

Propriedades de Matérias-primas Seleccionadas para a Produção de Grês Porcelanato

**Adriana Marin Rodriguez*, Sidnei Antônio Pianaro,
Egon Antônio Torres Berg, Alessandro Hilário dos Santos**

Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos, LIMAC,

Departamento de Engenharia de Materiais

Av. Gal. Carlos Cavalcanti, 4748, Uvaranas, 84030-900, Ponta Grossa - PR

**e-mail: adrianamarin@ig.com.br*

Resumo: Dentre os diversos tipos de revestimentos cerâmicos, o grês porcelanato tem se destacado devido ao seu processo de produção altamente tecnológico e excelentes características técnicas. Para que o efeito estético desejado seja alcançado, faz-se necessário que a massa tenha uma elevada brancura para posterior coloração através de corantes específicos. Neste aspecto, a composição química das matérias-primas assume uma importância fundamental que deve estar aliada às características inerentes ao processo de fabricação, essencialmente aqueles relacionados com o ciclo de queima. Foram caracterizadas dez matérias-primas da região próxima ao pólo cerâmico de Campo Largo - PR, através de análise química, distribuição granulométrica, DRX, ATD, ATG, AD, massa específica real e espectrofotometria UV-visível. Com base nos resultados, foram seleccionadas as matérias-primas utilizando os critérios básicos de propriedades requeridas ao produto e aquelas referentes ao processo de fabricação.

Palavras-chaves: *matérias-primas, grês porcelanato, propriedades*

1. Introdução

A indústria brasileira de revestimentos cerâmicos ocupa uma posição de destaque no cenário nacional e internacional. O grês porcelanato é seguramente, dentro deste contexto, o produto mais avançado no mercado de pisos e revestimentos e em pleno aumento de produção no Brasil e no exterior. Este se difere dos demais tipos de revestimentos cerâmicos devido ao seu processo de produção altamente tecnológico. Um dos fatores se deve ao alto nível de qualidade de suas matérias-primas¹.

Entre as características técnicas do grês porcelanato, a mais importante é seguramente a resistência ao desgaste. Adicionalmente, merecem destaque os baixos valores de absorção de água, alta resistência mecânica, a resistência ao ataque químico, a dureza superficial, a resistência ao congelamento, a resistência à compressão, o isolamento a descargas elétricas estáticas e ótimo grau de higiene dos pavimentos².

Para efeitos de decoração é desejável que a massa seja o mais branca possível para evitar que haja interferência de cor da massa com os pigmentos, alcançando o efeito estético

desejado, sempre mantendo as características técnicas.

A seleção de matérias-primas componentes de massa cerâmicas deve ter como critérios básicos as propriedades requeridas ao produto e as características inerentes ao processo de fabricação. Estas propriedades são criticamente dependentes da composição química e mineralógica das matérias-primas empregadas²⁻⁴.

De modo geral, as matérias-primas cerâmicas classificam-se em dois grupos que são os plásticos (materiais argilosos em geral) e os não plásticos (fundentes, inertes, carbonatos, talcos).

A argila tem como função fornecer as características plásticas a verde, portanto, garantindo melhores propriedades durante a fase de compactação e resistência mecânica após secagem².

Da mesma forma que as argilas, o caulim confere plasticidade, sendo fundamental, do ponto de vista composicional, para aumentar o teor de alumina e auxiliar na brancura do produto^{2,5}.

Os feldspatos desempenham o papel de fundentes já

que proporcionam as primeiras fases líquidas que aparecem durante a queima. Portanto, são os responsáveis iniciais do processo de densificação que mais contribuem para a diminuição da porosidade das peças de grês porcelanato conferindo-lhes as propriedades desejadas⁶. As características que devem ser observadas na escolha de um feldspato são: as fases principais, as fases secundárias (contaminantes), as impurezas e a granulometria³.

Podem ainda entrar na composição de uma massa de grês porcelanato outras matérias-primas que aumentam a fusibilidade na massa. Estes fundentes enérgicos são utilizados quando tem-se certa dificuldade em reduzir a absorção de água na massa para valores abaixo de 1. Os materiais de natureza magnésica, tais como o talco e a magnesita são os mais usados em função de sua eficiência.

Apesar das vantagens que aparentemente proporcionam a adição de fundentes enérgicos, o seu uso pode originar diferentes problemas, tais como a falta de estabilidade dimensional e deformação nas peças obtidas⁶.

Finalmente, para se avaliar e/ou desenvolver uma massa há, fundamentalmente, três aspectos a serem considerados que são: a fabricabilidade, as características do produto final e os aspectos econômicos⁷.

Este trabalho tem por objetivo caracterizar algumas matérias-primas próximas ao pólo cerâmico de Campo Largo - PR e, de acordo com a avaliação de suas propriedades, selecionar as mais adequadas para a produção de grês porcelanato branco.

2. Materiais e métodos

As matérias - primas estudadas foram pré-selecionadas dentro de diversos minerais disponíveis na região próxima ao pólo cerâmico de Campo Largo, Paraná, tendo como base essencialmente características técnicas como cor após queima e absorção de água. Para facilitar a representação dos dados, os materiais foram separados em dois grupos:

- a) grupo I: constituído das matérias-primas argilosas e de alto ponto de fusão - Argila Turvo A (AA), Argila Turvo B (AB), Caulim Balsa Nova (C), Caulim Paraná (CP), Filito Itapeva (F) e Talco Violani (T);
- b) grupo II: constituído das matérias-primas fundentes - Feldspato Balsa Nova (FE), Composto Marc (CM), Albita 48 (Alb48) e Albita 10 (Alb10).

Todas as amostras foram preparadas através de secagem ao ar ambiente e em estufa a 105 °C por 24 h e em seguida desaglomeradas em peneiradas malha 100 (série "tyler").

Para a moldagem dos corpos de prova, as misturas de matérias - primas foram umedecidas com 10% de água e conformadas sob pressão de 200 kgf/cm² em prensa hidráulica (NANNETTI - Mod. Mignon SSEA), resultando em corpos de prova retangulares com as dimensões de 8,0 × 3,0 × 0,5 cm. Após conformados, os corpos de prova

foram secos em estufa a 110 °C e posteriormente queimados nas temperaturas de 1150, 1200 e 1250 °C, num ciclo de queima de 3 h.

A caracterização cerâmica foi efetuada conforme as determinações estabelecidas por Souza Santos⁽⁸⁾. Foram executados ensaios de resistência à flexão (flexímetro NANNETTI - Mod. FM 96), absorção de água, massa específica aparente e porosidade aparente.

Para a determinação da fusibilidade dos materiais do grupo II, foi realizado o ensaio do cone de fusão. O material foi moído até resíduo menor que 1% na malha 270 e conformado manualmente em molde em formato de cone. O ensaio foi realizado em forno elétrico com resistências de carbeto de silício (JUNG), empregando-se uma taxa de aquecimento de 6 °C/min até 1280 °C e patamar de 6 min nesta temperatura. A análise final foi feita comparando-se a altura final do fundido das diversas amostras.

As análises químicas das matérias-primas foram determinadas por fluorescência de raios X, sendo as mesmas fornecidas pelas indústrias de mineração.

A determinação da distribuição do tamanho de partículas de cada matéria-prima foi realizada utilizando um granulômetro de difração a laser (CILAS 920 Mod. N.314).

A constituição mineralógica foi determinada através de difração de raios X (Shimatzu D 6000), empregando radiação de Cu K α_1 , $\lambda = 1,54060$, no intervalo de $2\theta = 5^\circ$ a $2\theta = 80^\circ$, velocidade de 4 °/min.

Para as análises térmicas diferencial e gravimétrica (DTA a TGA) foi usado um analisador térmico simultâneo (NETZSH STA 409 EP) e para as medidas de dilatação térmica o dilatômetro NETZSH 402 EP. As temperaturas de ensaios variaram para cada matéria-prima em função de suas características previamente conhecidas.

A massa específica real foi obtida através picnômetro de gás Hélio (ULTRAPYCNOMETER 1000 - QUANTACHROME INSTRUMENTS), sendo o resultado final obtido pela média de 10 análises consecutivas.

A caracterização da cor dos corpos de prova foi feita através da medida dos parâmetros do espaço L*a*b* (CIELAB) e das curvas de reflectância espectral das superfícies por meio de um espectrofotômetro UV - VIS (VARIAN MODELO CARY 100 DUPLO FEIXE COM GEOMETRIA ÓTICA 0/D). As condições de iluminação foram iluminante padrão D65 que representa a luz do dia, padrão suplementar de observador 10 °.

Para a determinação da diferença de cor, todas as amostras foram relacionadas com um padrão de branco calibrado pela RBC (Rede Brasileira de Calibração) relatório N°R - 0542, constituído de óxido de magnésio previamente conformado por prensagem, seco a 110 °C e queimado a 1350 °C por 3 h. A equação que determina esta diferença de cor é determinada pela distância Eucladiana entre os pontos no espaço e é dada pela expressão:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Sendo:

$$\Delta L^* = L_{\text{padrão}} - L_{\text{amostra}}$$

$$\Delta a^* = a_{\text{padrão}} - a_{\text{amostra}}$$

$$\Delta b^* = b_{\text{padrão}} - b_{\text{amostra}}$$

3. Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra a composição química das matérias-primas testadas. Pode-se observar o baixo teor de contaminantes cromóforos, principalmente óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de titânio (TiO_2). O teor destes óxidos deve ser os mais baixos possíveis para garantir uma cor branca à composição final após queima.

Para os fundentes, o alto teor de óxidos de sódio e potássio, bem como de cálcio e magnésio, garantem um ponto de fusão em temperaturas mais baixas. Esta característica é bastante importante para o processamento industrial, pois quanto menor a temperatura de fusão, menor o consumo energético, diminuindo os custos de fabricação (Tabela 1).

A Tabela 2 mostra de maneira resumida, as principais fases encontradas através do ensaio de difração de raios X. Por se tratar de matérias-primas naturais, em todas elas existe a presença de vários compostos contaminantes em baixas porcentagens de difícil identificação por DRX.

Na Tabela 3 encontram-se os resultados das propriedades cerâmicas dos materiais do grupo I. Pode-se verificar um alto valor para o módulo de ruptura à flexão (MRF) a 110 °C para os materiais plásticos AA e AB, confirmando a sua função de aumentar a resistência a verde da massa. Os materiais C e CP possuem valores intermediários e para o T e F os valores são bem baixos, marcando sua baixa plasticidade. A medida que a temperatura de queima é elevada, percebe-se um aumento da resistência mecânica para quase todos os materiais com exceção do C, AB e F. Para estes dois últimos podemos considerar praticamente estáveis após 1200 °C, com uma tendência à queda, provavelmente

mente devido à presença de fase vítrea.

Os ensaios de massa específica real para o grupo II, estão apresentados na Tabela 4.

Para o grês porcelanato, exige-se um valor de absorção de água quase nulo. Analisando-se os valores de absorção de água, há uma diminuição gradual com o aumento da temperatura, obtendo-se valores próximos de zero para AB e F. Os maiores valores são encontrados para T, C e CP. Para o T especificamente, trata-se de um material bastante refratário, no entanto, seu papel dentro da formulação é de auxiliar na diminuição da absorção de água do produto final através da formação de um ponto eutético. Isto só ocorre em teores adicionados entre 0 e 3%^{2,9}.

Para a maioria dos materiais testados, os valores de retração linear crescem com o aumento da temperatura até o momento da formação da fase vítrea, quando tendem a diminuir. Pode-se observar este comportamento para os materiais AB e F que possuem os menores valores também de porosidade aparente e absorção de água a 1250 °C. Para T e F percebe-se uma expansão a 110 °C. Os menores valores de retração são encontrados no T e CP, por isso, podem ser mesclados com os formadores de fase vítrea para manter uma estabilidade dimensional final. Este com-

Tabela 2. Resultado da caracterização mineralógica.

Matérias	Quartzo	Caulinita	Ilita	Albita	Talco
AA	×	×	-	-	-
AB	×	×	×	-	-
C	×	×	-	-	-
CP	×	×	-	-	-
Talco	×	-	-	-	×
Filito	×	×	×	-	×
Feldspato	×	-	-	×	-
CM	×	-	×	×	-
Alb48	×	-	-	×	-
Alb10	×	-	-	×	-

(×) = fase presente, (-) = fase inexistente

Tabela 1. Composição Química das matérias-primas testadas.

Óxidos	Matérias-primas									
	AA	AB	C	CP	T	F	FE	CM	Alb48	Alb10
SiO ₂	67,70	67,90	61,80	63,93	73,0	73,50	71,50	71,60	76,70	78,20
Al ₂ O ₃	20,10	18,90	26,51	23,42	0,90	14,80	17,00	11,15	13,80	13,10
Fe ₂ O ₃	1,45	2,35	1,18	0,94	0,61	1,27	0,74	0,33	0,25	0,13
CaO	0,08	0,11	0,09	0,04	0,09	0,03	0,37	3,73	0,81	0,43
MgO	0,50	0,85	0,12	0,35	20,9	1,51	0,12	2,79	1,28	<0,10
Na ₂ O	0,04	0,12	0,97	0,04	0,03	0,09	7,78	5,23	4,99	6,32
K ₂ O	0,73	1,98	0,17	3,49	0,04	4,76	0,55	0,92	1,09	0,97
TiO ₂	1,49	0,84	0,22	0,31	0,03	0,69	0,10	0,04	0,03	0,02
P. F*	7,74	6,83	9,61	7,45	4,16	3,26	1,87	4,06	0,93	0,72

* Perda ao fogo.

Tabela 3. Propriedades cerâmicas dos materiais do grupo I.

Características	Matérias-primas					
	AA	AB	C	CP	T	F
Massa Específica Real (g/m ³)	2,64	2,66	2,64	2,66	2,75	2,74
± desvio padrão (%)	±0,02	±0,05	±0,02	±0,06	±0,02	±0,05
Módulo de Ruptura à Flexão (Mpa) 110 °C	3,10	1,94	0,87	0,66	0,45	0,21
Módulo de Ruptura à Flexão (MPa) 1150 °C	30,24	63,09	19,59	10,00	9,15	37,19
Módulo de Ruptura à Flexão (MPa) 1200 °C	34,00	69,47	28,85	13,21	11,59	45,66
Módulo de Ruptura à Flexão (MPa) 1250 °C	35,47	69,21	25,62	15,58	16,47	45,57
Absorção de Água 1150 °C	9,50	1,40	17,15	16,4	18,12	1,78
Absorção de Água 1200 °C	7,88	0,28	14,09	14,39	17,69	0,18
Absorção de Água 1250 °C	7,40	0,08	12,74	12,96	16,07	0,04
Retração Linear (%) 110 °C	0,62	0,40	0,06	0,05	-0,83	-0,08
Retração Linear (%) 1150 °C	5,35	10,29	3,00	1,59	1,87	7,22
Retração Linear (%) 1200 °C	5,94	10,31	4,39	2,54	2,17	7,89
Retração Linear (%) 1250 °C	6,23	9,67	4,68	3,90	2,78	5,05
Porosidade Aparente (%) 1150 °C	19,86	3,39	31,21	29,47	33,60	4,12
Porosidade Aparente (%) 1200 °C	16,79	0,68	26,17	26,26	33,22	0,43
Porosidade Aparente (%) 1250 °C	15,77	0,20	24,07	24,4	30,76	0,08

Tabela 4. Propriedades dos materiais do grupo II.

Características	Matérias-primas			
	FE	CM	Alb48	Alb10
Massa Específica Real (g/m ³)	2,63	2,68	2,65	2,64
± desvio (%)	± 0,02	± 0,02	± 0,02	± 0,02

portamento pode ser comprovado pelos resultados da análise dilatométrica que estão representados na Fig. 1. Os resultados da análise térmica (DTA, TGA) foram usados como ferramenta auxiliar e seus resultados foram compatíveis com os dados encontrados na literatura.

Pode-se perceber que AA é mais refratário que AB, porém com comportamentos bem semelhantes. A retração linear de AB é maior, com uma temperatura de retração máxima menor. Para C e CP, confirma-se a característica de maior refratariedade e menor retração linear se comparado a AA e AB. Os materiais representados na figura 1 (c) podem entrar na composição compensando os problemas referentes à acentuada retração linear dos materiais argilosos. Pode-se verificar que F é bastante fundente.

O grupo II é constituído por bons fundentes na temperatura de trabalho, com comportamentos bem semelhantes devido à sua composição. Destaca-se o CM que possui baixo ponto de fusão e FE que é o mais refratário destes analisados.

Na Fig. 2 encontram-se os resultados da análise de distribuição granulométrica das amostras do grupo I, demonstrando que os materiais argilosos possuem tamanho de

partículas bem menores se comparados aos demais materiais, sendo que todos são menores que 280 µm. Todos os materiais possuem uma distribuição de tamanho de partículas bimodal.

O teste de fusibilidade foi realizado nas matérias-primas do grupo II e o resultado pode ser observado na Fig. 3. Percebe-se que de todos os materiais, o mais fundente é o CM que ficou completamente fundido a esta temperatura. Os demais materiais apresentaram comportamentos semelhantes com o Alb48 sendo o mais fundente, seguidos do FE e Alb10 que apresentou o pior comportamento. Este último teve uma deformação acentuada na base.

A cor é uma característica muito subjetiva e requer a determinação cuidadosa dos parâmetros para a medição e determinação do padrão. As tabelas V e VI mostram os valores para as coordenadas L*, a* e b* (CIELAB). Quanto maior o valor de L*, maior a brancura, os valores de a* ((-) azul, (+) amarelo) e b* ((-) verde, (+) vermelho) influenciam no valor de ΔE conforme demonstrado na equação (A), ou seja, quanto menor o valor do ΔE melhor a matéria-prima para a aplicação desejada.

Neste estudo, o comportamento com relação a cor é importante na faixa de 1150 a 1250°C, sendo irrelevante a 110°C.

O material AA escurece com o aumento da temperatura e AB ao contrário, tende a clarear se comparado aos seus valores iniciais, no entanto, os valores de ΔE nos mostram que o material AA possui uma brancura mais elevada.

Os materiais C e CP, à primeira vista, possuem comportamentos bem parecidos da evolução do cor com a temperatura. Dentre estes dois materiais, o que apresenta melhores resultados é o CP, considerando que o ΔE é menor.

O material T é bastante refratário e com uma cor de

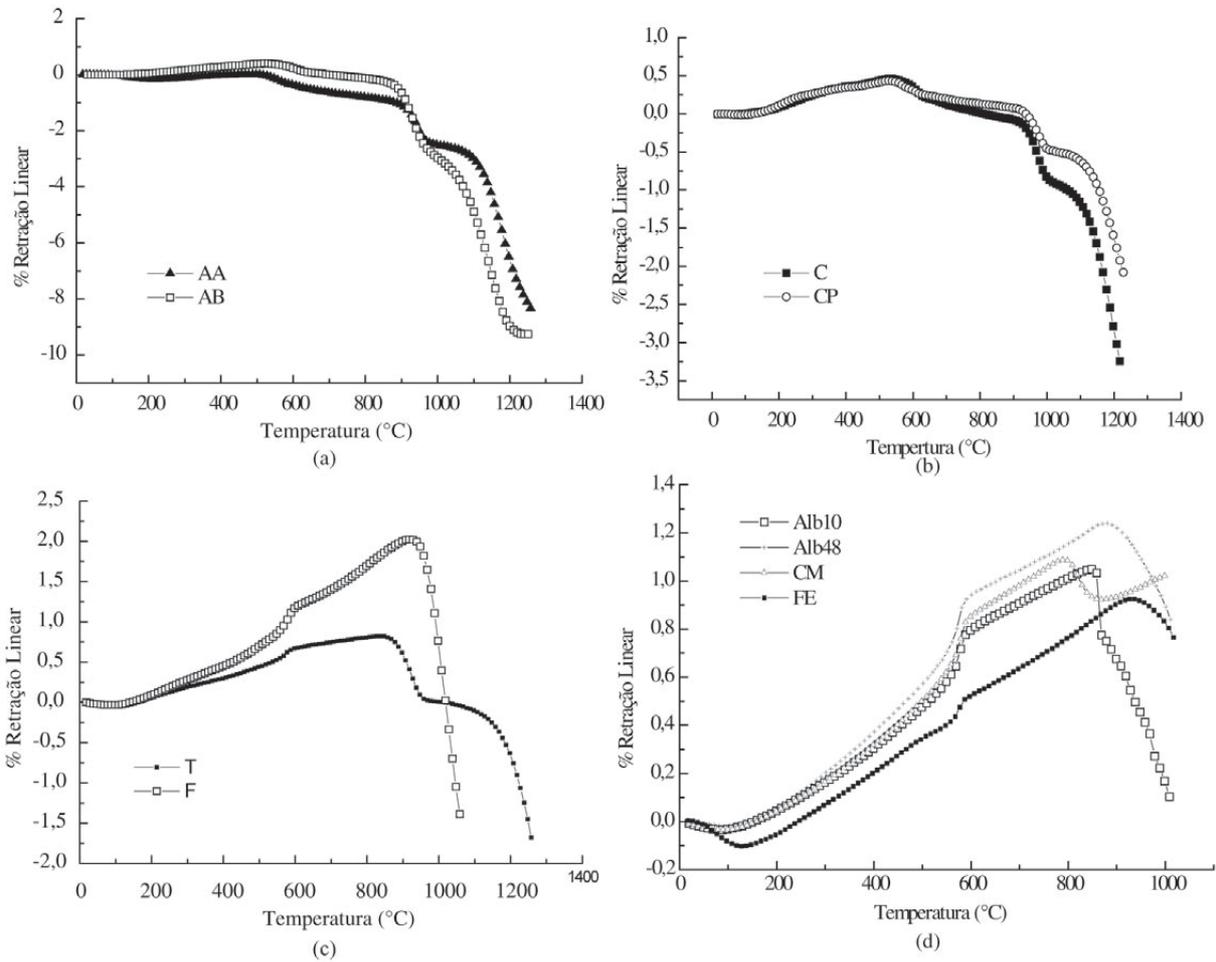


Figura 1. Medidas de dilatação térmica das matérias-primas: (a) AA e AB; (b) C e CP; (c) T e F; (d) grupo II.

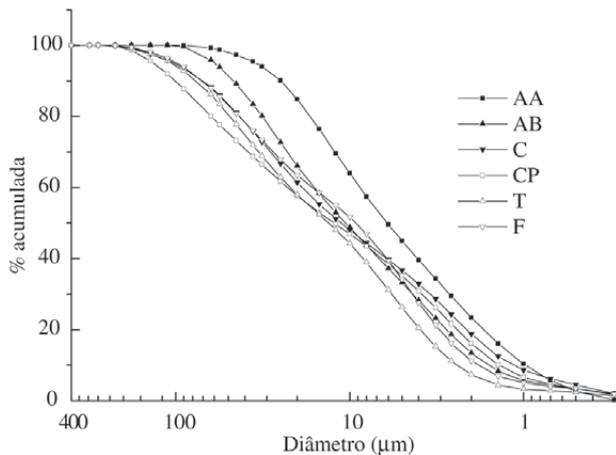


Figura 2. Distribuição do tamanho de partículas dos materiais do Grupo I.

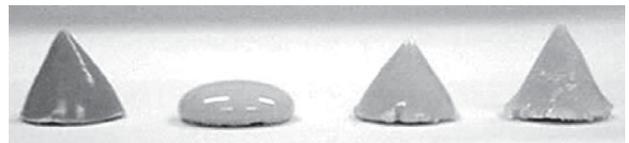


Figura 3. Fusão dos materiais do Grupo II – da esquerda para a direita: FE, CM, Alb48, Alb10.

queima bastante clara ($L > 90,0$). Este é o material mais “branco” dentre os estudados. Pode-se afirmar isto devido aos valores baixos para ΔE .

O material F é bastante fundente em comparação com os demais materiais e é bastante importante como matéria-prima devido à possibilidade de diminuir a temperatura de trabalho da massa durante o processo de queima. No entanto, pode ser um fator limitante quanto a cor. Dentre os materiais deste grupo é o mais escuro com valores elevados do ΔE .

No grupo II os valores são referentes a 110°C e 1150°C, nas demais temperaturas não foi possível a medida em função da grande deformação dos corpos-de-prova, impossibilitando uma leitura confiável. Pode-se observar que todos os materiais a 110°C possuem uma brancura elevada retratada pelos altos valores de L*. Com o aumento da temperatura estes valores diminuem acentuadamente provocando um escurecimento do material. Dentre os materiais, os que apresentaram os melhores resultados quanto a cor, em ordem de importância foram: CM, Alb10, Alb48 e FE. É importante observar que o FE é o que possui o pior resultado e sua cor com forte caráter amarelo (a*) e vermelho (b*) pode ser um fator negativo no uso em cerâmica branca.

4. Conclusões

Com os dados apresentados pode-se concluir que os materiais estudados são apropriados para o uso na obtenção de grês porcelanato branco, no entanto, com restrições. Deve-se adequar uma formulação que consiga diminuir a absorção de água com a utilização de fundentes adequados conciliando os materiais de cor de queima mais clara. Preferencialmente, deve-se utilizar os fundentes CM, Alb48 que apresentam menores temperaturas de fusão, bem como AB e C que, apesar de não serem os mais claros, ainda assim apresentam valores aceitáveis. O material T deve ser usado aproveitando suas propriedades relacionadas a retração e formação de eutético. O material F deve ser usado com certa restrição uma vez que, comparado aos demais, apresentou a coloração mais escura após a queima.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Paraná Tecnologia, à Fundação Araucária, à CAPES e as empresas ROCCA – INCEPA

e MARC Mineração pelo apoio na execução do trabalho.

6. Referências Bibliográficas

1. Menegazzo, A.P.M.; Lemos, F.L.N.; Pascoal, J.O.A.; Gouvea, D.; Carvalho, J.C.; Nobrega, R.S.N. Grês Porcelanato. Parte I: uma abordagem mercadológica, *Cerâmica Industrial*, v. 5, n. 5, p. 7-10, 2000.
2. Oliveira, A.P.N. Grês Porcelanato: aspectos mercadológicos e tecnológicos, *Cerâmica Industrial*, v. 3, n. 3, p. 34-41, 1998.
3. Borba, C.D.G.; Rodrigues Neto, J.B.; Oliveira, A.P.N.; Echude, E.C.F.; Alarcón, O.E. Estudo de Matérias-primas fundentes, *Cerâmica Industrial*, v. 1, n. 1, p. 34-39, 1996.
4. Chatterjee, A.; Chitwadgi, S.; Kulkarni, M.; Kaviraj, A.K. Efeito da razão entre feldspatos sódico e potássico no desenvolvimento de fases e microestruturas de porcelanatos queimados, *Cerâmica Industrial*, v. 6, n. 5, p. 23-26, 2001.
5. Sainz, J.G.; Ripollés, R. R. Controles de Laboratorio para Gres Porcelánico, *Cerámica Ingormación*, 254 – Julio/ Agosto.
6. Llorens, F.G. Matérias primas fundentes para la fabricación de grês porcelánico, *Cerámica Información* 254. Julio/ agosto. Pag 21-28.
7. Melchiades, F.G.; Quinteiro, E.; Boschi, A.O. A Curva de Greseificação: Parte II, *Cerâmica Industrial*, v. 2, n.1/2, p. 23-26, 1997.
8. Santos, P.S. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2ª edição, Ed. Edgar Blucher Ltda, São Paulo. Volume 1 e 2.
9. Brusa, A.; Contoli, L.; Dardi, M. Fine Porcelainized Stoneware. Gres Porcellanato: tecnologia, produzione, mercato. Ed. Grupp Editoriale Faenza 1999. Pag 16-37.