Cerâmica Inclustria

Defeitos de Queima Causados pelo Quartzo em Monoporosas

Rodrigo Tognotti Zauberas¹ e Humberto Gracher Riella²

¹ LabMat/PGMAT/UFSC ² LabMac/EQA/UFSC

Resumo: As placas cerâmicas porosas obtidas por monoqueima, tradicionalmente denominadas monoporosas, possuem elevado teor de sílica livre (quartzo) em suas composições. O aumento do teor e do tamanho de partícula deste mineral nas massas, conseqüência da própria variação natural da composição das matérias-primas, aumenta o coeficiente de dilatação térmica linear e acarreta uma redução na resistência mecânica do produto acabado, podendo, em casos extremos, torná-lo inadequado ao uso. Neste artigo estudou-se o efeito do teor e do tamanho de partícula de quartzo nas propriedades mecânicas de monoporosas. Utilizando-se uma composição típica deste produto como referência, foram feitas seis novas massas com adições de quartzo em teores e tamanhos de partículas definidos. As peças queimadas foram caracterizadas quanto à composição mineralógica e à determinação do módulo de ruptura, da absorção de água e do comportamento dilatométrico. A adição de teores crescentes de quartzo causou maior redução na resistência mecânica das peças do que o quartzo em maior tamanho.

Palavras-chaves: monoporosa, quartzo, propriedades mecânicas

Introdução

A sílica livre ou quartzo α é um mineral encontrado naturalmente nas matérias-primas empregadas para a fabricação de revestimentos cerâmicos. Por apresentar um elevado ponto de fusão, o quartzo garante a integridade estrutural da peça durante a queima, onde permanece praticamente inalterado. Também é utilizado como o principal controlador do coeficiente de variação térmica do produto. Quando aquecido a 573 °C, sofre uma rápida transformação de fase, reversível, da forma quartzo α (baixa temperatura) para quartzo β (alta temperatura), acompanhada de aumento de volume de suas partículas.

As matérias-primas utilizadas pela indústria de revestimentos não recebem beneficiamento prévio, sendo usual um teor de quartzo entre 25 e 40%, em massa, nas formulações brasileiras para azulejo. Durante a queima de um revestimento cerâmico, no aquecimento, a 573 °C, há um aumento de volume do produto devido à transformação do quartzo, gerando tensões internas na peça.

Enquanto no aquecimento a porosidade e o desenvolvimento das fases vítreas em temperaturas superiores a 900 °C permitem o alívio destas tensões, no resfriamento, na temperatura de inversão do quartzo, o revestimento já se encontra duro e frágil. A formação das fases vítreas propiciou a densificação da peça, e o quartzo que não se dissolveu na queima encontra-se praticamente envolto por uma matriz de fases vítreas e fases cristalinas. Com a continuidade do resfriamento, as tensões de tração impostas pela matriz no quartzo são aliviadas apenas quando novas superfícies são geradas na peça, isto é, através do surgimento de trincas.

Em massas em que houve uma formação excessiva de fases vítreas, o trincamento pode tornar-se visível e até causar a quebra do revestimento, sendo estes defeitos notados apenas na saída do forno. Mesmo quando não há quebra durante a queima, a presença de quartzo em excesso ou na forma de partículas grosseiras diminui a resistência mecânica das peças além de aumentar o coeficiente de variação térmica linear, podendo ocasionar problemas no acordo suporte-esmalte.

Formulações e processamento de monoporosas

Existe na literatura um vasto material descrevendo composições típicas para monoporosas produzidas na Itália e Espanha, porém, pouco material sobre as formulações nacionais. Considerando que certas matérias-primas européias não são encontradas no Brasil, é um fato comum, industrialmente, a adaptação das formulações européias para as matérias-primas nacionais.

As matérias-primas utilizadas na produção de monoporosas devem conter os argilominerais caulinita e ilita e os minerais não-plásticos feldspatos, carbonatos, talco e quartzo^{1,2}. As massa nacionais possuem em sua formulação, principalmente, caulinita, ilita, calcita, dolomita, feldspatos sódico e potássico, talco e quartzo. A proporção entre os minerais presentes na massa é a principal responsável pelas fases mineralógicas formadas na queima do revestimento, além das condições de queima e do tamanho das partículas no produto a verde. Consequentemente, junto às condições de processamento, a composição mineralógica influencia diretamente as propriedades do produto acabado.

Algumas composições da Itália, já aprovadas na produção, são apresentadas na tabela 1. As fases minerais presentes foram separadas em três grupos: quartzo, todos os argilominerais, e os fundentes (feldspatos, carbonatos e óxidos de ferro) mais acessórios.

Os revestimentos fabricados por prensagem adequados para fixação em paredes são classificados como BIII e devem ter absorção de água superior a 10% ³ e módulo de resistência à flexão igual ou superior a 15 MPa (placas com espessura maior ou igual a 7,5 mm) ou igual ou superior a 12 MPa para espessuras menores que 7,5 mm ⁴.

A porosidade necessária pode ser obtida com adições de carbonatos entre 10 e 19%, sendo que teores menores facilitam a expansão por umidade do produto acabado e teores maiores elevam excessivamente a sua porosidade^{5,6}.

O uso de talco em massas para monoporosas favorece uma retração de queima linear e um grande intervalo de queima, permitindo queimas ultra-rápidas. Em massas contendo carbonatos e feldspatos como fundentes, o teor de talco pode variar entre 7 e $30\%^7$.

O processamento de monoporosas parte da moagem a úmido das matérias-primas *in natura*. Como a retração linear na queima deve ser baixa para garantir a estabilidade dimensional do produto, busca-se uma eficiente moagem/homogeneização da barbotina e uma alta densidade aparente após secagem das peças prensadas. O teor de resíduo de moagem na barbotina deve ser próximo a 5% (de material seco) em malha ABNT 250 (63 μ m). A umidade do pó atomizado situa-se entre 6 e 8%, as pressões de prensagem são superiores a 250 MPa e a densidade aparente após secagem encontra-se entre 1,90 e 2,00 g/cm³. Os

Tabela 1. Composições típicas de monoporosas italianas, baseadas nas relações quartzo/argilominerais/feldspatos + carbonatos + óxidos de ferro + outros óxidos (acessórios), percentual em massa¹.

Fases mineralógicas	Massa 1 (%)	Massa 2 (%)	Massa 3 (%)
Quartzo	38	26	24
Argilominerais	32	44	38
Feldspatos + carbonatos + óxidos de ferro + acessórios	30	30	38

ciclos de queima atuais duram cerca de uma hora, mas existem empresas cuja queima já dura menos de quarenta minutos. As temperaturas máximas vão de 1080 a 1150 °C, com patamares de três a cinco minutos. Tais parâmetros, embora mais rigorosos que os encontrados no processamento via seca, permitem um melhor controle das propriedades do produto.

Procedimento Experimental

A avaliação dos efeitos da adição de quartzo em teores e tamanhos de partícula definidos, em uma massa cerâmica adequada para a fabricação de monoporosas, partiu da definição de uma composição típica deste produto. Quatro matérias-primas *in natura*, utilizadas em formulações industriais de monoporosas, foram fornecidas pelas indústrias Ceusa e Eliane: duas argilas (Argilas 1 e 2), um calcário e um talco. O quartzo foi fornecido como areia pela mineradora Cominas.

As quatro matérias-primas foram caracterizadas quanto a composição química e mineralógica e, a partir destes dados, foi calculada a composição mineralógica semiquantitativa de cada matéria-prima pela técnica análise racional^{1,8}.

Partindo das considerações expostas sobre as formulações de monoporosas, definiu-se que a composição da massa de referência M0 (sem adição de quartzo) deveria conter aproximadamente 10% de carbonatos, teor de quartzo entre 25 e 30%, teor de argilominerais entre 35 e 40%, teor de talco entre 5 e 10% e teor de feldspatos entre 5 e 10%. Pôde-se então estabelecer a formulação e realizar a dosagem da massa de referência com base nas matériasprimas disponíveis.

Cada matéria-prima foi desagregada em britador, homogeneizada, seca a 105 °C e novamente homogeneizada. Fez-se então a dosagem da massa, a qual foi moída a úmido em moinho de bolas com 50% de água e 0,7% de silicato de sódio (base seca), até que toda a barbotina não apresentasse resíduo em malha ABNT 325 (45 μ m). A barbotina foi seca a 105 °C e desagregada até a não retenção do material em malha 325 e finalmente homogeneizada.

A caracterização de M0 envolveu análises química, mineralógica e de comportamento térmico. Sobre esta massa foram feitas as adições do quartzo, em três faixas de tamanho de partículas e em dois teores, originando seis novas massas.

As seis formulações com adição de quartzo foram homogeneizadas e, assim como a M0, umidificadas com 7% de água sobre o material seco. Cada formulação foi peneirada repetidas vezes para granular o material úmido em malha ABNT 20 ($840 \mu m$), armazenada para homogeneizar a umidade e novamente peneirada na malha pré-estabelecida. Adotou-se uma densidade aparente padrão após secagem (ρ_{ap}) para os corpos de prova compactados. Foram realizados testes de compactação com seis pressões diferentes, possibilitando obter as relações entre a pressão de compactação e a densidade aparente (ρ_{ap}).

Os corpos de prova foram prensados, secos a 110 °C e então queimados. As propriedades finais foram avaliadas quanto a absorção de água, módulo de resistência à flexão, coeficiente de dilatação térmica linear e análise mine-ralógica.

Equipamentos utilizados

As técnicas e procedimentos envolvidos na caracterização das matérias-primas, das formulações e das peças prensadas, secas e queimadas são agora descritos.

Realizou-se a análise mineralógica por difração de raios-X (DRX), com o equipamento Philips X'Pert. As amostras foram preparadas por compactação e a radiação utilizada foi a K α de um ânodo de cobre ($\lambda = 1,54056$ Å), a 40 KV e 30 mA. As configurações de leitura foram: 20 de 5 a 70° (matérias-primas e M0) e de 10 a 60° (peças queimadas), passo de 0,02° e tempo por passo de 1 s. A identificação das fases cristalinas foi realizada através da comparação dos difratogramas com fichas-padrão do JCPDS.

A análise química em óxidos foi feita por fluorescência de raios-X (FRX), com o equipamento Philips PW 2400.

As fases mineralógicas foram estimadas semi-quantitativamente por Análise Racional, manualmente e através de software⁸.

A análise térmica dilatométrica utilizou um equipamento Netzsch DIL 402C e as análises térmicas diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) foram realizadas por Análise Térmica Simultânea (ATS), em um equipamento Netzsch STA 409 EP, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

A compactação foi feita em uma prensa hidráulica Gabbrielli, com resolução da pressão aplicada de 0,1 bar e dimensões da matriz de 12,50 mm por 5,50 mm, com massa ideal de alimentação para cada corpo de prova em torno de 70 g.

A densidade aparente foi calculada por imersão em mercúrio, em um densímetro Novabelluno.

A determinação da carga de ruptura foi feita através do ensaio de flexão em três pontos em um Crômetro Gabbrielli.

Obtenção da massa de referência M0 e das massas com adição de quartzo

De cada matéria-prima retirou-se uma alíquota para a caracterização químico-mineralógica, as quais foram moídas até não retenção em malha ABNT 500 (25 μ m),

garantindo um tamanho de partícula adequado às técnicas de DRX e FRX.

A massa M0 foi dosada, moída, seca, desagregada em britador e almofariz e então peneirada até não retenção do material em malha 325. Por quarteamento, selecionou-se uma amostra de 100 g para caracterização de M0 por DRX, FRX e ATS.

As três faixas de tamanho de partículas utilizadas na dopagem de M0 foram as compreendidas entre as seguintes peneiras ABNT:

- maior que 500 (25 μ m) e menor que 400 (38 μ m),
- maior que 325 (45 μm) e menor que 270 (53μm), e
- maior que 170 (90 $\mu m)$ e menor que 140 (102 $\mu m).$

Os testes de densificação foram feitos com pressões de 200, 250, 300, 350, 400 e 450 MPa, com três corpos de prova, de cada massa, por pressão. Os dados foram plotados em um gráfico log $P_{aplicada} \times \rho_{aparente}$, fornecendo uma relação praticamente linear quando desconsidera-se o estágio inicial de densificação na compactação (baixas pressões)⁹. Procedeu-se desta forma para o cálculo da pressão necessária para obtenção de densidade aparente após secagem de 1,96 g/cm³. De cada formulação foram prensados 21 corpos de prova, dos quais três foram escolhidos aleatoriamente para confirmação da densidade.

A curva de queima foi definida a partir dos resultados de Dilatometria e ATS de M0, além de algumas considerações de diversos autores¹⁰⁻¹² e das limitações do forno empregado, um Nannetti ciclo rápido de laboratório.

Após a queima, os corpos de prova foram caracterizados.

Resultados

Caracterização antes da queima: matérias-primas, massa de referência e massas com adição de quartzo

A análise química das matérias-primas utilizadas é apresentada na tabela 2. As análises química e mineralógica do quartzo indicaram, respectivamente, 98,73% de SiO₂ e quartzo como única fase identificada.

Na Tabela 3 são identificadas as fases cristalinas nas matérias-primas.

Através dos resultados da análise química e mineralógica, obteve-se a análise mineralógica semi-quantitativa das matérias-primas (Tabela 4), onde também é apresentada a mesma análise para a massa M0, que foi composta de 36% de Argila 1, 40% de Argila 2, 14% de Talco e 10% de Calcário.

O teor de quartzo em M0, cerca de 27%, serviu como referência para a dopagem, que elevou o teor deste mineral nas massas para 32 e 37% (Tabela 5); nesta tabela também são apresentadas as pressões de compactação. A notação utilizada para nomear as massas com adição de quartzo





Figura 2. Dilatometria de M0 com uma taxa de aquecimento de

Figura 1. Curvas de análise térmica simultânea de M0.

Tabela 2. Composição química em óxidos das matérias-primas utilizadas, percentual em massa.

	Óxidos (%)										
Matérias-primas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	PF*
Argila 1	67,01	19,12	3,02	0,85	0,07	0,27	2,56	0,82	0,01	0,33	5,94
Argila 2	61,13	23,24	2,01	0,94	0,09	0,72	3,46	0,63	-	0,07	7,71
Calcário	7,47	2,22	0,56	0,01	3,46	45,86	0,77	0,12	0,02	0,01	39,50
Talco	61,06	6,80	0,72	0,34	17,91	3,03	1,88	0,17	0,09	0,12	7,88

10°C/min.

* Perda ao fogo a 1000 °C

 Tabela 3. Fases cristalinas nas matérias-primas; (+) identificada e (-)

 não identificada.

Fases cristalinas	Matérias-primas					
(Fichas JCPDS)	Argila 1	Argila 2	Calcário	Talco		
Caulinita (14-164)		+	+	+		
Ilita (26-911)	-	+	-	-		
Talco (13-558)	-	-	-	+		
Calcita (5-586)	-	-	+	-		
Dolomita (36-426)	-	-	+	+		
Microclino (22-687)		-	-	-		
Albita (19-1184)		+	-	-		
Magnetita (19-629)		+	-	-		
Quartzo (33-1161)		+	+	+		

refere-se ao tamanho médio e ao teor de quartzo adicionado.

O ciclo de queima adotado foi definido com o auxílio dos resultados das análises térmica simultânea - ATS (Figura 1) e dilatométrica (Figura 2).

As regiões mais críticas do aquecimento, pela ATS, foram entre 510 e 850 °C onde há grande perda de massa e, pela dilatometria, entre 860 e 990 °C e acima de 1080 °C, onde ocorrem retrações bruscas na peça.

A queima foi realizada com uma primeira taxa de aquecimento de 36,5 °C/min até 500 °C, seguida de uma



Figura 3. Difratograma de M0 após a queima.

taxa de 16°C/min até 900 °C e uma terceira até 1140 °C a 30 °C/min. O patamar, a 1140 °C, foi de 4 minutos. O resfriamento foi com taxas de 34,6 °C/min até 620 °C, 5 °C/min até 500 °C e 15 °C/min até 200 °C.

Caracterização após a queima

A análise mineralógica das peças queimadas (Figura 3) apresentou a mesma composição qualitativa para todas as massas. Este resultado indica que a contribuição maior na formação das fases após a queima pode ser atribuída às outras fases iniciais, excluindo o quartzo, cuja proporção manteve-se constante nas sete massas. A presença de fases como a enstatita e a diopsita, com elevado coeficiente de dilatação térmica linear, aumentam o coeficiente médio da matriz e minimizam a diferença entre os coeficientes do quartzo e da matriz. Desta forma, o dano causado pela presença do quartzo pode ser menor em formulações que favoreçam a cristalização destas fases.

Na Tabela 6 são apresentados os valores de absorção de água (AA) e módulo de resistência à flexão (MRF). A absorção de água apresentou pequena variação entre as sete composições estudadas. Entretanto, o menor teor de carbonatos em massas com teores crescentes de quartzo pode ter contribuído para a obtenção de valores próximos de absorção de água.

O módulo de resistência à flexão diminuiu com o aumento tanto do teor como do tamanho do quartzo adi-

cionado, sendo este decréscimo mais pronunciado nas massas com maiores teores de quartzo. Mesmo assim, todas as massas encontraram-se dentro dos valores determinados por norma⁴.

Através da Dilatometria foi avaliada a contribuição da inversão do quartzo no coeficiente de variação térmica linear (Tabela 7). Entre 1000 °C e 650 °C e entre 500 °C e 250 °C o comportamento foi praticamente linear para todas as massas. Entre 650 °C e 500 °C, a região mais crítica para o surgimento de defeitos, a curva dilatométrica foi fortemente influenciada pela inversão do quartzo. Nesta faixa de temperatura, o aumento do teor de quartzo em massas com mesmo tamanho de partícula e o aumento do tamanho

Tabela 4. Análise racional das matérias-primas e da massa de referência M0, percentual em massa. $M = método manual, S = software^8$.

Fases		M0			
Mineralógicas	Argila 1	Argila 2	Calcário	Talco	
	M S	M S	M S	M *	
Caulinita	36,6 36,6	33,1 34,6	5,6 5,6	17,2	29
Ilita	-	24,79 22,2	-	-	10
Talco	-	-	-	49,7	7
Calcita	-	-	72,7 73,4	-	7
Dolomita	-	-	16,4 15,8	9,7	3
Microclino	17,8 17,9	-	-	-	6
Albita	7,2 7,2	7,9 7,9	-	-	6
Quartzo	33,58 33,4	27,4 28,4	4,8 4,8	21,5	27
Magnetita	2,6 2,5	3,5 3,3	-	-	2
Acessórios	2,3 2,4	3,4 3,5	0,4 0,3	1,8	3

* não calculado pelo software

Tabela 5. Tamanho e percentual em massa do quartzo e pressões de compactação.

Formulação	Tamanho de partícula do quartzo adicionado (µm)	% de quartzo	Pressão (MPa)
M0	-	27	408,6
M33-32	25 - 38	32	398,2
M33-37	25 - 38	37	371,2
M48-32	45 - 53	32	347,6
M48-37	45 - 53	37	327,1
M96-32	90 - 102	32	284,2
M96-37	90 - 102	37	268,6

Tabela 6. Absorção de água e módulo de resistência à flexão; valores entre parênteses são os desvios-padrão.

Formulação	M0	M33-32	M33-37	M48-32	M48-37	M96-32	M96-37
AA (%)	14,5 (± 0,6)	15,1 (± 1,1)	14,9 (± 0,9)	14,2 (±0,9)	15,0 (±1,2)	14,6 (± 0,7)	14,2 (±0,8)
MRF (MPa)	26,1 (±0,8)	23,8 (±0,7)	21,9 (±0,5)	23,3 (±0,6)	20,6 (±1,3)	23,3 (±1,1)	19,9 (± 0,7)

Formulação	δ _{250-500 °C} 10 ⁻⁶ (°C ⁻¹)	δ _{500-650 °C} 10 ⁻⁶ (°C ⁻¹)	δ _{650-1000 °C} 10 ⁻⁶ (°C ⁻¹)
M0	9,39	9,84	6,77
M33-32	9,98	11,23	6,36
M33-37	9,68	12,41	5,13
M48-32	9,36	11,75	5,92
M48-37	9,24	14,01	5,12
M96-32	8,98	12,00	5,14
M96-37	8,91	14,28	4,97

Tabela 7. Coeficientes de variação térmica linear (δ) em três segmentos de temperatura.

do quartzo em massa com mesmo teores causaram um aumento do coeficiente de variação térmica linear (δ), o que diminui o parâmetro de resistência à fratura por tensões térmicas^{11,13}. Comparando-se o módulo de resistência à flexão e $\delta_{500-650 \ C}$ de cada massa, pode-se notar uma relação inversa entre estes valores.

Conclusões

Através da análise dos resultados obtidos, nota-se uma maior susceptibilidade das massas apresentarem resistência mecânica inadequada com o aumento do teor do quartzo do que com o aumento do tamanho de suas partículas. Pode-se sugerir, então, que um controle do teor deste mineral nas matérias-primas é mais importante que o controle de resíduo após a moagem realizado industrialmente.

Referências Bibliográficas

- 1. Fiori, C., Fabbri, B.; Ravaglioli, A.; Materie prime ceramiche, vol.I Studi, ricerche e tecnologie in Italia. Faenza Editrice, Faenza, 1989. 322 p.
- Barba, A., Feliu, C., García, J. et al., Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas. AICE, Castellón, 1997. 292 p.

- Associação Brasileira de Normas Técnicas; Norma Técnica NBR 13817 Placas cerâmicas para revestimento – classificação, 1997. 3 p.
- 4. Associação Brasileira de Normas Técnicas; Norma Técnica NBR 13818 Placas cerâmicas para revestimento – especificação e métodos de ensaio, 1997. 78 p.
- 5. Benlloch, A.E., Navarro, J.E.E.; Marquez, E.R.; Arcillas ceramicas de la region Valenciana. II estudio de las arcillas de los yacimientos de las zonas Sichar, Mas Vell, San Juan de Moro y Araya. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, 17(5), p. 285-291, 1978.
- Segura, A.; Monococción porosa. Cerâmica 41 (270), 1995.
- RAvaglioli, A., Fiori, C.; Fabbri, B.; Materie prime ceramiche, vol.III – Argille, materiali non argillosi e sottoprodotti industriali. Faenza Editrice, Faenza, 1989. 392 p.
- Scopel, C.A., Riella, H.G.; Hotza, D.; Software para análise racional de matérias-primas cerâmicas. Cerâmica 44 (285/286), p. 64, 1998
- Navarro, J.E.E., Albaro, J.L.A.; Fuster, M.M.; Tecnologia Ceramica, vol. II Pastas Cerámicas. Instituto de Quimica Tecnica, Valencia, 1985. 321 p.
- Funk, J.E.; Designing the optimum firing curve for porcelains. American Ceramic Society Bulletin, 62 (6), p. 632-635, 1982.
- Twentyman, M.E.; Some factors affecting the refire dunting of vitreous china: a review. British Ceramic Transactions and Journal, 89 (2), p. 67-76, 1990.
- Albero, J.L.A.; Porcar, V.B.; Fuentes, A.B. et al.; Defectos de fabricación de pavimentos y revestimentos cerámicos. AICE, Valencia, 1991. 169 p.
- Hasselman, D.P.H.; Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: a compendium. American Ceramic Society Bulletin, 49 (12), p. 1033-1037, 1970.