

Uso de Carbonato de Sódio como Ligante em Composições de Placas Cerâmicas

F. Quereda^a, E. Sánchez^a, J. García-Ten^a, A. Gozalbo^a,
V. Beltrán^b, J. Sánchez^c, J. Sales^c

^aInstituto de Tecnología Cerámica – ITC, Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas – AICE, Universitat Jaume I, Castellón, Espanha

^bVillagrasa S.A., Castellón, Espanha

^cTaulell S.A., Castellón, Espanha

Resumo: Neste estudo inicialmente é analisada a influência do teor de carbonato de sódio sobre o comportamento da composição cerâmica durante as distintas etapas do processo de fabricação (preparação da suspensão, prensagem, e queima), bem como sobre a resistência mecânica das placas cruas. Comprovou-se que o carbonato de sódio pode ser empregado como ligante em composições de placas cerâmicas, pois pequenos percentuais produzem aumentos consideráveis da resistência mecânica das peças a seco. Mesmo assim, foi determinado que para cada composição há um conteúdo ótimo de adição, no qual o aumento de resistência mecânica é elevado (até 70%) sem afetar de forma apreciável o comportamento reológico da suspensão a ser atomizada. Estes resultados foram patenteados (solicitação de patente nº P200930148, atualmente em tramitação). Uma vez comprovado o efeito ligante do carbonato de sódio, tratou-se de estabelecer seu mecanismo de atuação. Para isto foram obtidas gotas de misturas de uma composição cerâmica padrão e quantidades crescentes de carbonato de sódio. As gotas foram secas de forma rápida e os grânulos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura. Desta forma comprovou-se que o mecanismo mais provável de atuação do carbonato de sódio é o de formação de pontes sólidas por cristalização.

Palavras-chave: revestimentos cerâmicos, aditivos, carbonato de sódio, cristalização, resistência mecânica.

1. Introdução

Nos últimos anos, o formato das placas cerâmicas tem experimentado uma grande evolução, alcançando tamanhos superiores a 60 × 120 cm e espessuras cada vez menores. Além disto, a introdução de novas técnicas decorativas, como a coloração a seco dos grânulos do pó atomizado, traduziu-se em uma perda importante (de até 30%) da resistência mecânica a seco dos suportes fabricados com esta tecnologia^{1,2}. Como consequência, as empresas fabricantes de placas cerâmicas começaram a detectar um aumento no percentual de rupturas durante as etapas anteriores à queima, o que diminui a produtividade e aumenta os custos de fabricação. Por este motivo, existe um interesse cada vez maior na busca de materiais que aumentem a resistência mecânica das peças cerâmicas cruas.

Os materiais argilosos são o sistema ligante por excelência das composições de suportes cerâmicos³. Por isto, ante a necessidade de incrementar a resistência mecânica dos mesmos, a opção mais direta seria aumentar a proporção destas matérias-primas na fórmula. No entanto, esta mudança na fórmula pressupõe modificações no comportamento da composição nas várias etapas do processo, assim como nas propriedades da placa. Esta é a razão do aumento do uso de aditivos, tanto orgânicos (como por exemplo os polímeros acrílicos) como inorgânicos (tais como os compostos derivados do boro). No que diz respeito aos polímeros acrílicos, estes atuam como dispersantes da suspensão⁴ e no aumento da resistência mecânica das placas antes da queima. Um dos inconvenientes dos ligantes orgânicos é que podem aumentar a tendência à formação do “coração negro” das placas. Por outro lado, no que diz respeito aos ligantes inorgânicos, o principal inconveniente que as vezes alteram o comportamento reológico da suspensão.

Como consequência do exposto, para a fabricação de placas cerâmicas são mais interessantes os ligantes de tipo inorgânico,

sempre e quando não piorem o comportamento reológico da suspensão. Um dos principais mecanismos de união destes ligantes é mediante a formação de pontes sólidas entre as partículas⁵. As pontes sólidas podem formar-se ou a partir de reações químicas, ou por cristalização, ou por solidificação, e são um dos mecanismos de união mais intensos que existem⁶.

O processo majoritariamente empregado para a fabricação dos suportes de placas cerâmicas na Espanha consiste na moagem via úmida e secagem por atomização da suspensão obtida após a moagem. Finalmente, com o pó obtido por atomização (com teores de umidade compreendidos entre 5,5 e 6,5%, em base seca), são obtidos os suportes por prensagem unidirecional em prensas hidráulicas. Devido às características deste processo, resulta evidente que os ligantes inorgânicos que formem pontes sólidas por cristalização podem resultar altamente efetivos. Com efeito, os processos de cristalização consistem na formação de cristais a partir de uma solução⁷ de modo que, se durante a moagem, ou por dispersão na suspensão obtida, adiciona-se um composto que apresenta uma elevada tendência à cristalização, é de se esperar que este fenômeno ocorra durante o processo de secagem por atomização.

O uso de carbonato de sódio como dispersante em composições de produtos cerâmicos é amplamente conhecido, sendo um dos exemplos clássicos da bibliografia consultada sobre cristalização⁸. A Figura 1 mostra o diagrama de fases do sistema Na₂CO₃-H₂O⁸, vendo-se claramente que apresenta uma elevada tendência à cristalização. Dependendo da temperatura, a fase cristalina que se forma é diferente, desde o composto decahidratado (Na₂CO₃·10H₂O) até o anidro.

Em ensaios prévios não publicados comprovou-se que o carbonato de sódio, em determinadas condições, manifestava um efeito ligante em composições de suportes cerâmicos, embora até a

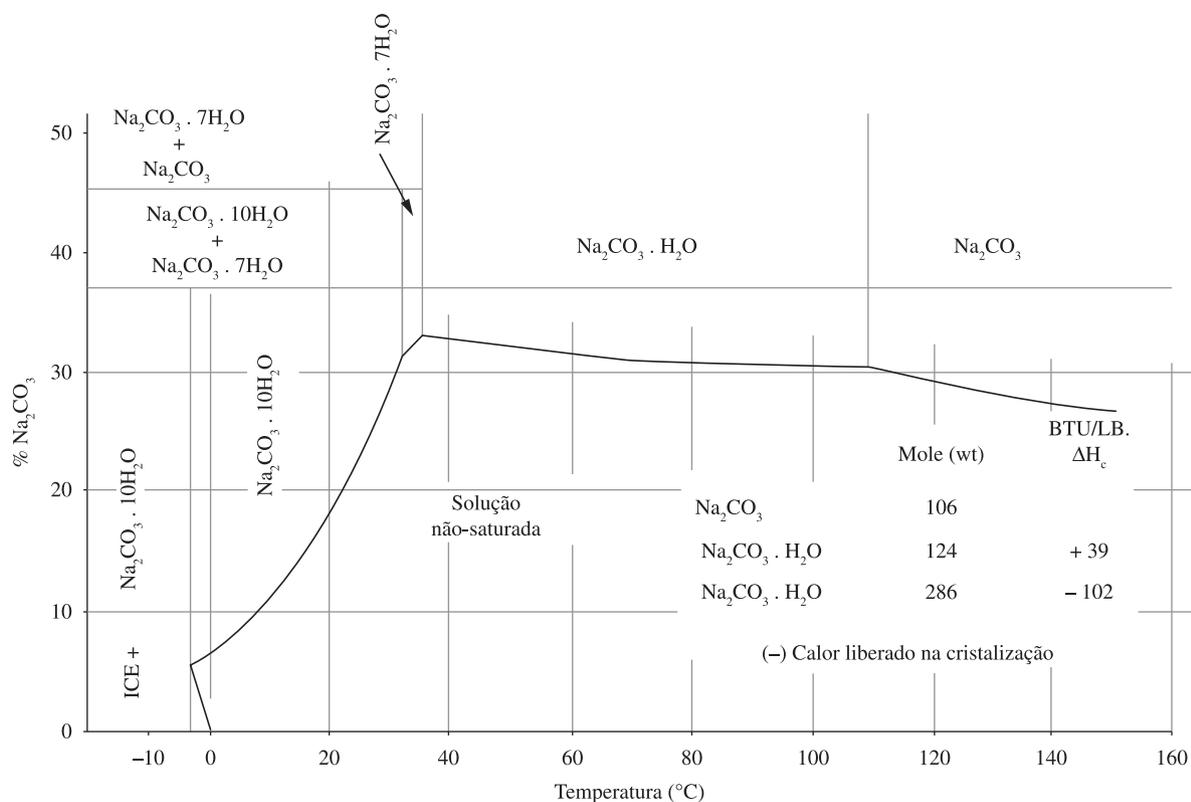


Figura 1. Diagrama de fases do sistema $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ⁸.

data não se havia estabelecido o mecanismo de atuação, nem foram encontrados estudos na bibliografia consultada que abordassem seu emprego como ligante neste tipo de composições. Por esta razão foi desenvolvido este estudo com o objetivo de comprovar o efeito ligante do carbonato de sódio em composições de azulejo de queima branca e de grés porcelânico esmaltado. Estes produtos foram escolhidos por serem os que apresentam os maiores requisitos de resistência mecânica a seco, o primeiro devido aos formatos cada vez maiores que são produzidos, e o segundo, além do mesmo motivo, pelo uso majoritário da técnica de coloração a seco, técnica que, como já indicado^{1,2}, provoca uma diminuição da resistência mecânica dos suportes.

2. Procedimento Experimental

Para a realização deste estudo foram utilizadas uma amostra de carbonato de sódio comercial (grau de pureza de 99%), uma mistura de matérias-primas empregada industrialmente na obtenção de suportes de azulejo de queima branca, e uma suspensão industrial empregada na obtenção de pó atomizado de grés porcelânico esmaltado.

Na primeira parte do estudo foram adicionadas diferentes proporções de carbonato de sódio à mistura das matérias-primas de azulejo com o objetivo de determinar o percentual ótimo de adição (percentual que melhora as propriedades mecânicas a seco sem piorar excessivamente o comportamento reológico). A caracterização das composições consistiu na determinação da curva de defloculação, para posteriormente, nas condições adequadas de viscosidade, preparar suspensões a partir das composições por moagem via úmida. As suspensões foram secas por atomização e os pós atomizados obtidos foram caracterizados por determinação de seu comportamento na prensagem e a resistência mecânica a seco de amostras conformadas com mesma densidade aparente (por flexão em três pontos de apoio). Os procedimentos experimentais empregados para determinação destas propriedades são descritos em trabalhos anteriores^{9,10}. Em seguida, foi adicionado o percentual ótimo na suspensão industrial de

grés porcelânico esmaltado. Tanto a suspensão inicial como a obtida pela adição de carbonato de sódio foram caracterizadas pelos ensaios indicados para as composições de azulejo.

Na segunda parte do estudo foi realizada uma prova industrial com a composição de azulejo. O teste consistiu na moagem em moinho descontínuo da composição de azulejo adicionando-se 0,3% de carbonato de sódio, além de um ligante de natureza orgânica. As suspensões obtidas foram secas por atomização, e com os pós atomizados obtidos foram produzidas placas de azulejo determinando-se, em escala de laboratório, seu comportamento na prensagem, sua resistência mecânica a seco, e a tendência de formação de coração negro. Este último ensaio foi realizado pela conformação de amostras a uma densidade aparente a seco muito superior à utilizada industrialmente e queima das mesmas em um ciclo acelerado que impede a total oxidação da matéria orgânica¹⁰.

Finalmente, na terceira parte do estudo foram realizados diversos experimentos com o objetivo de estabelecer o mecanismo de atuação do carbonato de sódio. Estes experimentos consistiram na determinação das fases cristalinas que são obtidas pela cristalização de dissoluções saturadas de carbonato de sódio em água a diferentes temperaturas, bem como na observação em microscópio eletrônico de varredura dos diferentes materiais, desde agregados cristalinos de carbonato de sódio até grânulos obtidos com a composição de grés porcelânico e diferentes proporções de carbonato de sódio.

3. Resultados e Discussão

3.1. Determinação do percentual ótimo de adição à composição de azulejo

3.1.1. Comportamento reológico

Na Figura 2 são apresentadas as curvas de defloculação (variação da viscosidade com o percentual de defloculante adicionado) da composição de azulejo com diferentes proporções de carbonato de

sódio. O objetivo do ensaio foi determinar o conteúdo em sólidos que permite alcançar uma viscosidade no mínimo da curva compreendida entre 300-700 cP (intervalo de viscosidades típico de suspensões industriais das composições de queima branca).

Na Tabela 1 são detalhados os valores do conteúdo em sólidos obtido em cada composição, e o teor de defloculante com o qual se obtém o mínimo de viscosidade. Os resultados permitem estabelecer que a adição de carbonato de sódio até um percentual de 0,3% não modifica muito a viscosidade mínima, reduzindo ligeiramente o consumo de defloculante em relação à composição sem carbonato. Não se observa envelhecimento da suspensão neste intervalo de adições segundo os dados de tixotropia. Para teores superiores a 0,3% o comportamento reológico piora, reduzindo-se o conteúdo em sólidos com o qual são obtidos os valores de viscosidade requeridos.

Este comportamento deve-se a que, como foi indicado anteriormente, o carbonato de sódio é um dos defloculantes tradicionalmente utilizados em composições cerâmicas. De fato, este eletrólito atua modificando a carga superficial das partículas de argila pela introdução de cátions Na^+ . Além disso, precipita os íons Ca^{2+} existentes na suspensão em forma de CaCO_3 , o que facilita sua substituição por íons Na^+ na superfície da partícula. A piora do comportamento reológico que se produz para adições

superiores a 0,15%, e de forma mais acentuada a partir de 0,3% (sobrefloculação), deve-se a que seu mecanismo de atuação é exclusivamente eletrostático e não estérico, produzindo-se uma diminuição do valor absoluto do potencial zeta uma vez que se ultrapassa o percentual ótimo de adição^{9,11}.

3.1.2. Comportamento na prensagem e propriedades a cru

Com os pós atomizados obtidos a partir das suspensões caracterizadas na etapa anterior foram conformadas amostras por prensagem nas condições descritas na Tabela 2, determinando-se sua resistência mecânica a seco. Os resultados permitem estabelecer que a adição de carbonato de sódio à composição de azulejo nos percentuais ensaiados na prática não afeta o comportamento em prensagem dos pós atomizados, observando-se mesmo uma pequena diminuição da pressão de prensagem necessária para se obter uma densidade aparente a seco de $1,95 \text{ g.cm}^{-3}$ com relação à composição sem carbonato de sódio. Esta densidade aparente foi escolhida para determinação da resistência mecânica a seco por ser considerada representativa das condições industriais de conformação de suportes de azulejo de queima branca.

Os resultados para a resistência mecânica permitem estabelecer que conforme aumenta o teor de carbonato de sódio incrementa também a resistência mecânica das peças, obtendo-se para um percentual de adição de 0,3% um incremento na resistência mecânica de 31% com relação ao pó atomizado sem carbonato de sódio. Para o pó atomizado com 0,5% de carbonato de sódio o aumento de resistência mecânica é ainda maior (50%), mas deve-se recordar que com este percentual há uma piora do comportamento reológico.

Como conclusão para esta parte do estudo pode-se estabelecer que o percentual ótimo de adição de carbonato de sódio para a composição de azulejo empregada é de 0,30%, pois melhora sensivelmente a resistência mecânica a seco das peças sem piorar seu comportamento reológico.

3.2. Adição de carbonato de sódio à composição de grés porcelânico

3.2.1. Comportamento reológico

Ao se adicionar o percentual ótimo de carbonato de sódio (0,30% em base sólida) à suspensão industrial de grés porcelânico, a viscosidade aumenta ligeiramente (Figura 3). Embora o valor obtido encontre-se no intervalo típico das suspensões industriais, foi estudada a variação da viscosidade com o percentual de defloculante adicionado (o mesmo empregado industrialmente para a moagem da composição de partida). Os resultados permitem estabelecer que com uma adição de defloculante de 0,2% a viscosidade atinge seu valor mínimo para o teor de sólidos da suspensão de partida, estando este valor dentro do intervalo representativo da prática industrial.

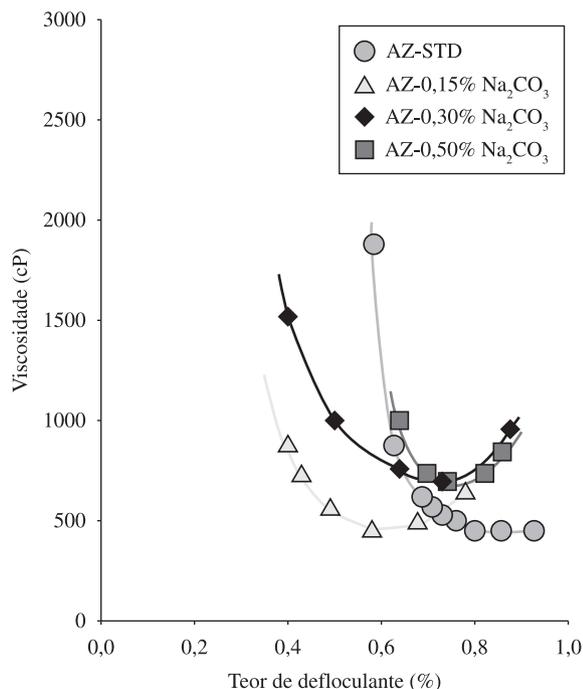


Figura 2. Curvas de defloculação da composição de azulejo com diferentes teores de carbonato de sódio.

Tabela 1. Comportamento em defloculação da composição de azulejo com diferentes teores de carbonato de sódio.

Composição	AZ padrão	AZ 0,15 Na_2CO_3	AZ 0,30 Na_2CO_3	AZ 0,50 Na_2CO_3
Conteúdo em sólidos (%)	70,2	70,1	70,1	68,1
Teor de defloculante (%)	0,80	0,63	0,73	0,74

Tabela 2. Propriedades a cru dos pós atomizados de azulejo com diferentes teores de carbonato de sódio.

Composição	AZ padrão	AZ 0,15 Na_2CO_3	AZ 0,30 Na_2CO_3	AZ 0,50 Na_2CO_3
Umidade (%)	5,5	5,5	5,5	5,5
Pressão (kgf.cm^{-2})	240	210	220	220
Densidade aparente a seco (g.cm^{-3})	1,951	1,946	1,950	1,951
Resistência mecânica a seco (kgf.cm^{-2})	36	32	47	54

Como em certas ocasiões as suspensões permanecem em tanques de agitação por longo período de tempo antes de sua secagem por atomização, foi determinada a evolução da viscosidade e da tixotropia das duas suspensões ao longo do tempo¹⁰. Para isto, as suspensões permaneceram durante quatro dias em um tanque de laboratório com um sistema de agitação similar ao empregado em escala industrial. Na Tabela 3 são mostrados os resultados obtidos, podendo-se concluir que não há grandes diferenças na evolução da viscosidade das duas suspensões com o tempo. O fato de que os valores de viscosidade obtidos sejam mais elevados que os da Figura 3 deve-se ao comportamento pseudoplástico das suspensões argilosas. Desta forma, como consequência dos maiores gradientes de velocidade no caso do agitador de laboratório, a viscosidade obtida é consideravelmente mais baixa que no caso do tanque de laboratório.

3.2.2. Comportamento na prensagem e propriedades a cru

Os resultados da determinação da resistência mecânica, mostrados na Tabela 4, permitem estabelecer que a adição de 0,30% de carbonato de sódio aumenta na prática em 70% a resistência mecânica das peças em relação ao pó atomizado sem carbonato de sódio. Este aumento é substancialmente maior que o obtido com a composição de azulejo, pelo que se pode concluir que a melhora da resistência mecânica dos suportes com a adição de carbonato de sódio depende da composição de partida, embora sempre seja considerável (para o percentual de 0,30%).

3.3. Teste industrial da composição de azulejo

No teste industrial foi comparado o comportamento durante processo da composição de azulejo utilizada em escala piloto, adicionando-se tanto o ligante de natureza orgânica empregado usualmente, como o carbonato de sódio em proporção ótima. O teste consistiu na moagem em moinho descontínuo da composição

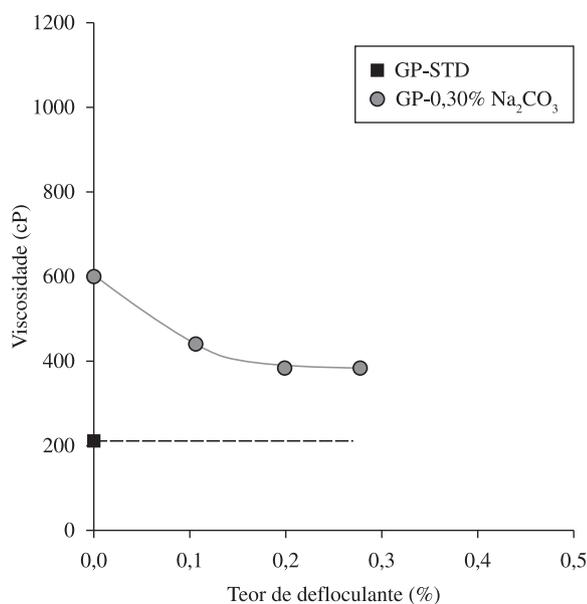


Figura 3. Comportamento reológico da composição de grés porcelânico com e sem adição de carbonato de sódio.

Tabela 3. Evolução da viscosidade e da tixotropia das suspensões de grés porcelânico com o tempo.

Condições	Iniciais		Dois dias		Quatro dias	
	Viscosidade (cP)	Tixotropia (cP)	Viscosidade (cP)	Tixotropia (cP)	Viscosidade (cP)	Tixotropia (cP)
GP padrão	1400	1720	1600	1920	1720	2050
GP 0,30% Na ₂ CO ₃	1640	1840	1720	2000	1800	2150

de azulejo com os dois ligantes, e a secagem por atomização das suspensões obtidas. Com os pós atomizados foram produzidas placas de azulejo, não ocorrendo diferenças nem em suas características dimensionais nem em suas propriedades. Também não foram observados defeitos na superfície vidrada das placas.

Paralelamente foi realizada uma caracterização em escala de laboratório dos dois pós atomizados pela determinação de sua tendência à formação de coração negro, de seu comportamento durante a prensagem, e da resistência mecânica a seco. Os resultados permitem dizer que, assim como o comportamento na prensagem dos dois pós atomizados é muito parecido, as peças obtidas com a composição com carbonato de sódio apresentam uma resistência mecânica ligeiramente mais alta que as obtidas com a composição com ligante orgânico (47 kgf.cm⁻² em relação a 45). Com relação à tendência à formação de coração negro, uma seção das amostras é mostrada na Figura 4. Observa-se que, como seria de se esperar pela natureza inorgânica do carbonato de sódio, a extensão da zona oxidada é maior, apresentando, portanto uma menor tendência à formação de coração negro.

3.4. Mecanismo de atuação do carbonato de sódio como ligante em composições de suportes cerâmicos

Na Figura 5 é representada a variação da resistência mecânica das amostras da composição de azulejo com o percentual de carbonato de sódio adicionado. Esta figura mostra que para pequenas adições de carbonato de sódio não se produz nenhuma melhora na resistência mecânica, observando-se o efeito ligante para adições superiores a 0,2%. Isto corresponde aproximadamente com o percentual de dosagem a partir do qual começa a existir uma sobredefloculação (Tabela 1). Como já foi estabelecido, o mecanismo de defloculação do carbonato de sódio consiste na modificação da carga superficial das partículas de argila, e na precipitação dos íons Ca²⁺ existentes na suspensão na forma de CaCO₃, o que facilita sua substituição por íons Na⁺ na superfície da partícula.

Se, como foi postulado na introdução, o mecanismo de atuação do carbonato de sódio é por formação de pontes sólidas ao cristalizar entre as partículas, resulta lógico que não se observe efeito ligante para os percentuais nos quais esteja atuando como defloculante. Isto ocorre porque devem existir íons Na⁺ e CO₃²⁻ livres para que se produza sua cristalização, e isto só ocorre quando o carbonato de sódio está em excesso.

Este mecanismo é consistente com o aumento da resistência mecânica observado ao se adicionar 0,30% de carbonato de sódio à suspensão de grés porcelânico pois, para este conteúdo (Figura 3) já ocorre a sobredefloculação, e é necessário adicionar 0,2% de defloculante para se obter o mínimo de viscosidade.

Para poder confirmar este mecanismo de atuação, foram realizados ensaios de cristalização de dissoluções de carbonato de sódio a 30% em massa à temperatura ambiente e a 110 °C, determinando-se as fases cristalinas formadas em cada caso mediante difração de raios X. Os difratogramas obtidos indicam que no ensaio à temperatura ambiente as fases formadas são os compostos monohidrato (Na₂CO₃·H₂O) e em pequena proporção o heptahidrato (Na₂CO₃·7H₂O). Ao contrário, as fases formadas no tratamento a 110 °C são o carbonato de sódio anidro e o monohidrato.

Isto é consistente com a bibliografia consultada¹², pois as fases detectadas no ensaio à temperatura ambiente são àquelas estáveis a

temperaturas inferiores a 109 °C, e a fase anidra é a fase majoritária a temperaturas superiores. Dado que durante o processo de secagem por pulverização a temperatura do grânulo não supera em condições normais os 90 °C, espera-se que a fase que se forma majoritariamente seja o composto monohidrato (termonatrita), cuja estrutura é mostrada na Figura 6 juntamente com a imagem obtida por MEV dos cristais formados à temperatura ambiente (que apresentavam majoritariamente esta fase).

Se estes agregados cristalinos de forma acicular fossem formados nos grânulos dos diferentes pós atomizados com carbonato de sódio seria uma das principais razões do aumento da resistência mecânica. Deste modo, foi observada por MEV a superfície e o interior dos grânulos do pó atomizado de grés porcelânico com 0,3% de carbonato de sódio. Como se observa na Figura 7, não existe evidência de formação dos agregados cristalinos, nem na superfície nem no interior dos grânulos. Isto pode ter ocorrido devido à pequena proporção de carbonato de sódio adicionado. Para comprovação,

Tabela 4. Propriedades a cru dos pós atomizados de grés porcelânico com e sem adição de carbonato de sódio.

Composição	GP padrão	GP 0,30% Na ₂ CO ₃
Umidade (%)	5,5	5,5
Pressão (kgf.cm ⁻²)	330	340
Densidade aparente a seco (g.cm ⁻³)	1,953	1,950
Resistência mecânica a seco (kgf.cm ⁻²)	43	73

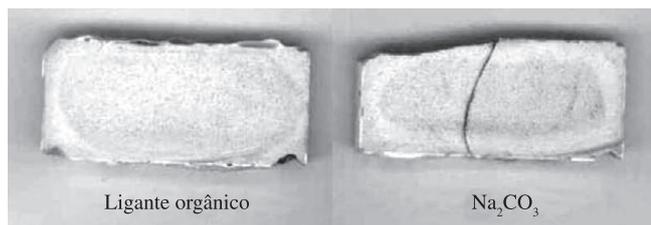
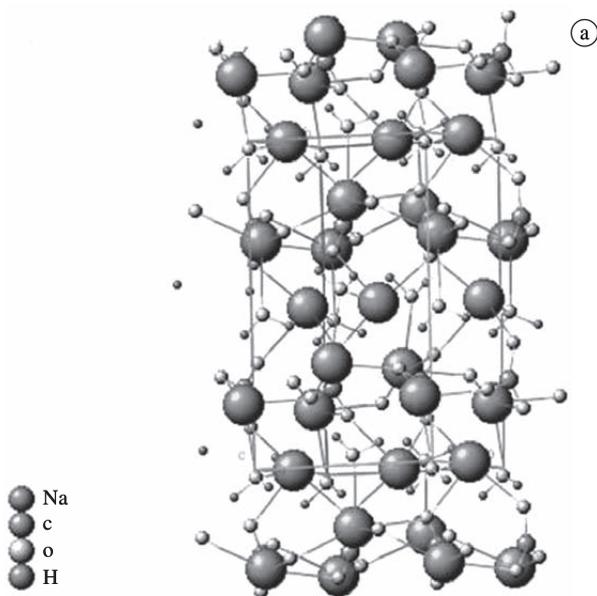


Figura 4. Seção das amostras de azulejo de queima branca obtidas no ensaio de tendência à formação de coração negro.



foram preparados grânulos a partir da suspensão industrial de grés porcelânico adicionando-se quantidades maiores que as utilizadas no estudo (1, 3 e 5% em massa em base sólida).

Para a preparação dos grânulos foi utilizada uma pipeta graduada (Figura 8) na qual são obtidas gotas de volume constante, que foram depositadas sobre uma superfície impermeável. Para poder simular o processo de secagem por atomização, no qual as gotas pulverizadas entram em contato com gases em temperaturas entre 300 e 500 °C, a superfície com as gotas foi introduzida em um forno elétrico de laboratório cuja câmara encontrava-se a 400 °C, produzindo-se a secagem das mesmas em tempos inferiores a um minuto.

Como é mostrado na Figura 9, em nenhum dos percentuais de adição de carbonato de sódio houve a formação, nos grânulos, dos agregados cristalinos de forma acicular da Figura 6. O que se observa claramente na Figura 9 (imagem à direita) é uma cristalização de carbonato de sódio na superfície do grânulo com 5% de carbonato de sódio (formando-se em algumas zonas a crosta marcada com

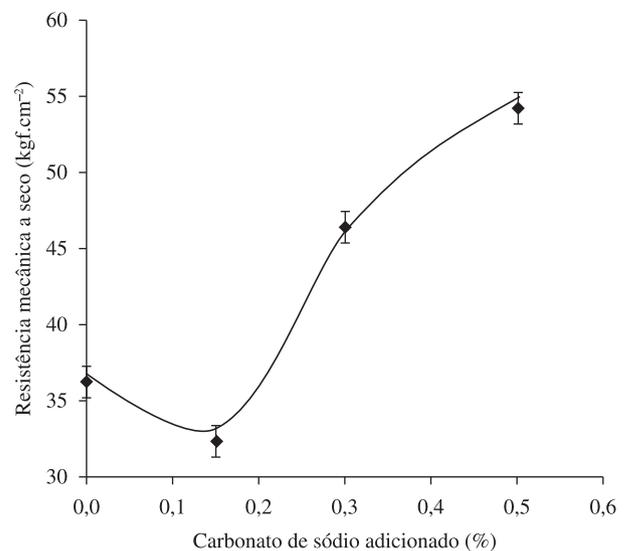


Figura 5. Variação da resistência mecânica a seco da composição de azulejo com o percentual de carbonato de sódio adicionado.

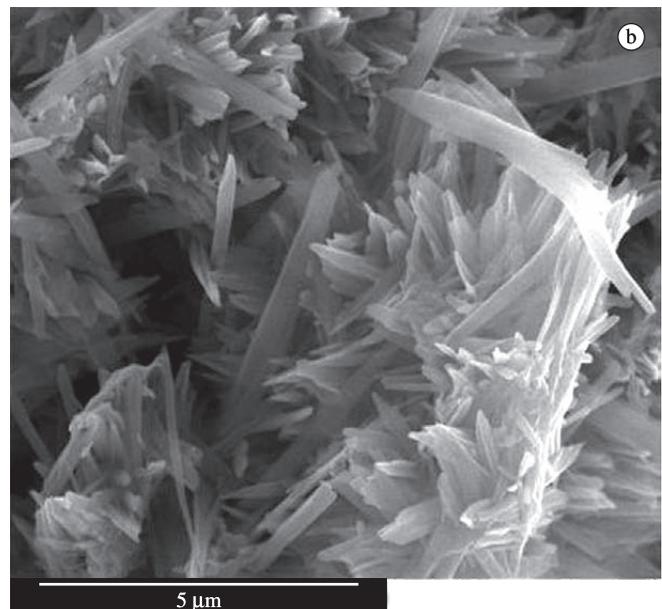


Figura 6. a) Estrutura da termonatrita (Na₂CO₃·H₂O); e b) imagem (MEV) dos cristais obtidos.

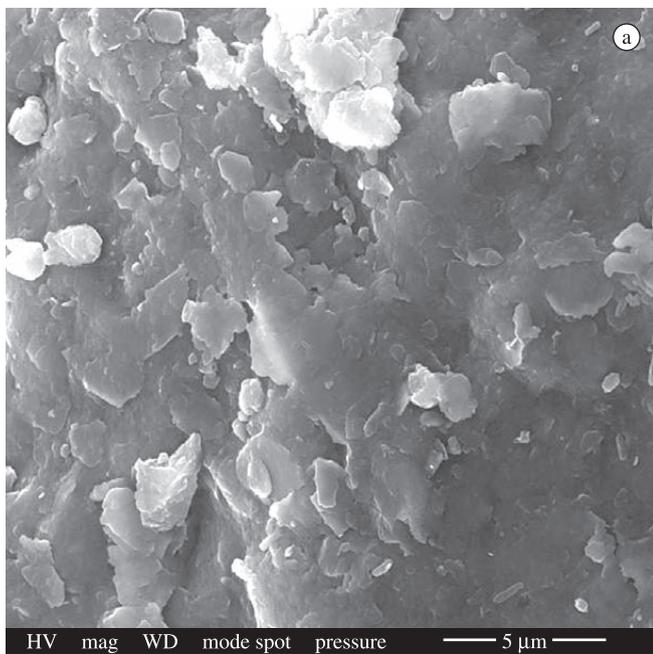


Figura 7. Imagens obtidas (MEV) a) da superfície; b) e do interior de um grânulo de pó atomizado de azulejo com 0,3% de carbonato de sódio.

as flechas). Tendo-se em conta as características do processo de obtenção destes grânulos, embora não se podendo comprovar, as fases cristalinas que devem ter se formado são a anidra e o composto monohidrato (termonatrita), da mesma forma que no ensaio de cristalização do carbonato de sódio a 110 °C. Esta cristalização deve ter sido produzida com todos os percentuais de carbonato de sódio adicionados, incluindo o de 0,3% (grânulos obtidos por secagem por atomização).

Na Figura 10 observa-se um aumento da proporção de Na_2O na superfície dos grânulos (detectado por microanálise por dispersão de energias com o MEV) com o percentual de Na_2CO_3 adicionado. É importante destacar que no interior dos grânulos também existe um aumento da proporção de Na_2O conforme aumenta o percentual de Na_2CO_3 , porém em menor magnitude que na superfície.

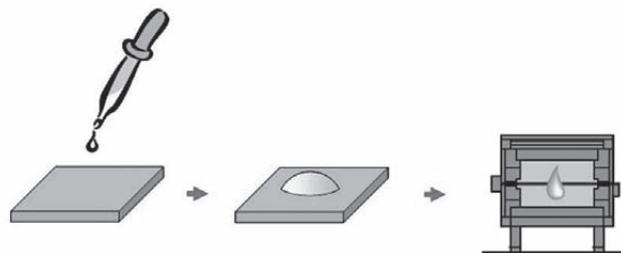


Figura 8. Esquema do processo de obtenção de grânulos com elevadas proporções de Na_2CO_3 em escala de laboratório.

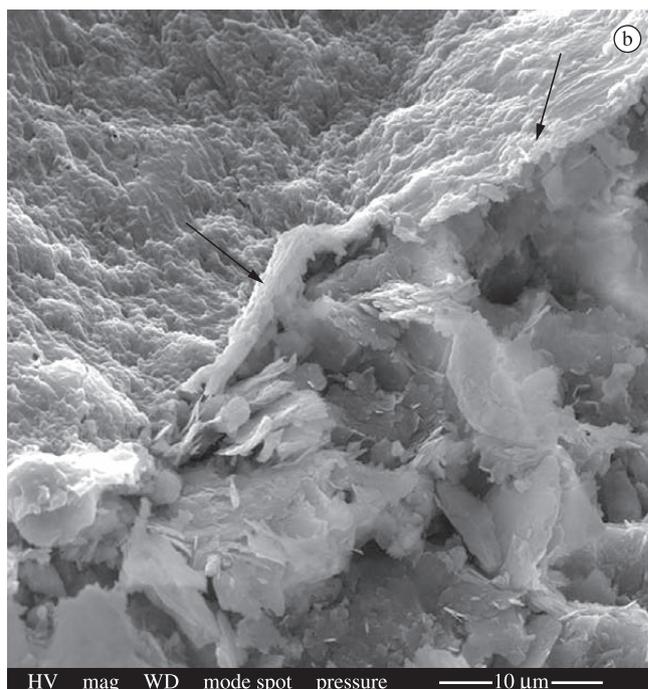
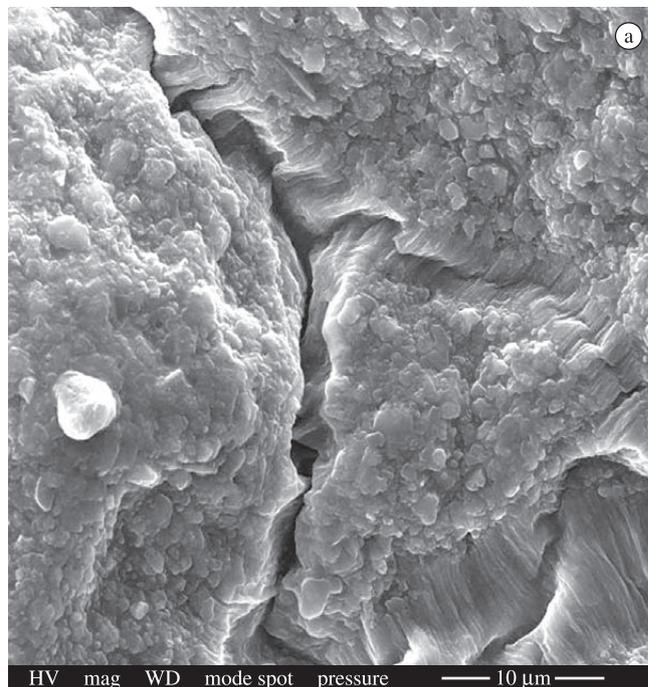


Figura 9. Aspecto da superfície dos grânulos obtidos a partir da suspensão de grés porcelânico a) com 1% de carbonato de sódio; e b) com 5%.

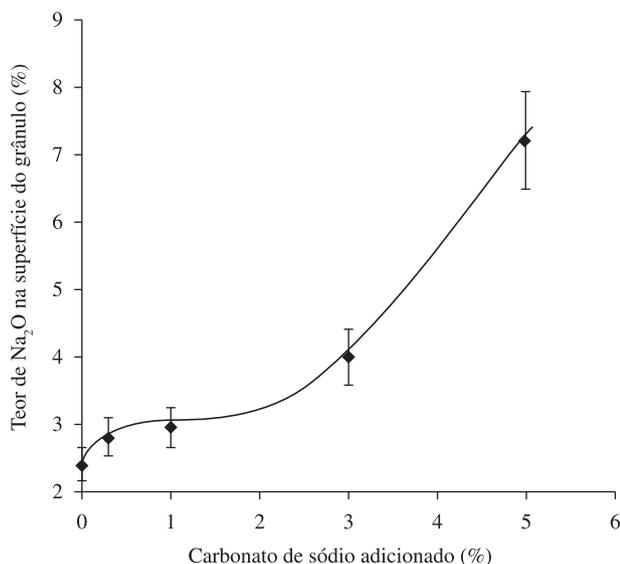


Figura 10. Variação da proporção de Na₂O na superfície dos grânulos com o percentual de Na₂CO₃ adicionado (grânulos dos pós atomizados e grânulos obtidos em laboratório a partir da suspensão de grés porcelânico).

Tabela 5. Solubilidade de diferentes carbonatos¹⁴.

Composto	Solubilidade (g/100 g H ₂ O)	Temperatura (°C)
Na ₂ CO ₃	30,7	25
K ₂ CO ₃	111	25
MgCO ₃	0,18	20
CaCO ₃	0,00066	20
BaCO ₃	0,0014	20
ZnCO ₃	0,000091	20

Tendo-se em conta o mecanismo de defloculação do carbonato de sódio, e como descrito na bibliografia^{9,13}, deve existir um intercâmbio iônico com a argila, no qual parte dos cátions Na⁺ aportados pelo carbonato de sódio fixa-se em sua superfície.

Desta forma, os ânions carbonato irão precipitar formando as diferentes fases de carbonato de sódio ou outros carbonatos, pois a suspensão contém outros cátions além do Na⁺, como consequência de sua preparação com água de poço (em escala industrial) ou da rede (em escala piloto), assim como pelo intercâmbio iônico que se estabelece entre a argila e os cátions Na⁺ aportados pelo carbonato de sódio. Como se mostra na Tabela 5¹⁴, a solubilidade dos diferentes carbonatos que podem formar-se é mesmo inferior (com exceção do carbonato de potássio) à do carbonato de sódio, o que indica que sua precipitação deve estar favorecida. Esta cristalização é produzida durante a secagem das gotas, sendo lógico que exista uma maior concentração na superfície dos grânulos.

Desta forma, estas fases cristalinas devem estabelecer pontes sólidas entre as partículas de argila, inicialmente no grânulo durante a secagem por atomização, e posteriormente entre os grânulos durante a prensagem e secagem das peças. Estas pontes sólidas devem ser, portanto, as responsáveis pelo aumento da resistência mecânica das peças, pois, como mencionado anteriormente, são um dos mecanismos de união mais fortes que existem⁶.

4. Conclusões

O emprego de carbonato de sódio em composições de suportes cerâmicos produz um aumento da resistência mecânica dos suportes prensados. Este aumento de resistência mecânica deve-se à formação de pontes sólidas pela precipitação de carbonatos alcalinos e alcalino-terrosos.

Observou-se que existe um percentual ótimo de adição de carbonato de sódio para cada composição no qual produz-se um aumento de resistência mecânica a seco sem piorar o comportamento na defloculação. Adições superiores a este percentual ótimo, que depende da composição, conduzem a maiores aumentos da resistência mecânica, mas dificultam a defloculação como consequência do aumento da força iônica do meio. Estes resultados foram patenteados (solicitação de patente nº P200930148, atualmente em tramitação).

O aumento da resistência mecânica pode permitir a redução da espessura dos suportes ou mesmo a produção de placas de tamanhos maiores que as atuais. Também se considera de grande utilidade para composições de grés porcelânico com as quais sejam obtidos pós atomizados destinados à coloração a seco.

A possibilidade de diminuir a espessura das peças implica uma redução do consumo de recursos (água, matérias-primas e energia), com a conseguinte diminuição dos custos associados às matérias-primas, energia e transporte, bem como uma maior produtividade da instalação.

Agradecimentos

Este estudo foi parcialmente financiado pelo Instituto da Pequena e Média Indústria da Generalitat Valenciana (IMPIVA) pelo programa Cheque Inovação, correspondente ao exercício 2008 (expediente IMXECA/2008/302). Desta forma, os autores agradecem a esta organização por seu apoio econômico.

Referências

- GARCÍA-TEN, J. et al. Influencia del coloreado en seco en el comportamiento mecánico de piezas crudas de gres porcelánico. In: CARDA CASTELLÓ, J.B. **Ciencia y tecnología de los materiales cerámicos y vítreos en el nuevo milenio**: libro de resúmenes de los trabajos presentados a la XLVI reunión anual de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Castellón: Faenza Editrice Ibérica, 2006. p. 42.
- GARCÍA-TEN, J. et al. El proceso de coloreado en seco del grés porcelánico. Variables implicadas e influencia sobre las propiedades de las piezas. In: QUALICER 2008: Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico, 10., 2008, Castellón. **Anales...** Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, 2008. p. P.BC299-P.BC317.
- REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2th ed. New York: John Wiley and Sons, 1995.
- KAO CORPORATION, S. A. **A raw material composition for ceramic materials and process for its preparation**. EP0635464 B1, 28 out. 1998.
- SHERRINGTON, P. J.; OLIVER, R. **Granulation**. London: Heyden, 1981.
- REYNOLDS, G. K. et al. Breakage in granulation: a review. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 3969-3992, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2005.02.029>
- MULLIN, J. W. **Crystallization**. 3th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1993.
- MCKETTA, J. J. (Ed.). **Unit operations handbook**. New York: Marcel Dekker, 1993. vol. 1.
- BARBA, A. et al. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. 2. ed. Castellón: Instituto de Tecnología CeráCerámica, 2004.
- WORRALL, W. E. The colloid chemistry of clays and ceramic materials. In: BILKE W.; PAETSCH, D. **Ceramic monographs Handbook of ceramics**. Freiburg: Schmid, 1982. part. 3.2.1., p. 1-5.
- ROBERTSON, A. S. Sodium carbonate. In: KIRK-OTHMER. **Kirk-Othmer: encyclopedia of chemical technology**. 3th ed. New York: John Wiley & Sons, 1978. vol. 1, p. 866-883.
- LOTO, C. A.; ADEBAYO, H. Effects of variation in water content, clay fraction and sodium carbonate additions on the synthetic moulding properties of Igbokoda clay and silica sand. **Applied Clay Science**, v. 5, n. 2, p. 165-181, 1990. [http://dx.doi.org/10.1016/0169-1317\(90\)90021-G](http://dx.doi.org/10.1016/0169-1317(90)90021-G)
- LIDE, D. R. **CRC handbook of chemistry and physics**. 88th ed. Boca Raton: CRC, 2008.