

Barbotinas Cerâmicas Contendo Rejeito de Vidro Soda Cal Para Maturação em Baixa Temperatura

Arnaldo C. Morelli e João B. Baldo

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais

Via Washington Luiz km 235, 13560-905 São Carlos - SP

e-mail: baldo@power.ufscar.br

Resumo: O custo energético é um fator de grande impacto no processo produtivo cerâmico, a sua diminuição é uma necessidade pois traz benefícios relevantes e uma maior competitividade final. Além disso a melhoria de propriedades físico/mecânicas é uma constante necessidade nos produtos cerâmicos. Neste trabalho investigou-se o abaixamento das temperaturas de queima e os efeitos benéficos nas propriedades gerais de massas cerâmicas típicas de um “tri-axial cerâmico expandido”, através da introdução de vidro soda cal em suas composições. As composições investigadas são referentes à massas de cerâmica artística, louça de mesa e louça sanitária. Testes em nível industrial mostraram que o vidro soda cal utilizado em proporções adequadas, promove uma melhora acentuada nas propriedades físico/mecânicas e também leva à sinterização de produtos em temperaturas mais baixas. Por exemplo, uma diminuição na temperatura de queima da ordem de 80 °C a 100 °C, pôde ser conseguida relativamente aquelas normalmente utilizadas para massas de louça sanitária.

Palavras-chaves: *barbotina, vidro, temperatura de queima*

Introdução

Massas do triaxial cerâmico tradicional são compostas basicamente por argila, caulim, quartzo e feldspato. Outras massas derivadas deste triaxial, expandindo-se o número de matérias primas não plásticas, dão origem a outros produtos que contém, além das matérias primas supra citadas, adições de talco, filito, dolomita ou calcita. Dependendo da composição e temperatura de queima tais produtos se enquadram no que é chamado de faianças. As faianças podem ser subdivididas em faianças calcárias, faianças calcáreo-feldspáticas e faianças feldspáticas.

Faianças calcárias

São produtos com porosidade acentuada em torno de 30% a 40%, constituídos basicamente por argilas, caulins, quartzo, talco, filito e dolomita ou calcita. Todos os produtos empregados na fabricação destas faianças devem conter teores muito baixos de óxido de ferro e titânio (no máximo 1%). Tal exigência se deve a sua cor requerida de creme a branco, quando queimadas em temperaturas em torno de 1050 °C, sob um ciclo de queima de aproximadamente 8 h.

Faianças calcárias-feldspáticas

São massas derivadas das faianças calcárias, nas quais é introduzido o feldspato como um provedor de sinterização. Os demais componentes são iguais aos da faiança calcária, porém suas temperaturas de queima são alteradas para temperaturas próximas de 1100°C em ciclos de queima da ordem de 10 a 12 horas. O produto resultante apresenta porosidade aberta mais baixa, algo em torno de 25%.

Faianças feldspáticas

São produtos do triaxial cerâmico tradicional contendo basicamente argila, caulim, quartzo e feldspato e diferenciam-se adicionalmente por serem queimadas em temperaturas mais elevadas da ordem de 1200 °C. Como resultado apresentam uma elevada resistência mecânica após queima e baixa absorção de água, entre 3 a 10%.

Numa faiança contendo várias matérias primas cerâmicas, cada uma delas desempenha uma ou várias funções na formulação da massa. Estas funções são descritas no que segue:

Argilas

As principais argilas empregadas em cerâmica branca pertencem à classe das ball-clays. Estas são argilas cauliniticas com elevado teor de partículas de dimensão coloidal (15 a 30%). Outros tipos de argilas plásticas eminentemente cauliniticas também são utilizados as quais contém quartzo livre, mica e pequenas quantidades de compostos de ferro, titânio, cálcio e magnésio, e em alguns casos outros tipos de argilo-minerais associados como a illita e/ou montmorilonita.

As ball-clays normalmente apresentam quantidades apreciáveis de matéria orgânica que tanto podem ser de dimensões coloidais, não coloidais ou ambas.

Partículas coloidais de matéria orgânica são adsorvidas pelas partículas mais finas da argila, e fazem com que a argila in natura apresente cores que vão do branco ao preto, dependendo da quantidade de matéria orgânica presente. A presença de matéria orgânica, do tipo húmica, reduz a água de plasticidade, aumenta a resistência à verde e potencializa a ação de defloculantes¹.

Caulins

São constituídos basicamente por caulinita, são minerais mais puros do que as argilas e relativamente isentos de matéria orgânica além de apresentarem partículas de tamanhos maiores e pouca fração coloidal. Os caulins são utilizados em massas cerâmicas geralmente para completar uma distribuição granulométrica em particular, visando aumentar a velocidade de colagem das barbotinas melhorando a permeabilidade das massas. Podem também contribuir para o aumento do coeficiente de expansão das massas e diminuição da retração de queima como consequência do seu caráter mais refratário. Em adição contribuem para o clareamento da cor e multização do material queimado em temperaturas mais elevadas.

Quartzo

Material não plástico introduzido na massa como fonte de sílica, que atua como emagrecedor da massa crua, diminuindo deformações de secagem e queima, melhorando a permeabilidade das barbotinas com efeitos benéficos na colagem e taxa de secagem. Nos processos normais de queima, parte do quartzo permanece na sua forma cristalina nos produtos, enquanto a parte mais fina se dissolve na fase líquida desenvolvida aumentando sua viscosidade originando vidros no resfriamento. Estes dois efeitos contribuem para o aumento do coeficiente de expansão térmica reversível, o que pode ser adequadamente manipulado para se otimizar o acordo massa esmalte.

Filito

É uma rocha metamórfica constituída basicamente de caulinita, mica, feldspato e quartzo. Como fonte de

mica, pode ser muito útil do ponto de vista da colagem das peças, pois a mica adsorve a água dando-lhes uma estrutura rígida, além facilitar condições de defloculação pelo fornecimento de álcalis. Em adição também funciona como um fundente formador de fase líquida durante a queima.

Talco

Adições de talco em massas de cerâmica branca, influenciam propriedades térmicas aumentando a resistência ao choque térmico devido à formação de cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) na queima. O talco pode propiciar um ganho de resistência mecânica por sinterização pois o MgO dessa matéria prima, em presença de álcalis (K_2O , Na_2O), sílica e alumina, desenvolve eutéticos de ponto de fusão muito baixos. Ele também contribui para o aumento do coeficiente de dilatação das massas, embora contribua de modo negativo para o comportamento reológico, pois fornece íons floclulantes ao meio.

Dolomita

É um carbonato duplo de cálcio e magnésio [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], utilizado não só branqueador das massas ma também para favorecer condições de colagem através do fornecimento de Ca^{+2} e Mg^{+2} , que contribuem para o controle da tixotropia em barbotinas. Este mineral, ajuda a diminuição da retração de queima pela formação de neofases (silico aluminatos de cálcio e magnésio) expansivas, porém provoca um aumento sensível na porosidade destes materiais. Se a massa não for bem queimada os óxidos CaO e MgO provenientes da decomposição da dolomita podem se hidratar e desintegrar as peças queimadas e/ou afetar os esmaltes.

Calcita

Similarmente à dolomita, a calcita é utilizada nas massas de cerâmica branca pois contribui para o aumento da alvura do biscoito, reage com a sílica e alumina formando óxidos que contribuem para o aumento do coeficiente de dilatação. Por outro lado, na queima, provocam aumentos sensíveis na porosidade destes produtos. A calcita também quando indevidamente queimada pode sofrer hidratação do CaO com efeitos danosos acima citados.

Feldspato

Mineral fundente possui altos teores de K_2O e Na_2O (dependendo da predominância mineralógica), introduz esses álcalis na massa propiciando a formação de materiais vítreos pela reação com a sílica. Sua função principal é a de aumentar a resistência mecânica e abaixar a porosidade, mas isto só ocorre em temperaturas próximas de 1200°C , principalmente se o feldspato for rico em K_2O . Os feldspatos sódicos são de menor ponto de fusão e geram líquidos de menor viscosidade. Este fato pode con-

correr para a deformação das peças de grandes dimensões durante a queima.

Podemos perceber que mesmo a introdução de elementos fundentes como o feldspato pode não proporcionar o efeito desejado em termos de características técnicas exigidas pelo mercado em termos de propriedades mecânicas e físicas, sem que temperaturas de queima relativamente altas (> 1180 °C) sejam empregadas.

Para exemplificar, as propriedades cerâmicas mais comumente exigidas em função de cada tipo de massa estão listadas na Tabela 1.

De modo a produzir produtos cujas propriedades críticas se aproximassem das exigidas internacionalmente e também diminuir o custo de processamento (notadamente a queima) de massas empregados nas formulações das barbotinas do triaxial cerâmico expandido, neste trabalho investigou-se o efeito da incorporação de um resíduo de vidro soda cal, com a intenção primordial de abaixar as temperaturas de queima das massas, aumentar a resistência mecânica e abaixar a absorção de água dos produtos citados.

Foram selecionadas matérias primas convencionais já empregadas nas formulações de barbotinas para cerâmica artística e porcelana de mesa; entre elas: Argila de São Simão, Argila SBA (argila São Bento Abade), Dolomita da Dolomia, Vidro de Soda-Cal moído, Caulim da Mineração Horii, Talco da mineração Costalco, Agalmatolito da Mineração Matheus Leme, Feldspato da Remina e Arenito da Mineração Scandelari.

Características das Matérias-primas

Análise Química

As análises químicas das matérias primas foram realizadas por fluorescência de Raios-X e estão determinadas na Tabela 2.

Propriedades físicas das matérias primas

Dentre os fatores determinantes para boa qualidade no processo de colagem de barbotinas a distribuição granulométrica das matérias primas e sua área específica superficial se destacam. Para tanto foram levantadas inicialmente as curvas de distribuição granulométricas das matérias primas argilosas envolvidas, pelo aparelho SEDIGRAPH 5100 da Micrometcs. Também, foram realizadas medidas das áreas específicas superficiais pelo método BET. Estas análises serviram para nos orientar na formulação das massas das barbotinas; e estão apresentadas na Fig. 1 e na Tabela 3.

Uma vez concluída a etapa de caracterização das matérias passamos á formulação das massas.

Para abaixar as temperaturas de queima das massas e/ou se obter melhores propriedades físicas das massas foram feitas cinco composições de massas que estão apresentadas na Tabela 4. Nas composições 2, 3 e 4 adicionou-se vidro. As composições 1 e 5 são relativas a produtos comerciais de Porto Ferreira SP, sem utilização de vidro em suas formulações.

Tabela 1. Propriedades físicas exigidas para massas de cerâmica artística e porcelana de mesa.

Propriedades Físicas das massas	Cerâmica Artística	Louça de Mesa	Louça para Sanitário
Temperatura de Queima	1050 °C	1180 °C	1250°
Absorção de Água (%)	15 - 19	4 - 6	0
Módulo de Ruptura após queima (Kgf/cm ²)	200 - 300	300 - 500	Maior que 500
Densidade da Barbotina (g/cm ³)	1,71 - 1,73	1,72 - 1,75	1,77 - 1,80

Tabela 2. Análise química das matérias primas envolvidas neste estudo.

	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Argila São Simão	13,02	51,70	32,89	0,20	0,07	0,90	0,05	0,32	0,85
Argila SBA	11,00	58,20	27,00	0,02	0,03	1,30	0,32	0,31	2,10
Caulim	12,00	52,60	32,00	0,10	0,03	0,70	0,57	1,90	1,05
Talco	4,50	65,00	2,90	23,90	2,25	0,50	0,28	0,12	0,18
Agalmatolito	4,30	63,30	28,40	0,01	0,02	0,51	0,53	2,80	0,35
Dolomita	47,73	—	—	21,86	30,41	—	—	—	—
Vidro	0,90	76,00	2,50	0,30	6,10	0,50	13,50	0,39	0,91
Feldspato	0,30	68,20	16,92	0,06	0,12	0,05	3,16	11,16	0,01
Arenito	0,60	94,10	4,30	0,01	0,03	0,15	0,10	0,38	0,20

As composições 2, 3 e 4 foram formuladas baseadas em produtos existentes no mercado nacional as quais por conterem vidro, opcionalmente poderiam ser queimadas em temperaturas inferiores.

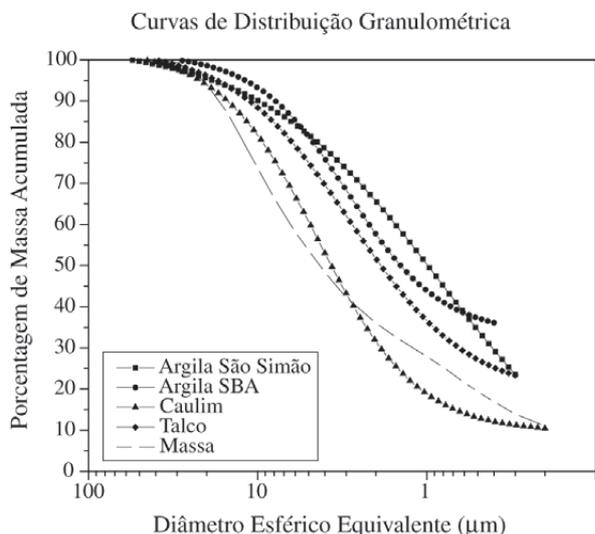


Figura 1. Curvas de distribuição granulométricas das matérias primas argilosas.

Tabela 3. Área específica superficial das matérias primas.

Material	Área Superficial (m ² /g)
Argila São Simão	16,13
Argila SBA	11,2
Agalmatolito	2,81
Arenito Scandelari	2,70
Caulim Hori	7,85
Dolomita	2,62
Feldspato	1,20
Talco Costalco	11,00
Vidro	0,54

Tabela 4. Composições utilizadas neste estudo.

	C - 1 (%)	C - 2 (%)	C - 3 (%)	C - 4 (%)	C - 5 (%)
Argila São Simão	40	29	26	26	26
Argila SBA	5	24	12	12	12
Dolomita	30	15	-	-	-
Agalmatolito	5	10	10	12	17
Talco	5	7	5	5	5
Caulim	5	5	10	10	10
Vidro	-	5	7	10	-
Feldspato	-	-	15	15	15
Arenito	10	5	15	10	15
Total	100	100	100	100	100

A composição 1 representa uma faiança para cerâmica artística produzida em Porto Ferreira SP sendo rotineiramente queimada a 1050 °C.

A composição 2 é de uma faiança para cerâmica artística similar, ainda contendo dolomita, porém com adição de 5% de vidro para queima também em torno de 1050 °C. As propriedades dessa massa são sensivelmente melhores do que a composição 1, atendendo grande parte dos requisitos de exportação. A composição 3 simula uma porcelana de mesa para queima na temperatura de 1130 °C. Esta composição quando sem vidro é normalmente queimada em torno de 1200 °C. Por sua vez, a composição 4 contendo vidro, é relativa a de louça sanitária projetada para queima na temperatura de 1180 °C. A composição 5 é uma formulação normal de louça sanitária, rotineiramente queimada na temperatura de 1260 °C.

As matérias primas foram moídas em moinho de bolas com meio de moagem de seixo, com tempo de moagem de 12 a 16 h para resultar em barbotinas com distribuição granulométrica final mostrada na Fig. 1. As mesmas foram defloculadas até atingirem um nível de tixotropia na faixa de 30 a 60°. A tixotropia das massas foi avaliada através de um viscosímetro de torção (Visco-Thor).

Resultados e Discussão

Para as cinco composições foram realizados ensaios físicos de caracterização da barbotina e dos produtos finais. Estes são apresentados na Tabela 5.

Pelos resultados pode-se observar que as propriedades finais das composições contendo vidro satisfazem plenamente as normas técnicas exigidas para cada tipo de produto. É também visível a eficácia da adição de vidro moído nas propriedades gerais e na economia de energia que se pode obter com decréscimo acentuado nas temperaturas de queima. Isto fica claro ao se comparar as propriedades das composições 1 e 2 e 4 e 5.

Existe uma diferença expressiva ao se comparar as composições 1 e 2 principalmente numa propriedade tão importante como é a absorção de água. Este fato leva à uma economia de esmalte e uma menor concentração de

Tabela 5. Caracterização física, térmica e mecânica das massas.

Propriedades	C – 1	C – 2	C – 3	C – 4	C – 5
Densidade da barbotina (g/cm ³)	1,70	1,71	1,73	1,77	1,75
Tixotropia em Graus de Over-swing	30	35	35	40	50
(%) Resíduo na malha 200 mesh	1,0	2,8	1,0	1,0	1,0
Cor de queima	Branco	Branco	Beje	Beje	Beje
Formação de parede (mm/min)	2,5	3,5	3,2	3,5	3,0
Prova de destaque	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente
Absorção de água Após queima (%)	36 (1050 °C)	18 (1050 °C)	4 – 6 (1130 °C)	0 1180 °C	0 1180 °C
Modulo de ruptura após secagem (Kgf/cm ²)	10,5	40	40	40	40
Módulo de ruptura após queima (Kgf/cm ²)	62,0 (1050 °C)	165 (1050 °C)	300 (1130 °C)	> 500 (1180 °C)	> 500 (1260 °C)
Dilatação térmica reversível (325 °C)	74×10 ⁻⁶ °C ⁻¹	73,5×10 ⁻⁶ °C ⁻¹	76×10 ⁻⁶ °C ⁻¹	71,5×10 ⁻⁶ °C ⁻¹	69×10 ⁻⁶ °C ⁻¹
Retração linear de secagem (%)	1,6	2,8	2,5	1,5	1,5
Retração linear de queima (%)	0,5 (1050 °C)	1,2 (1050 °C)	2,7 (1130 °C)	4,7 (1180 °C)	6,8 (1260 °C)

defeitos (pinholes) no produto esmaltado contendo vidro na massa base. Em adição há uma economia sensível em termos do uso da argila São Simão, com resistência mecânica muito superior tanto à verde como após a queima. Além disso a composição 1 traz invariavelmente problemas gerais de colagem o que se agrava em peças grandes.

Entre as composições 4 e 5 o parâmetro relevante é a temperatura de queima 80 °C menor para a composição 4 contendo vidro.

Finalmente deve-se salientar que a inclusão de vidro na massa torna muito difícil o uso de silicato de sódio como defloculante. A barbotina resultante é muito instável, as perdas de colagem são altas com agarramento e segregações. Para contornar este problema um defloculante especial foi desenvolvido pelos autores o que será apresentado em um outro artigo.

Conclusões

A introdução de vidro em massas cerâmicas do triaxial expandido demonstrou ser uma alternativa bastante importante para a diminuição da temperatura de queima e

melhoria nas propriedades cerâmicas notadamente resistência mecânica e absorção de água.

Agradecimentos

Os Autores agradecem à FAPESP processo 02/03274-0.

Referências Bibliográficas

1. Liu, V.W.; Phelps, G.W. “Influência da Distribuição Granulométrica nas Propriedades Reológicas de Argilo-Minerais com Altas Concentrações de Sólidos” – Revista Cerâmica 22 (90) 231-243 1976.
2. McLaren, M.G.; Phelps, G.W. “Parâmetros de Controle de barbotinas para Louça Sanitária” – Revista Cerâmica 23 (92)66-78 1976.
3. Cardoso, S.R.F.; Angeleri, F.B. “Métodos Utilizados no Cálculo das Formulações e Reformulações de Barbotinas de sanitário- Fixação de Parâmetros para características Fundamentais” – Revista Cerâmica 27 (139) 269-288 1981.
4. Reed, J.S. “Tile Mechanics and System Microstructural Changes”, Qualicer 2000, p. 23-42, Catellon Spagna, 2000.