecer a aparição de problemas de deformação piropelástica.

Estes resultados enfatizam a importância do tamanho de partícula e da densidade aparente em relação à deformação piropelástica, bem como a necessidade de controlar estes parâmetros durante o processo de fabricação. Por outro lado, na prática industrial, o tempo de moagem e a consequente distribuição de tamanho de partícula geralmente se mantêm constantes devido às implicações que estes parâmetros têm sobre todo o processo. Deste modo, é muito mais conveniente e mais fácil atuar sobre a densidade aparente após prensagem para ajustar o comportamento de queima das placas em termos de densificação e velocidade de deformação.

### **3.3. Influência da natureza e conteúdo dos aditivos fundentes no comportamento de queima e na deformação piropelástica**

Foram avaliados quatro aditivos fundentes típicos. Cada material fundente foi ensaiado com três percentuais distintos de adição, para simular a quantidade utilizada na prática industrial e, o mais interessante, permitindo-se que a composição alcançasse e superasse o estado de máxima densificação a uma temperatura de queima razoável. E todos os casos a referência utilizada para indicar cada composição foi a inicial do aditivo em percentual em massa.

Por exemplo, a composição com adição de 0,7% em massa de magnesita foi designada como M-0,7. Além disto, a densidade aparente a cru foi mantida constante para todas as amostras prensadas (1,97 g/cm<sup>3</sup>), modificando-se a pressão de prensagem quando necessário. O efeito deste parâmetro é destacado nas discussões.

Os diagramas de gresificação para cada série de composições são mostrados na Figura 4 e na Figura 5. Para comparação é incluída a curva correspondente à composição padrão para a mesma densidade aparente a cru de 1,97 g/cm<sup>3</sup> (6-STD). Ao se observar os gráficos, o efeito do material fundente (óxidos alcalino-terrosos) dos quatro componentes é evidente, ou seja, em todos os casos a adição do material fundente desloca, com maior ou menor intensidade, as curvas de queima (densidade aparente e absorção de água) para a esquerda (temperaturas de queima mais baixas). A máxima densidade de queima praticamente não é modificada para as composições M e T, enquanto que para as séries D e C, e para a maior adição de material fundente, a máxima densidade de queima, e sobretudo os perfis das curvas de densidade aparente, são muito alterados.

É notável o efeito de estreitamento das curvas de densificação produzido pela adição progressiva de dolomita. Não é clara a razão para este efeito, mas provavelmente o aumento da porosidade durante a decomposição da dolomita a uma temperatura relativamente alta (Tabela 4) pode contribuir para este comportamento. Outra possível explicação para o estreitamento do intervalo de queima seria um efeito misto dos aditivos alcalino-terrosos produzido pela mistura de cálcio e magnésio, similar ao efeito explorado na bibliografia de vidros para misturas de óxidos alcalinos [19]. Este efeito foi descrito recentemente para vidros de silicato de Ca-Mg, confirmando a evolução não linear da dependência da composição com a viscosidade destes vidros [20]. Porém, esta hipótese deve ser confirmada com novas pesquisas utilizando-se composições de porcelanato padrão.

No caso da adição de calcita, há grande efeito na curva de densificação para uma maior adição (7% em massa). Para a composição C-7 não se obtém a máxima densidade de gresificação devido a um atraso no processo de densificação. Segundo a bibliografia, a adição progressiva de matérias-primas que aportam cálcio a uma mistura de aluminossilicato dá lugar à formação de fases cristalinas de cálcio, tais como anortita e wollastonita, as fases responsáveis pelo atraso na densificação [20, 21].

Com relação à eficiência dos distintos materiais fundentes, uma observação direta dos quatro diagramas permite concluir que a magnesita produz o mesmo efeito com uma quantidade menor de aditivo. A Tabela 6 mostra a eficácia de uma quantidade normalizada de aditivo (2% em massa para todas as composições, exceto 1% em massa para a magnesita) em termos da diminuição da temperatura de máxima densificação. Para uma comparação mais rigorosa, a terceira coluna da tabela detalha a quantidade molar de óxidos fundentes introduzida por cada um dos aditivos. Pode-se observar que todos os compostos aportam quantidades molares similares de óxidos fundentes, exceto

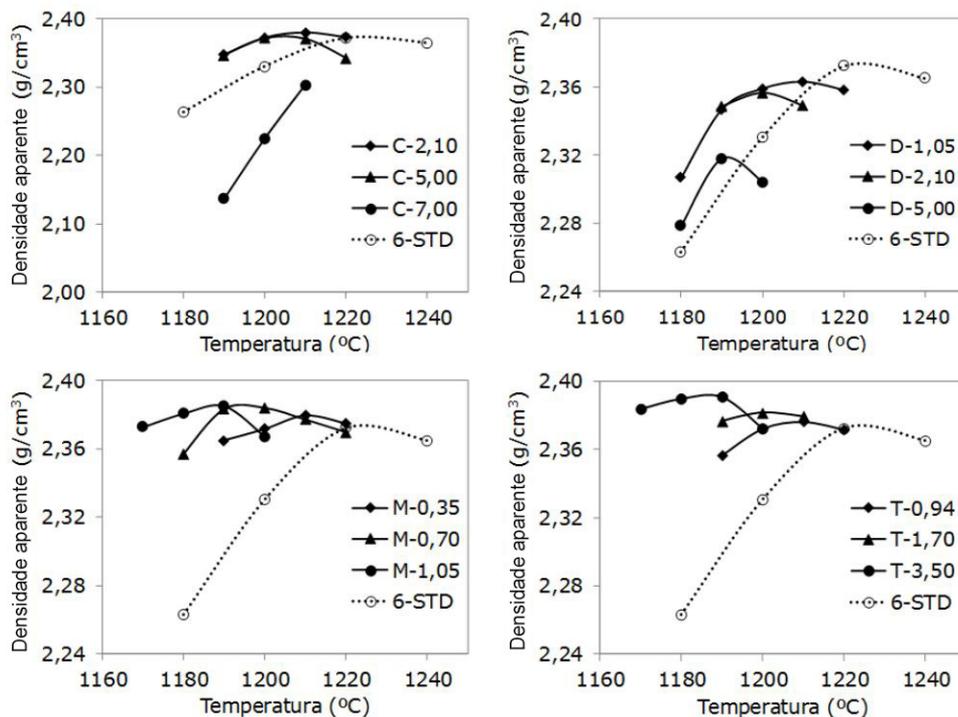


Figura 4. Variação da densidade aparente com a temperatura de queima para as quatro séries de composições, C, D, M e T.

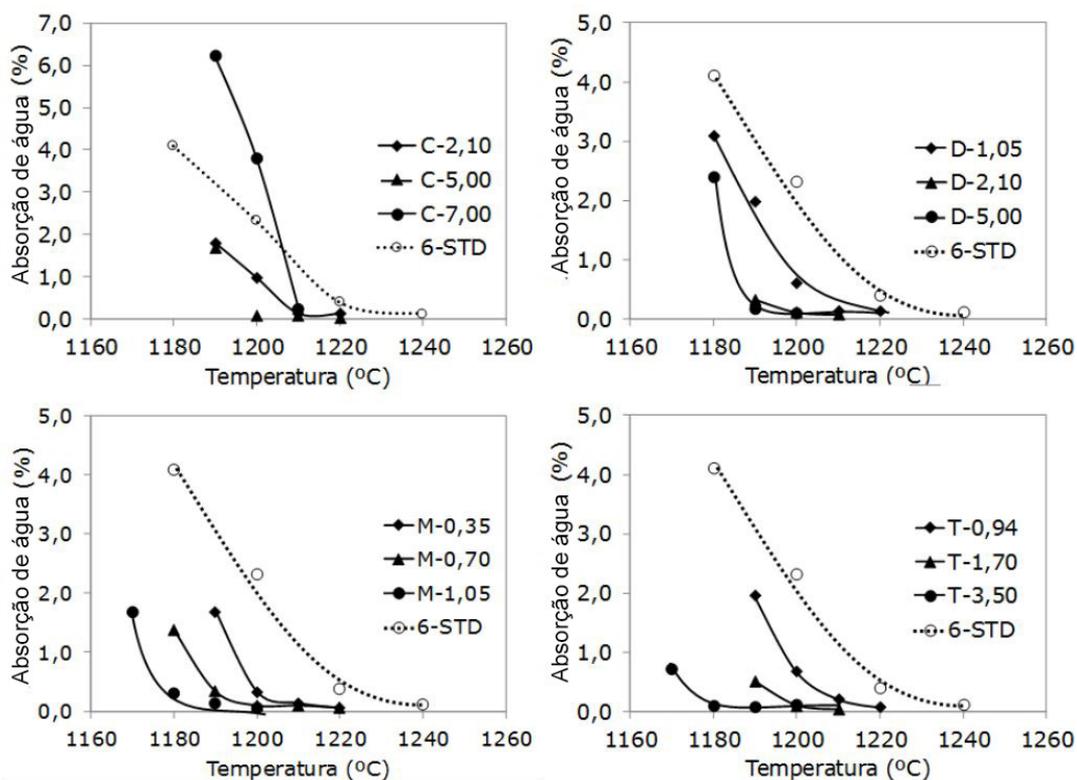
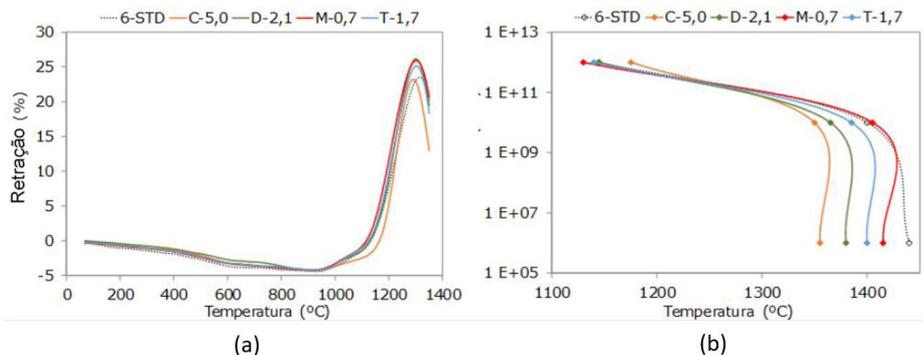


Figura 5. Variação da absorção de água com a temperatura de queima para as quatro séries de composições, C, D, M e T.

**Tabela 6.** Eficácia dos quatro materiais fundentes em termos da diminuição da temperatura de máxima densificação ( $\Delta T$ ). De modo comparativo, também é incluída a quantidade molar dos óxidos fundentes (MgO + CaO) aportados por cada substância.

Aditivo fundente	$\Delta T$ (°C)	Óxidos fundentes (moles) $\times 10^3$	Substâncias voláteis (moles) $\times 10^3$
Calcita (2%)	2	19,9	19,7
Dolomita (2%)	10	21,2	21,1
Magnesita (1%)	23	10,5	10,2
Talco (2%)	16	15,8	5,1



**Figura 6.** Microscopia de aquecimento: (a) curva de densificação, e (b) curvas de viscosidades estimadas para a temperatura, segundo a Tabela 3.

o talco, em consequência de sua natureza química mais diversa [23].

A partir destes dados, os aditivos podem ser facilmente ordenados de acordo com sua eficiência de ação como fundente: magnesita > talco > dolomita > calcita. A tabela também inclui a quantidade molar das substâncias orgânicas voláteis.

Para compreender as razões da diferença de eficácia dos materiais fundentes, foi determinado o comportamento na sinterização de uma composição de cada série. A composição selecionada corresponde à adição intermediária de cada material fundente, ou seja, C-5, D-1,7, M-0,7 e T-1,7. O ensaio foi realizado em microscópio de aquecimento. As curvas de retração para temperatura de cada composição são mostradas na Figura 6a. Para comparação também é incluída a curva para a composição 6-STD (6% em massa de resíduo).

Como se pode observar, todas as composições mostram perfis de sinterização similares, nos quais a retração da amostra (sinterização) começa a ser significativa a partir de 1.050 °C. Em seguida, a sinterização avança rapidamente em todos os casos até uma máxima temperatura de retração de aproximadamente 1.240 °C. Este comportamento corresponde ao mecanismo de sinterização em fase líquida, descrito na bibliografia, que ocorre durante a queima de amostras de porcelanato [1, 7, 8, 24].

Ao se comparar as quatro curvas, pode-se observar que para a composição de calcita todas as alterações no processo de sinterização ocorrem antes. Para as outras três composições, as curvas coincidem. Finalmente, a composição 6-STD desloca-se até a direita (temperaturas mais altas) devido à inexistência de qualquer aditivo

fundente. Supondo-se que uma composição padrão de porcelanato possa conter até 50-60% em massa de fase amorfa após a queima [8, 12], a influência da quantidade e natureza desta fase líquida é evidente. Desta forma, a partir dos resultados de microscopia de aquecimento foram obtidas as curvas de viscosidade por temperatura de acordo com os pontos específicos de viscosidade mostrados na Tabela 3 em dados de bibliografia [6, 16]. Deve-se ter em conta que esta é uma estimativa aproximada da viscosidade das fases líquidas que se desenvolvem durante a queima.

A Figura 6b mostra as curvas estimadas. Como se pode observar, todas as curvas mostram um perfil similar, onde se produz uma redução drástica da viscosidade com a temperatura para temperaturas superiores a 1.250 °C. Em todos os casos a adição de fundente leva a uma redução da viscosidade (as curvas se deslocam para a esquerda) em comparação com a composição STD. A diminuição de viscosidade, ou seja, o deslocamento das curvas a temperaturas mais baixas segue uma relação com a quantidade de material fundente adicionado à composição: C-5 > D-2,1 > T-1,7 > M-0,7, o que indica que, independentemente da natureza do material fundente, a quantidade adicionada de fundente à composição define a viscosidade da fase líquida desenvolvida durante a queima. Este resultado é consistente com as estimativas de viscosidade para vidros homogêneos que mostram redução de viscosidade quando pequenas quantidades de óxidos alcalinos ou alcalino-terrosos substituem a sílica na rede [19].

A partir dos resultados anteriores, pode-se deduzir que não existe uma correspondência clara entre a viscosidade da fase líquida e a eficácia de queima do material fundente.

No entanto, ao se comparar as Figuras 4, 5 e 6 pode-se inferir algumas conclusões interessantes. Em primeiro, os materiais fundentes com magnésio (magnesita e talco) são muito mais eficientes em termos de redução da temperatura de queima que os aditivos que aportam cálcio (dolomita e calcita). Em segundo, a baixa viscosidade da composição com calcita parece ser compensada pela cristalização de fases de óxido de cálcio – sílica – alumina, como descrito. Este fato corrobora com o perfil da curva da composição C-7, na qual a formação de fases cristalinas que retardam o processo de sinterização é muito evidente.

A Figura 7 mostra a variação do índice de piroplasticidade com a absorção de água para todas as amostras preparadas a partir das quatro composições, junto com a composição 6-STD. Observa-se que todas as composições apresentam o perfil de variação descrito na seção anterior, ou seja, aumento hiperbólico da piroplasticidade à medida que a absorção de água se aproxima de zero. Para absorções de água baixas, típicas de placas de porcelanato (abaixo de 0,5%), todas as composições apresentam valores de piroplasticidade mais altos que os da composição 6-STD.

Para a composição C-5 o efeito é mínimo para absorções de água mais altas, o que é consistente com a menor eficiência deste fundente. Ao contrário, o aumento do índice de piroplasticidade é muito maior para a composição com dolomita do que para as outras três. Isto está de acordo com os resultados obtidos nos diagramas de densificação, onde foi observado o efeito prejudicial da adição de dolomita no intervalo de queima da composição. Esta relação entre o efeito do estreitamento do intervalo de queima e a deformação piropelástica também foi descrita em outros trabalhos com composições mais fundentes [9].

Considerando-se a eficiência na queima como a redução na temperatura de vitrificação (Figuras 4 e 5 e Tabela 6) e a deformação na queima como a variação no índice de piroplasticidade com a absorção de água (Figura 7), pode-se concluir que a magnesita apresenta a maior eficiência e um aumento moderado na deformação piropelástica, quando adicionada a uma composição padrão de porcelanato. O talco também pode ser considerado

uma boa alternativa à magnesita [23]. No entanto, o efeito da calcita torna necessária a adição de uma grande quantidade de fundente, que pode resultar na cristalização de fases indesejadas. Finalmente, a dolomita produz um estreitamento do intervalo de queima bem como um aumento do índice de piroplasticidade, o que faz com que esta matéria-prima se torne menos atrativa para ser utilizada na prática industrial.

#### 4. Conclusões

As conclusões que podem ser obtidas deste trabalho são:

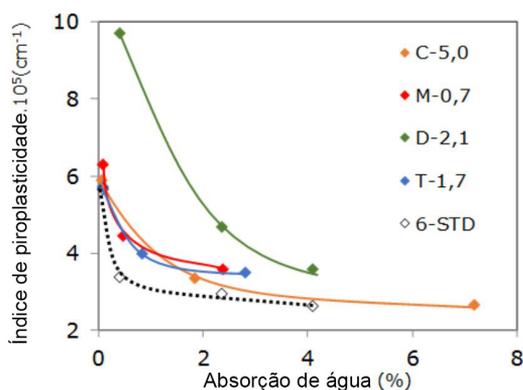
A densidade aparente afeta a deformação piropelástica. Isto se deve a que, quando aumenta a densidade aparente também aumenta o número de contatos entre as partículas, reduzindo o volume do poro e as dimensões da amostra prensada. Estes efeitos levam à diminuição da temperatura de queima necessária para se obter um valor específico de absorção de água.

Se a densidade aparente das amostras prensadas não se mantém constante, o aumento do tempo de moagem (redução do tamanho de partícula da composição) não leva a uma redução da deformação piropelástica apesar da diminuição obtida na temperatura de vitrificação. Isto se deve a que o tempo de moagem melhora a reatividade do pó, mas a densidade aparente da amostra prensada piora. Se a densidade aparente se mantém constante, a redução do tamanho de partícula da composição dá lugar ao efeito esperado sobre a deformação piropelástica. Portanto, o efeito conjunto do tamanho de partícula e da densidade aparente é de suma importância para evitar problemas de deformação piropelástica. Esta pesquisa enfatiza a necessidade de controlar estes parâmetros durante o processo e fabricação.

Foram avaliados quatro aditivos fundentes típicos em termos de seu comportamento na queima e na deformação piropelástica. Os aditivos foram calcita, dolomita, magnesita e talco. Cada material fundente foi ensaiado com diferentes percentuais de adição, de acordo com a prática industrial. Observou-se que a magnesita é a mais eficaz para a diminuição da temperatura de máxima densificação com um moderado aumento da deformação piropelástica. O talco pode ser uma boa alternativa à magnesita. No entanto, o efeito da calcita só é observado para grandes adições e seu uso pode resultar ao desenvolvimento de fases cristalinas não desejadas. Foi demonstrado que a dolomita não é um bom candidato como aditivo fundente pois este material produz um estreitamento do intervalo de queima, bem como aumento do índice de piroplasticidade. No trabalho são dadas algumas explicações para o comportamento não usual da dolomita.

#### Referências

- [1] E. Sánchez, J. García-Ten, V. Sanz, et al., *Ceram. Int.* 36(2010) 831-845.
- [2] J.L. Amorós, V. Beltrán, A. Blasco, et al., *Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos.* Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, D.L. 1991.



**Figura 7.** Variação do índice de piroplasticidade com a absorção de água para as amostras obtidas a partir das composições C-5, D-2,1, M-0,7, T-1,7 e 6-STD.

- [3] J.L. Amorós, F. Negre, A. Belda, et al., *Tec. Ceram.* 178(1989) 582-592.
- [4] W.M. Carty, *Whitewares Mater.: Ceram. Eng. Sci. Proc.* 24(2003) 108-132.
- [5] D.Y. Tunçel, E. Özel, *Ceram. Int.* 38(2012) 1399-1407.
- [6] A. Barba, V. Beltrán, C. Felú, et al., *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas.* 2ª ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 2002.
- [7] C. Zanelli, M. Raimondo, G. Guarini, et al., *J. Non Cryst. Solids* 357(2011) 3251-3260.
- [8] E. Sánchez, M.J. Orts, J. García-Ten, et al., *Am. Ceram. Soc. Bull.* 80(2001) 43-49.
- [9] A. Escardino, J.L. Amorós, F. Negre, et al., *Interbrick* 5(1989) 26-31.
- [10] A.M. Bernardin, D. de Medeiros, H.G. Riella, *Mat. Sci. Eng. A* 427(2006) 316-319.
- [11] A. Bresciani, B. Spinelli, *CFI Ceram. Forum Int.* 89(2012) E41-E45.
- [12] L.R. Dos Santos Conserva, F.G. Melchiades, S. Nasti, et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 333-342.
- [13] D. Magagnin, C.M.F. Dos Santos, A. Wanderlind, et al., *Mat. Sci. Eng. A*, 618 (2014) 533-539.
- [14] J.L. Amorós, E. Sánchez, J. García-Ten, et al., *Manual para el control de calidad de materias primas arcillosas.* Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica-AICE, 1998.
- [15] V. Bagán, J.E. Enrique, G. Mallol, et al., *Tile & Brick Int.* 6(1990) 35-42.
- [16] H.R. Lillie, *J. Am. Ceram. Soc.* 37(1954) 111-117.
- [17] J.L. Amorós, M.J. Orts, J. García-Ten, et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* 27(2007) 2295-2301.
- [18] E. Sánchez, J. García-Ten, A. Barba, et al., *Ceram. Acta*, 12(2000) 18-30.
- [19] J.M. Fernández Navarro, *El vidrio.* 3ª de. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2003.
- [20] Z. Shan, C. Li, H. Tao, *J. Am. Ceram. Soc.* 100(2016) 4570-4580.
- [21] E. Sánchez, J. García, V. Sanz, et al., *Tile & Brick Int.* 6(1990) 15-21.
- [22] J.L. Amorós, A. Escardino, E. Sánchez, et al., *Ceram. Inf.* 324(1993) 56-67.
- [23] V. Biasini, M. Dondi, G. Guarini, et al., *Silic. Ind.* 68(2003) 67-73.
- [24] A. De Noni, D. Hotza, V. Cantavella, et al., *Mater. Sci. Eng. A* 527(2010), 1730-1735.