

Uso de Matérias-Primas do Rio Grande do Norte na Preparação de Massa Cerâmica para Grês Porcelanato

**Bruno Carlos Alves Pinheiro^{a*}, Ângelus Giuseppe Pereira da Silva^a,
José Nilson França de Holanda^a**

^aLaboratório de Materiais Avançados, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF,
Av. Alberto Lamego 2000, 28013-602 Campos dos Goytacazes - RJ, Brasil

*e-mail: brunoc@uenf.br

Resumo: No presente trabalho são apresentados os resultados de um estudo sobre a formulação de massa para revestimento cerâmico tipo grês porcelanato (BIIa) com matérias-primas provenientes do estado do Rio Grande do Norte, na região Nordeste do Brasil. As matérias-primas usadas foram caulim, albíta e quartzo. A massa cerâmica preparada e caracterizada quanto à composição química e difração de raio X foi conformada por prensagem uniaxial e queimada em diferentes temperaturas usando um ciclo de queima rápido (1 hora). As propriedades tecnológicas dos corpos cerâmicos, além da evolução microestrutural e de fases foram avaliadas. Os resultados mostraram que a massa cerâmica preparada com matérias-primas do Rio Grande do Norte tem potencial para ser empregada na fabricação de piso cerâmico vitrificado tipo grês porcelanato de alta qualidade.

Palavras-chave: *matérias-primas, rio grande do norte, grês porcelanato.*

1. Introdução

Revestimentos cerâmicos do tipo grês porcelanato são produtos de baixa porosidade usados em ambientes internos e externos, caracterizados por excelentes propriedades físico-mecânicas e resistências química, à abrasão superficial e ao congelamento^{1,2}. O grês porcelanato pode ser definido como um revestimento cerâmico impermeável e homogêneo, esmaltado ou não, branco ou colorido³. De acordo com a norma NBR 13818⁴, o grês porcelanato (classe BIIa) deve apresentar um valor de absorção de água (porosidade aberta) < 0,5%. Este tipo de revestimento cerâmico foi introduzido no mercado pela indústria de revestimento cerâmico Italiana. Nos últimos anos esta tipologia de revestimento cerâmico tem se destacado em nível nacional e mundial, com considerável crescimento na produção.

As formulações de grês porcelanato são constituídas comumente de misturas de caulim, argila bola, feldspatos alcalinos, areias feldspáticas e quartzo⁵⁻⁷. Além destas matérias-primas, é possível a introdução na formulação de materiais como dolomita, talco, wolastonita e pigmentos, que aumentam a fusibilidade da massa e conferem cor. O grês porcelanato é produzido via à rota da tecnologia dos pós^{6,7}: preparação das matérias-primas, prensagem uniaxial, secagem rápida e processo de sinterização usando ciclos de queima rápido (< 60 min frio a frio) em temperaturas máximas entre 1180 e 1240 °C. Em geral as fases típicas comumente presentes no grês porcelanato são²: fase vítrea amorfa (55 - 65%), mulita (12 - 16%) e quartzo (20 - 25%), além de minerais acessórios.

A região Nordeste é rica em depósitos de matérias-primas cerâmicas tais como caulim, feldspatos alcalinos, quartzo, mica, entre outras⁸. Nesta região existem diversas fábricas que produzem revestimentos cerâmicos para piso e parede, mas somente uma fábrica produz grês porcelanato. As razões para isto são a falta de maior conhecimento sobre as características das matérias-primas cerâmicas, temperatura de queima e ciência do processamento cerâmico. Embora existam estudos sobre as matérias-primas cerâmicas da região

Nordeste^{9,10}, existe uma lacuna na literatura sobre o processamento dessas matérias-primas cerâmicas para fabricação de grês porcelanato, que satisfaça as especificações exigidas em norma técnica.

No presente trabalho foi preparada uma massa cerâmica para grês porcelanato usando matérias-primas provenientes do estado do Rio Grande do Norte. O comportamento de densificação desta massa foi investigado. Ênfase foi dada às características da formulação, os efeitos delas sobre as propriedades tecnológicas do produto final e a evolução da microestrutura das peças durante o processo de queima.

2. Materiais e Métodos

2.1. Matérias-primas

Neste trabalho uma massa cerâmica para grês porcelanato foi formulada¹¹ utilizando matérias-primas provenientes do estado do Rio Grande do Norte. A massa cerâmica é constituída de 40% em peso de caulim, 47,5% em peso de albíta e 12,5% de quartzo. O caulim, quartzo e feldspato sódico (albíta) foram fornecidos pela Empresa Arnil Mineração do Nordeste LTDA, localizada no município de Parelhas - RN. As composições químicas das matérias-primas são dadas na Tabela 1.

2.2. Métodos

As matérias-primas foram inicialmente secas em estufa a 110 °C por 24 horas, e passadas em peneira 200 mesh (75 µm ABNT). Em seguida, foi feita a dosagem da massa cerâmica por pesagem. A massa cerâmica foi então submetida a um processo de mistura e homogeneização, que consistiu na mistura a seco em misturador cilíndrico durante 1 hora. Em seguida, foi adicionado 7% em peso de umidade, e a massa cerâmica foi então granulada passando-se em peneira 40 mesh (420 µm ABNT) e armazenada em sacos plásticos

Tabela 1. Composição química das matérias-primas (% mássico).

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P.F.*
Caulim	49,12	33,78	0,22	0,01	0,30	0,06	1,97	0,52	14,02
Albita	69,55	18,82	0,14	0,017	0,17	0,09	1,47	9,63	0,32
Quartzo	98,98	0,41	0,01	0,019	0,01	0,01	0,18	0,13	0,26

*PF = perda ao fogo.

e colocada em um dessecador por 24 horas para homogeneização da umidade.

Análise por difração de raio X da massa cerâmica foi realizada usando um difratômetro Seifert, modelo URD 65, com radiação de cobalto na faixa angular $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

Corpos cerâmicos retangulares (115,0 × 25,4 × 7,5 mm) foram obtidos por meio de prensagem uniaxial sob 50 MPa. Após compactação, os corpos cerâmicos verdes foram secos em estufa a 110 °C por 24 horas. O processo de queima foi realizado em forno de queima rápida, com temperaturas máximas de patamar entre 1160 a 1240 °C, em intervalos de 20 °C, e ciclo de queima de aproximadamente 1 hora. Os corpos cerâmicos foram mantidos na temperatura máxima por 6 minutos. Os corpos cerâmicos queimados foram avaliados por meio das seguintes propriedades físico-mecânicas: retração linear, absorção de água, massa específica aparente e tensão de ruptura à flexão (ensaio de carregamento em três pontos).

A microestrutura da superfície de fratura das amostras queimadas foi analisada via imagens de elétrons secundários em microscópio eletrônico de varredura Zeiss, modelo DSM 962, com voltagem de aceleração de 15 kV. A análise de fases dos corpos cerâmicos queimados em diferentes temperaturas foi realizada por difração de raio X.

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios X da massa cerâmica estudada. As fases cristalinas identificadas foram: caulinita (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O), quartzo (SiO₂) e albita (Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂). Este resultado está em acordo com os dados de composição química das matérias-primas individuais utilizadas (Tabela 1).

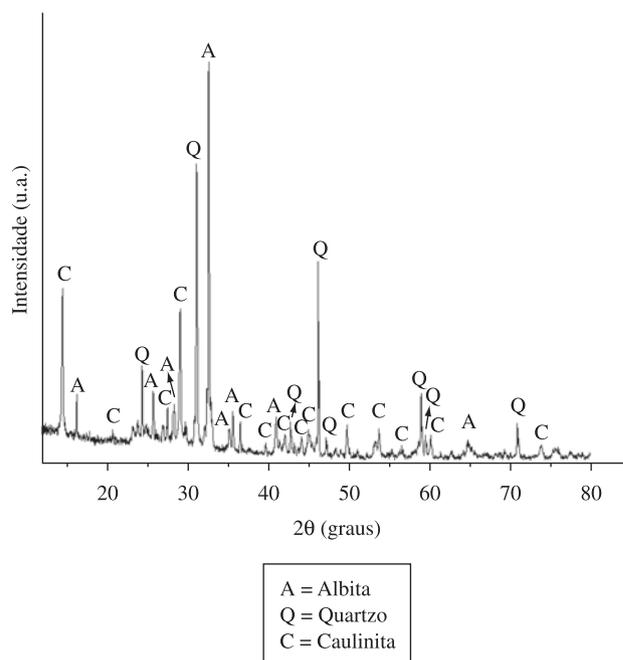
A Tabela 2 apresenta a composição química da massa cerâmica formulada¹¹. Verifica-se que a massa cerâmica é constituída essencialmente por SiO₂, Al₂O₃ e Na₂O, correspondendo à cerca de 92,35%. A relação SiO₂/Al₂O₃ da massa cerâmica estudada é da ordem de 2,89. O teor de SiO₂ está associado à estrutura cristalina do argilomineral caulinita, ao feldspato sódico e principalmente à introdução de quartzo na composição da massa cerâmica. O teor de Al₂O₃ está associado à estrutura cristalina do argilomineral e à estrutura cristalina do feldspato sódico. Isto está de acordo com os resultados de difração de raio X (Figura 1). O alto teor de Na₂O está relacionado principalmente à presença de albita. A presença de Na₂O na massa cerâmica é de fundamental importância, pois garante a formação de abundante fase líquida durante o processo de queima. Esta fase líquida formada além de preencher os poros, aproxima as partículas sólidas, levando a estrutura para uma configuração mais densa e conseqüentemente mais resistente. O teor de perda ao fogo (5,97%) está relacionado à perda de água na forma de vapor devido principalmente à presença da caulinita, típica de massa cerâmica para grês porcelanato.

A formulação estudada foi representada em termos dos teores dos óxidos principais SiO₂, Al₂O₃ e Na₂O no diagrama de fase ternário SiO₂-Al₂O₃-Na₂O¹², conforme mostrado na Figura 2. O ponto correspondente à formulação situa-se

Tabela 2. Composição química da massa cerâmica estudada (% mássico).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	PF*
65,05	22,50	0,15	0,01	0,20	0,07	1,51	4,80	5,79

*PF = perda ao fogo.

**Figura 1.** Difratograma de raios X da massa cerâmica estudada.

dentro do triângulo de compactabilidade quartzo-albita-mulita (SiO₂ - Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂ - 3Al₂O₃·2SiO₂).

Os corpos cerâmicos secos em 110 °C apresentaram valor de massa específica aparente da ordem de 1,89 g.cm⁻³, o qual está dentro dos limites para produção industrial de grês porcelanato. Na etapa de secagem foi também obtido um baixo valor de retração linear da ordem de 0,03%. Este valor satisfaz os limites de retração linear de secagem recomendados de até 0,3%,¹³ que contribui para evitar trincas, fissuras e empenamentos nos corpos cerâmicos.

Os resultados de difração de raio X dos corpos cerâmicos queimados entre 1160 e 1240 °C são apresentados na Figura 3. Em 1160 °C as fases cristalinas presentes são quartzo, mulita e albita. Uma fase amorfa evidenciada pela elevação na linha de fundo do espectro de difração de raio X indica a formação de uma quantidade substancial de líquido viscoso. O líquido resfriou e formou a fase vítrea. A presença de cristais de albita que não têm sido transformados até a temperatura de 1180 °C deve-se ao ciclo de queima rápido utilizado de cerca de 1 hora. A partir de 1200 °C são observados somente quartzo, mulita e fase vítrea. O quartzo está presente em todas as temperaturas de queima. No entanto, ocorre uma ligeira redução da intensidade dos picos de quartzo para temperaturas de queima mais altas devido

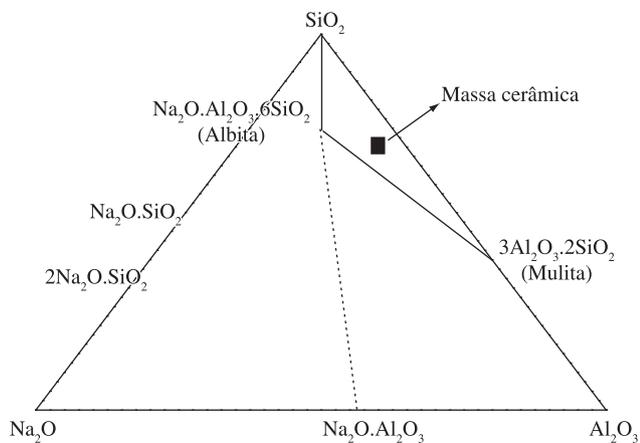


Figura 2. Massa cerâmica localizada no diagrama de fase $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$.

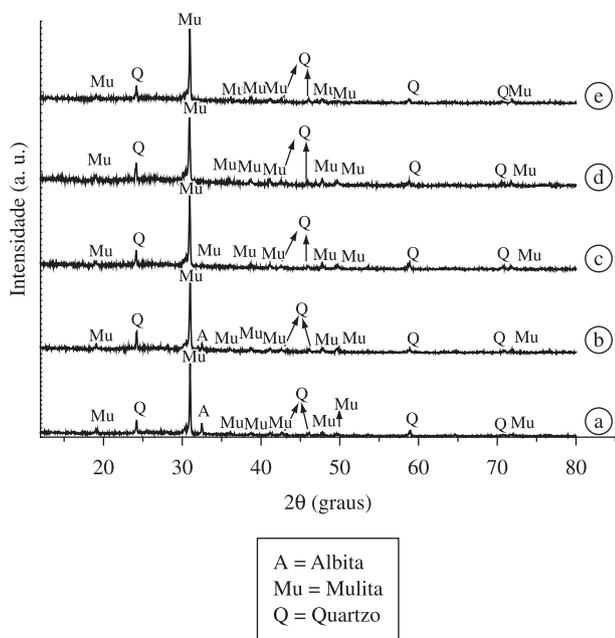


Figura 3. Difratogramas de raio X para a massa cerâmica queimada em diferentes temperaturas.

sua dissolução parcial. De acordo com os resultados de difração de raio X a seqüência preferencial das reações que ocorreram durante o processo de sinterização da massa cerâmica estudada pode ser dada por: caulinita – metacaulinita – mulita. A metacaulinita amorfa é formada a partir da caulinita, devido à remoção de grupos hidroxilas da rede cristalina da caulinita por volta de $450\text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁴. Sílica amorfa começa a desenvolver-se logo após o final da reação de desidroxilação da caulinita. Em seguida, por volta de $980\text{ }^\circ\text{C}$, ocorre a quebra da estrutura do silicato para formação de mulita primária a partir da metacaulinita. Nessa transformação de fase ocorre também a liberação de sílica amorfa, que é particularmente reativa. A sílica amorfa reage com a albita em aproximadamente $1050\text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁵ promovendo o início de formação de fase líquida. A sílica proveniente do quartzo livre só será atacada em temperaturas mais altas.

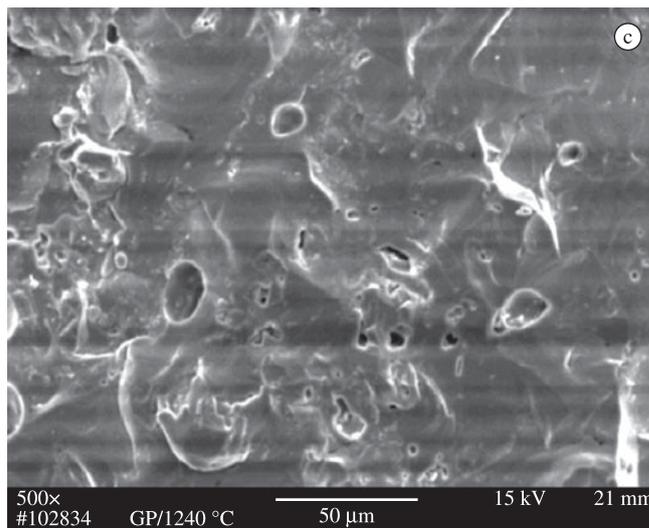
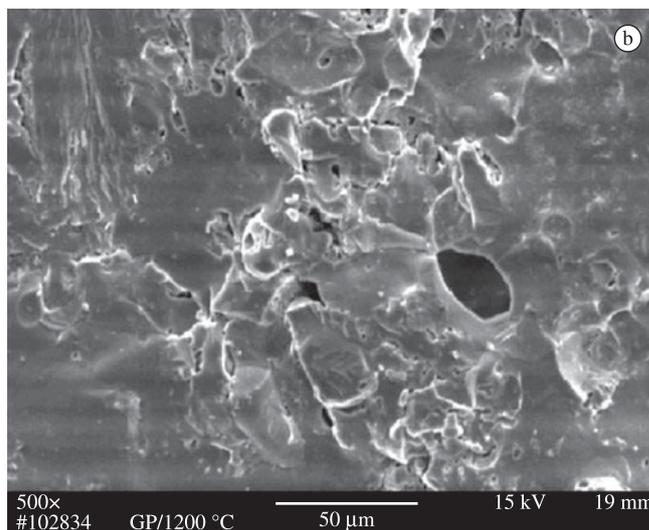
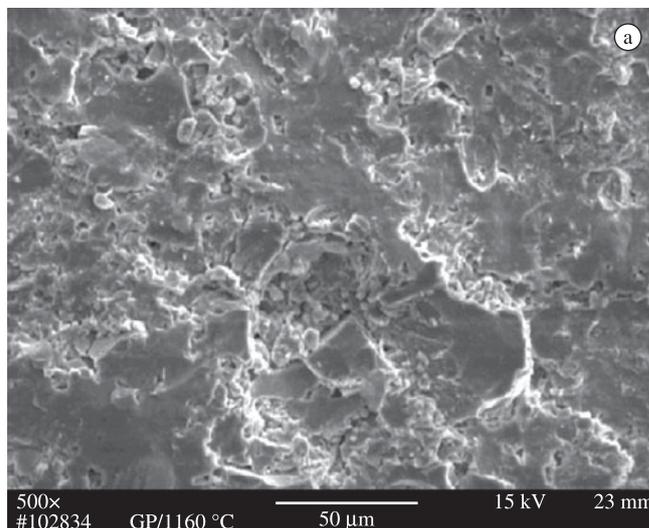


Figura 4. Micrografias obtidas por MEV dos corpos cerâmicos queimados: a) $1160\text{ }^\circ\text{C}$; b) $1200\text{ }^\circ\text{C}$; e c) $1240\text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 4 mostra a microestrutura característica da superfície de fratura após ensaio de flexão dos corpos cerâmicos queimados em diferentes temperaturas. Em $1160\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 4a), nota-se claramente uma grande quantidade de porosidade aberta, caracterizando uma

textura altamente grosseira, heterogênea e porosa. Nesta temperatura, a quantidade de fase líquida formada durante queima ainda não é suficiente para cobrir toda a superfície da amostra. Pode-se observar que a fase líquida ainda não está completamente distribuída pela estrutura. Em 1200 °C (Figura 4b), pode-se notar que a estrutura caminha para uma configuração de maior densificação quando a temperatura de queima é aumentada. A porosidade aberta vai sendo eliminada e a superfície de fratura vai mudando de aspecto, tornando-se mais densa e menos rugosa. Nesta faixa de temperatura, ocorre maior formação de fase líquida, a qual se distribui melhor pela estrutura promovendo maior redução do volume de poros, maior retração por parte da estrutura, resultando assim, em uma estrutura mais densa e mais resistente. Verifica-se também a presença de porosidade residual fechada gerada pelo componente fundente da massa cerâmica. Em 1240 °C (Figura 4c), nota-se claramente que a estrutura está definitivamente bem densificada. Esta microestrutura densa é responsável pelas propriedades físico-mecânicas do grês porcelanato. Grande redução da porosidade aberta (absorção de água = 0%) ocorreu nesta temperatura. Além disso, nesta temperatura a porosidade do corpo cerâmico é constituída essencialmente pela porosidade fechada, representada pelos poros arredondados grossos.

A densificação da massa cerâmica foi monitorada através do diagrama de gresificação, mostrado na Figura 5, que corresponde à variação simultânea da retração linear e absorção de água com a temperatura de queima. Nota-se que à medida que se aumenta a temperatura de queima ocorre aumento da retração linear com concomitante diminuição da absorção de água (porosidade aberta ou interconectada). Este comportamento está fundamentalmente relacionado ao processo de sinterização, que é governado por diferentes mecanismos de sinterização. De acordo com a literatura¹⁶, os mecanismos de sinterização ativos na sinterização de massas cerâmicas para grês porcelanato são difusão superficial, fluxo viscoso e crescimento de poros, dependendo da temperatura de queima. Além disso, a fusão da albina origina um líquido viscoso que preenche os poros abertos promovendo a redução gradativa do volume de poros do corpo cerâmico, levando a vitrificação¹⁵. Este resultado é corroborado pela variação da massa específica aparente com a temperatura de queima (Figura 6). Os corpos cerâmicos atingem valor máximo de massa específica aparente de 2,33 g.cm⁻³ após queima em 1240 °C, o qual está dentro da faixa de massa específica aparente para fabricação de grês porcelanato².

A Figura 7 apresenta os resultados de tensão de ruptura à flexão dos corpos cerâmicos. Pode-se observar que a tensão de ruptura à flexão aumenta com o aumento da temperatura de queima (36,22 – 47,68 MPa). Este comportamento também está relacionado com o aumento de fase líquida em função da temperatura de queima. A fase líquida formada contorna as partículas mais refratárias, preenche os poros abertos promovendo a redução gradativa do volume de poros e elimina os pontos de interconexão existentes na porosidade, promovendo a densificação dos corpos cerâmicos. Além disso, esta fase líquida ao aderir e aproximar as partículas sólidas por meio de forças de tensão superficial faz com que estas possam rotacionar, permitindo seu deslizamento e rearranjo para uma configuração mais densa, e ao solidificar, tem-se uma fase que cimenta as partículas sólidas, tendo assim, uma estrutura mais resistente.

Verifica-se que a massa cerâmica formulada a partir de matérias-primas da região Nordeste do Brasil atingiu as especificações de grês porcelanato (Grupo BIa – Norma NBR 13818) somente na faixa de temperatura de queima entre 1216,4 e 1240 °C, em termos de absorção de água (< 0,5%) e tensão de ruptura a flexão (≥ 35 MPa).

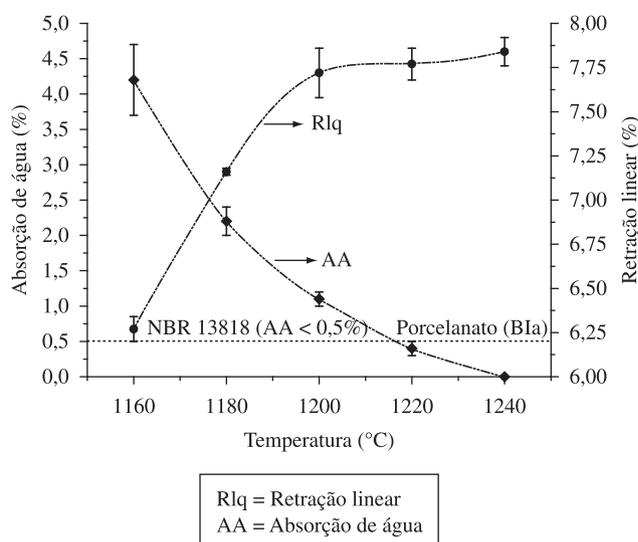


Figura 5. Diagrama de gresificação da massa cerâmica estudada.

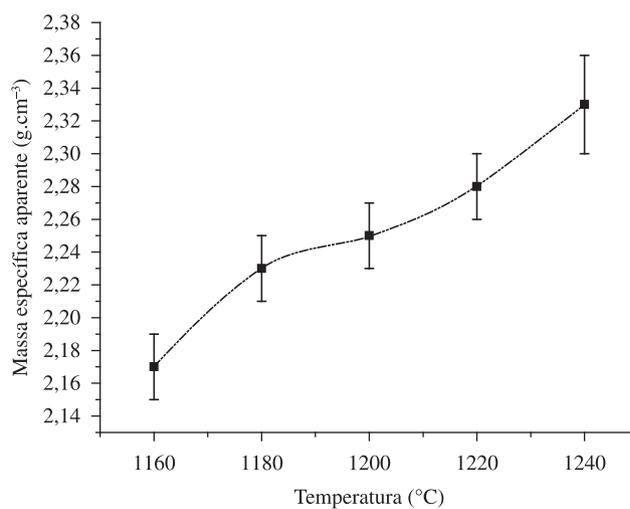


Figura 6. Massa específica aparente em função da temperatura de queima.

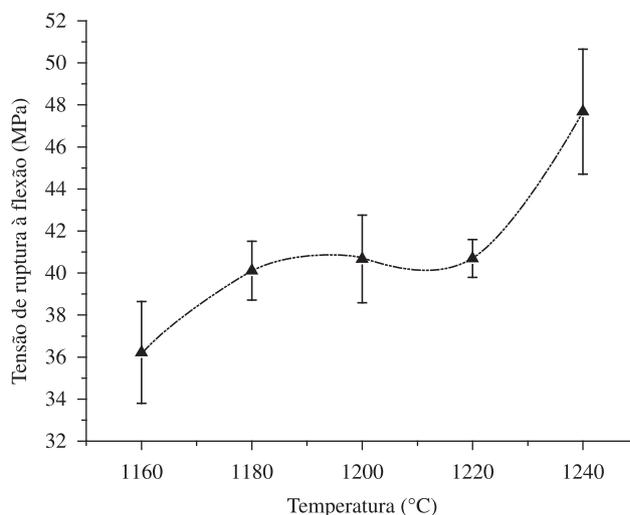


Figura 7. Tensão de ruptura a flexão em função da temperatura de queima.

Além disso, os corpos cerâmicos nesta faixa de temperatura apresentaram valores de retração linear (7,77 – 7,84%) durante queima dentro dos limites para fabricação industrial¹³. A estabilidade dimensional e a geometria correta dos corpos cerâmicos são requisitos que necessariamente deve cumprir o grês porcelanato.

4. Conclusões

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- As matérias-primas da região Nordeste utilizadas possuem um grande potencial para serem usadas na fabricação de grês porcelanato (classe BIa – NBR 13818).
- A temperatura de queima influenciou fortemente as propriedades físico-mecânicas e densificação da massa cerâmica estudada.
- A microestrutura densa (2,17 – 2,33 g.cm⁻³) dos corpos cerâmicos queimados é caracterizada pela baixa porosidade interconectada devido à alta quantidade de fase líquida formada, principalmente acima de 1200 °C. A microestrutura é composta de cristais de quartzo remanescentes e de mulita formada durante queima dispersados numa matriz vítrea amorfa.
- A massa cerâmica começa a atingir as especificações para grês porcelanato em termos de absorção de água e tensão de ruptura a flexão, para temperaturas de queima acima de 1216 °C, com absorção de água atingindo 0% em 1240 °C. Além disso, a massa cerâmica apresenta boa estabilidade dimensional nesta faixa de temperatura de queima.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FAPERJ pelo apoio financeiro.

Referências

1. MANFREDINI, T.; PELLACANI, G. C.; ROMAGNOLI, M. Porcelainized stoneware tile. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 74, n. 5, p. 76-79, 1995.
2. DONDI, M. et al. The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructural and mechanical properties. *Interceram*, v. 48, n. 2, p. 75-83, 1999.
3. SÁNCHEZ, E. Considerações técnicas sobre produtos de revestimento porcelânico e seus processos de manufatura: parte 1. *Cerâmica Industrial*, v. 8, n. 2, p. 7-16, 2003.
4. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 13818**. Placas cerâmicas para revestimento: especificação e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 1997. 78 p.
5. LLORENS, F. G. Matérias-primas fundentes para fabricação de grês porcelanato. *Cerâmica e Informação*, v. 9, p. 51-55, 2000.
6. BARBA, A. et al. **Matérias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. 2 ed. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica, 2002. 292 p.
7. INSTITUTO DE TECNOLOGÍA CERÁMICA - ITC. **Curso de fabricación de baldosas cerámicas por monococión**. Rio Claro, 2003.
8. LUZ, A. B. et al. **Pegmatitos do nordeste: diagnóstico sobre o aproveitamento racional e integrado**. Rio de Janeiro: CETEM, 2003. (Série Rochas e Minerais Industriais)
9. MENEZES, R. R. et al. Uso de rejeito de granitos como matérias-primas cerâmicas. *Cerâmica*, v. 48, n. 306, p. 92-101, 2002.
10. MELO, M. A. F. et al. Cor e propriedades mecânicas de algumas argilas do Rio Grande do Norte para uso em cerâmica branca. *Cerâmica*, v. 48, n. 308, p. 183-186, 2002.
11. MORELLI, M. R. **Curso de formulação de materiais cerâmicos e suas aplicações**. São Carlos: UFSCar, 2000.
12. OSBURN, E. F. **Phase equilibrium diagrams of oxide systems**. New York: American Ceramic Society, 1960.
13. DONDI, M. Caracterização tecnológica de materiais argilosos: métodos experimentais e interpretação de dados. *Cerâmica Industrial*, v. 11, n. 3, p. 39, 2006.
14. SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1992. 408 p. (v. 1)
15. REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.
16. DONDI, M. et al. Sintering mechanism of porcelain stoneware tiles. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE SCIENCE, TECHNOLOGY & APPLICATIONS OF SINTERING, 2003, Pennsylvania. **Proceedings...**