

A Influência do Teor e Granulometria de Carbonatos na Produção de Revestimentos Cerâmicos no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes

Tercilio de Almeida Coutinho Junior^{a*}, Sebastião G. Carvalho^b, Antenor Zanardo^b

^a*Celva Indústria Cerâmica, CEP 13510-000, Santa Gertrudes, SP, Brasil*

^b*Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista – UNESP, CEP 13506-900, Rio Claro, SP, Brasil*

**e-mail: terciliocoutinho@hotmail.com*

Resumo: O estudo foi motivado pelo fato de existir, na Formação Corumbataí, filetes e veios constituídos por carbonatos e ou quartzo, disperso por toda a coluna estratigráfica e carbonato como cimento, em fácies da porção intermediária a superior da coluna. Objetivando entender o comportamento dos carbonatos no revestimento fabricado por via seca e monoqueima rápida, no Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, selecionou-se uma massa utilizada por uma indústria de grande porte do pólo. A massa de referência foi caracterizada, aditivada com diferentes porcentagens e granulometrias de material obtido de veios que contam a Formação Corumbataí. Dessa forma, obteve-se várias amostras que foram testadas em linha industrial, da mesma empresa que cedeu a massa padrão. O estudo comprova que as indústrias do pólo estão sujeitas a perda de produção e/ou queda na qualidade de seus produtos, em função da presença de carbonatos contidos nos veios presentes em praticamente todas as minas da região. A presença de carbonatos em diversas granulometria e teor alteram as propriedades físicas dos revestimentos, além de provocar a ocorrência de variados tipos de defeitos. Embasado na análise crítica dos resultados é sugerido mudanças metodológicas no processo visando reduzir custos de produção e melhoria da qualidade e produtividade da indústria de revestimentos cerâmicos do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes.

Palavras-chaves: carbonatos, defeitos, revestimentos cerâmicos, via seca.

1. Introdução

Projeções de natureza econômica indicam que a tendência de crescimento continuado na produção de revestimento cerâmico verificado no mercado global durante as duas últimas décadas alcançando até 10% ano deverá ser mantida, ou, até ser ampliada. Ocupando a segunda posição entre os maiores produtores e consumidores de pisos e azulejos respectivamente com 781 milhões de m²/ano e 605.4 milhões de m²/ano, o Brasil se destaca ainda como o quinto maior exportador desse setor.

As vendas totais e a produção tiveram crescimento de 10% no ano. O Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes já é responsável por 71% da produção de pisos e revestimentos do Estado e de 45% da produção brasileira¹. O presente trabalho tem por finalidade a compreensão dos processos formadores de defeitos como os furos, trincas e depressões nos produtos cerâmicos de revestimentos fabricados nas indústrias que integram o Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, cuja origem tem sido atribuída à presença de minerais carbonáticos no minério, ou seja, nas argilas da Formação Corumbataí.

Embasado na qualificação dos limites de tolerância da massa cerâmica relativamente à presença de carbonatos, tamanho dos grãos (granulometria), bem como a presença de minerais associados e curva de queima utilizada no processo de fabricação pode-se avaliar os defeitos produzidos e analisar a influência de cada variável na deteriorização do acabamento superficial do pavimento cerâmico e seu comportamento frente a suas propriedades mecânicas. O tratamento de defeitos ou então melhoria da qualidade de um material será sempre atual, porque a evolução da qualidade é um problema sempre “aberto” e “eterno” da produção. Pode-se evitar a ocorrência dos defeitos por meio da implementação de ações que eliminem as suas causas, conduzindo assim ao aumento da qualidade e a melhoria contínua dos processos envolvidos. O controle de um defeito pressupõe o conhecimento de sua origem para ser eliminado satisfatoriamente. A aplicação dos conhecimentos assim obtidos

poderá constituir-se em importante contribuição para melhorias quantitativas e qualitativas na industrialização dos produtos, com consequentes melhorias na competitividade e menor geração de resíduos sólidos, líquidos e gasosos que afetam o meio ambiente da região.

A presença de filetes, vênulas e veios discordantes, e mais raramente concordantes, com espessura submilimétrica a decimétrica, são uma constante por toda a coluna estratigráfica da formação Corumbataí, na região do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, aparecendo em maior ou menor intensidade em todas as minas em atividades. Estas estruturas são preenchidas, principalmente por carbonatos (calcita e dolomita) e/ou quartzo; podendo ter ainda clorita, interestratificados clorita/esmectita, pirita, sulfatos e óxidos/hidróxidos²⁻⁵.

2. Métodos e Materiais

Para os ensaios obteve-se uma massa de referência (base) em utilização por uma indústria cerâmica de grande porte do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes, coletou-se o material de veios carbonáticos, com quartzo e outros contaminantes, e preparou o material para os testes de acordo com o Figura 1.

2.1. Caracterização da massa utilizada como base e referência nos testes 1 e 2

A massa escolhida como base e referência de comparação com os testes 1 e 2 tem sido utilizada no processo de fabricação de pisos e revestimentos por uma indústria situada no município de Cordeirópolis. A análise química (Tabela 1) e a difração de raios-X (Figura 2) indicam que a massa referência é composta basicamente pelo argilomineral illita (cerca de 45%), quartzo (menos de 30%), albita (12 a 13%), hematita (cerca de 5%); além de pequena quantidade de feldspatos e micas detríticos, montmorillonita, clorita,

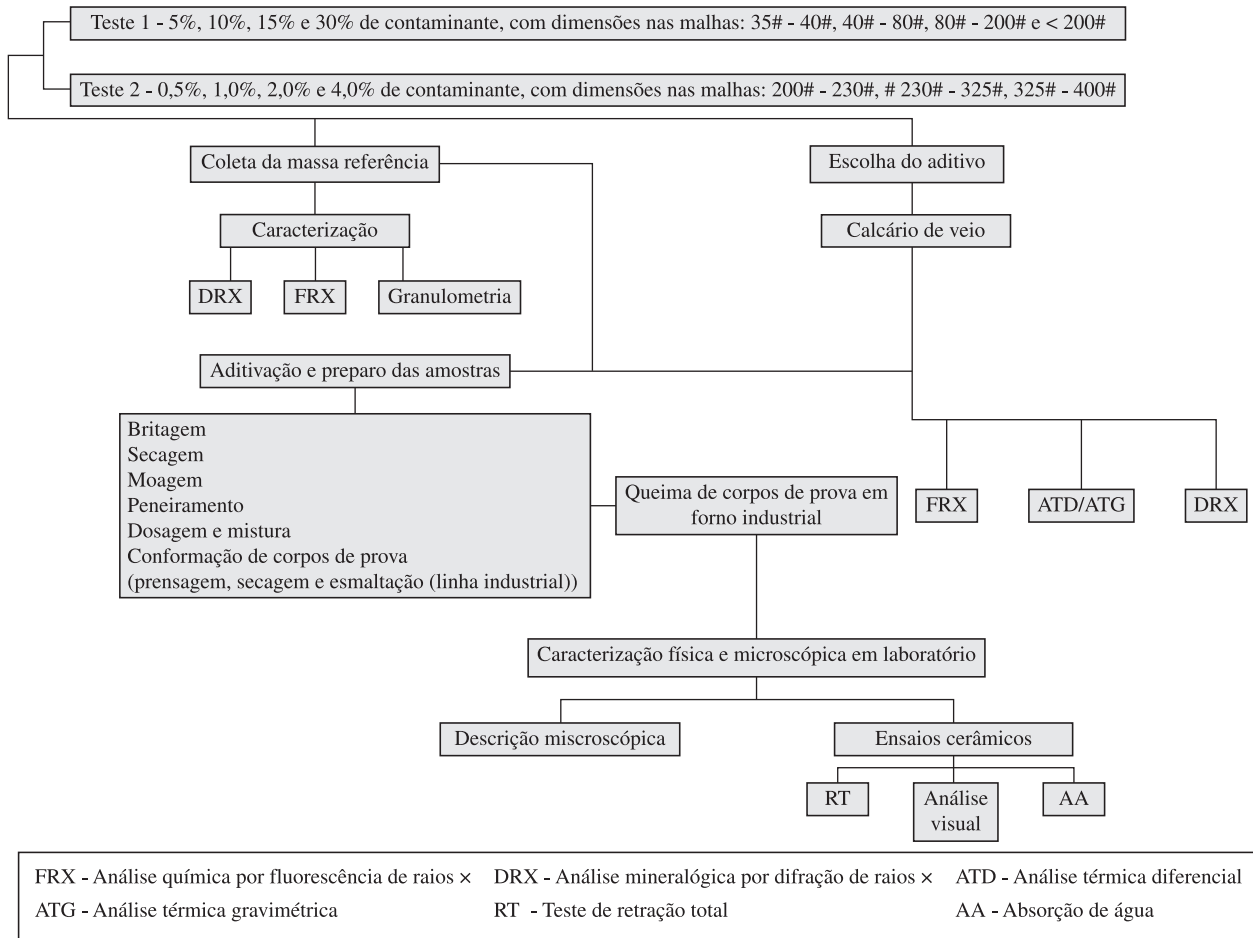


Figura 1. Métodos dos testes realizados com a aditivção com calcário incrustado de veio. Onde: FRX = Análise química por fluorescência de raios-x; DRX = Análise mineralógica por difração de raios-x; ATD = Análise térmica diferencial; ATG = Análise térmica gravimétrica; RT = Teste de retração total; AA = Absorção de água.

Tabela 1. Análise química da massa utilizada como base para os testes com aditivos contaminantes.

Amostra	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	LOI (%)	Soma (%)
Massa	66,75	0,68	14,89	5,93	0,08	2,03	0,79	1,43	3,57	0,13	3,71	100,00

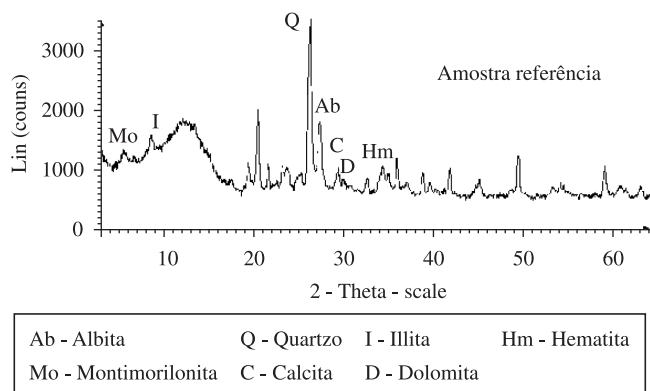


Figura 2. Difração de raios-X – amostra referência.

calcita, dolomita, e interstratificados. Os carbonatos podem ser considerados contaminantes, porém estão em baixas concentrações e granulação muito fina não apresentando problema no processo industrial e, desta forma, não deverá interferir de forma significativa

nos parâmetros que se deseja avaliar. É importante salientar que o teor em massa de carbonato presente é inferior a 2,0%, considerando o LOI e que parte do cálcio e principalmente do magnésio faz parte dos silicatos citados acima, o primeiro dos feldspatos e montmorillonita e segundo da clorita, esmectita, illita e interstratificado (Tabela 1).

Após a moagem na indústria com moinhos martelos e pendulares a amostra referência apresentou dimensão de grânulos e partículas com uma granulometria inferior a malha 42 ABNT com pequena quantidade passante na malha 500 ABNT, isto significa que a massa está livre de resíduos grossos e que a maior concentração de partículas está na faixa superior à malha 325 ABNT (Figura 3). Nota-se a ausência da porcentagem que estaria compondo o fundo do conjunto das peneiras no teste de granulometria, isto ocorreu devido à presença da estática que faz com que os grânulos de argila se aglomerem impedindo sua passagem pela malha 500 ABNT.

2.2. Caracterização do calcário incrustado utilizado como aditivo – teste 1 e 2

O material carbonático utilizado como aditivo contaminante, constituído por carbonato e quartzo, foi coletado em um veio que corta um banco de argila em uma jazida da região (Figura 4). O

veio foi formado pela passagem de fluidos quentes (hidrotermais), possivelmente, movimentados pelo calor das intrusões básicas de idade mesozóica presentes na região do Pólo^{2,4,5}. A Tabela 2 indica a porcentagem de óxidos presentes no material coletado no veio, aqui denominado de calcário. Parte do teor de SiO₂ (Tabela 2) presente no material corresponde a contaminação de sílica livre, pois o ensaio de ATD (Figura 5) apresentou pico endotérmico na faixa de temperatura de 570 °C sem perda de massa, a difração de raios-X (Figura 6) comprova a presença de quartzo. A porcentagem de CaO e MgO presente na análise química e comprovada pela sua presença na difração de raios-X e pelo ATD/ATG, e indica

que o calcário tem característica calcítica, pois possui baixo teor de MgO e alto teor de CaO e pico endotérmico e perda de massa expressiva na temperatura de 840. O Fe₂O₃ faz parte da amostra devido a presença da illita, clorita e, principalmente, de hematita. O NaO presente é oriundo da presença de Albita segundo a difração de raios-X. Os demais óxidos presentes são considerados contaminantes de baixa porcentagem e não modificam diretamente o comportamento do calcário estudado. Com base na análise química e difração de raios-X estima-se que a amostra contém cerca de 47% de calcita, 25% de quartzo, 15% de illita, 9% de albita e 3 a 4% de óxidos de ferro e manganês.

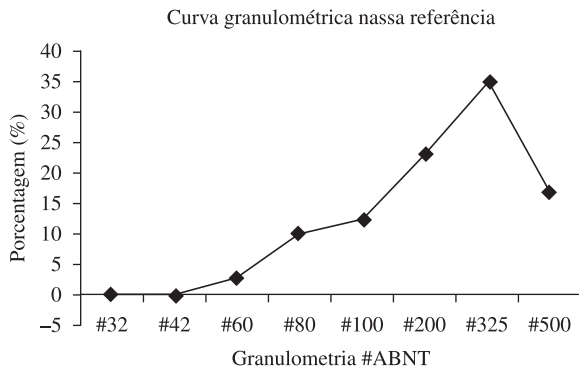


Figura 3. Curva granulométrica – amostra referência.



Figura 4. Foto do veio de carbonato e quartzo que preenche fratura na Formação Corumbataí, região de Rio Claro (SP), utilizado como aditivo.

Tabela 2. Análise química (elementos maiores) do calcário incrustado em fratura utilizado como aditivo contaminante.

Amostra	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	MgO (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	LOI (%)	Soma (%)
Calcário Incrustado	40,87	0,15	4,97	2,75	1,84	0,32	26,88	0,94	1,24	0,07	19,96	100,00

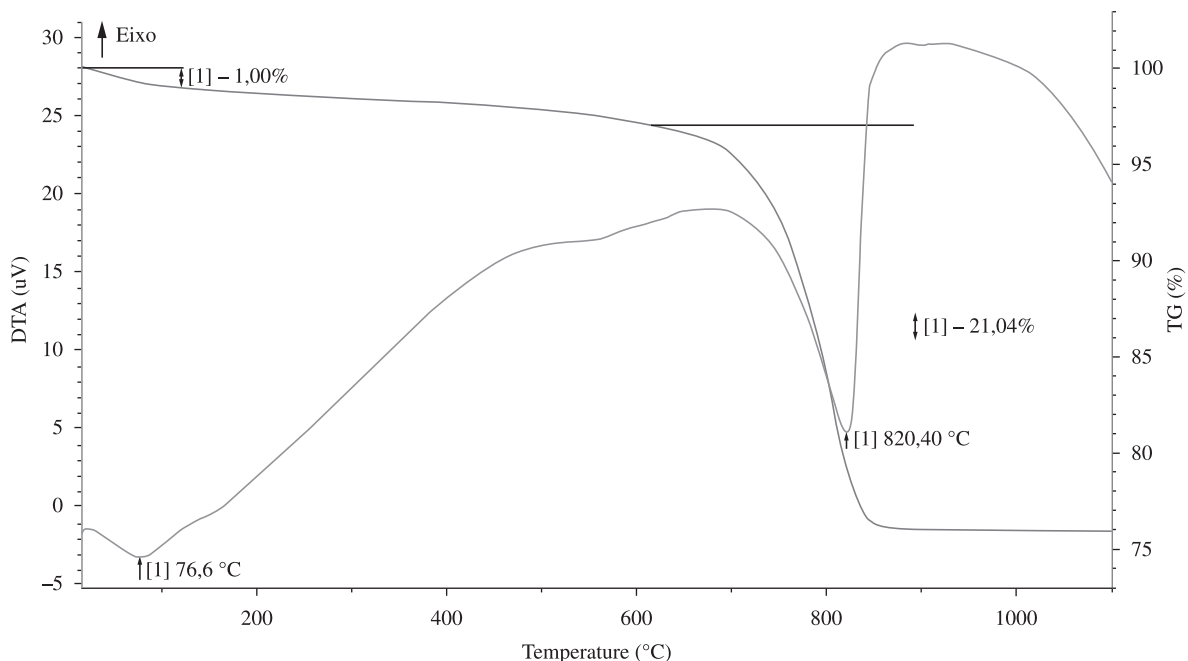


Figura 5. Curva análise térmica diferencial e curva termogravimétrica – calcário incrustado em fratura.

3. Resultados e Discussões – Teste 1

O teste 1 tem como objetivo principal avaliar o comportamento físico e defeitos nos produtos cerâmicos provocados pelo carbonato de veio utilizado como aditivo. Foram confeccionados corpos de prova com 5, 10, 15 e 30% de aditivo nas granulometrias de 35#-40#, 40#-80#, 80#-200# e abaixo de 200# ABNT. Em seguida foram esmaltados em linha de esmaltação industrial e queimados em forno industrial a rolos.

Observando os resultados do teste 1, representados na Figura 7, nota-se que conforme aumenta a porcentagem de calcário na massa ocorre aumento da absorção de água, isto é provocado porque há formação de fase porosa pela liberação de CO_2 da decomposição do calcário. Nota-se que a curva que contém os maiores tamanhos de grãos de calcário apresentou maior absorção de água quando

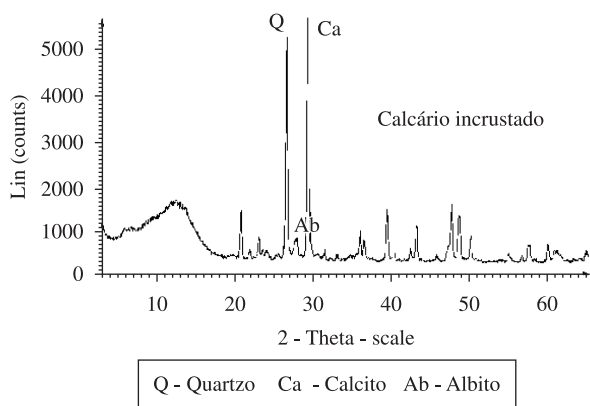


Figura 6. Difração de raios-X – calcário incrustado em fratura.

adicionado 30% de aditivo em granulometria 35#-40#, isto ocorre porque quanto maior for os grânulos maiores serão os poros e menor formação de fase líquida, principalmente, pelo fato de haver um maior distanciamento entre os grânulos diminuindo assim as reações de difusão sólida e líquida. A porcentagem de 30% na granulometria entre 35#-40# danificou a peça quase totalmente (Figura 8). A quantidade de furos é proporcional a porcentagem de calcário na massa e quanto maior a granulometria do calcário, maior é o dano à camada de esmalte. Nota-se também que há uma maior deteriorização da peça cerâmica, potencializada pela presença do quartzo livre presente no aditivo introduzido.

A análise microscópica dos furos provocados pelas partículas contaminantes de calcário (Figuras 9 e 10) indica que a liberação de gases foi intensa na região do defeito, provocando uma espécie de “cratera” preenchida por esmalte. A análise microscópica da partícula presente no orifício identificou a presença de uma região de cor escura (Figura 11a) e uma parte clara (Figura 11b), na parte inferior não há evidência de reatividade (Figura 12). Teste realizado com imã indica que a parte escura não é atraída por campo magnético e a parte cinza é atraída pelo campo magnético, ou seja, na parte cinza houve a formação de minerais magnéticos, isto ocorre devido a redução do Fe_2O_3 em Fe_3O_4 , ou mesmo ferro metálico e na parte escura o ferro foi incorporado no vidro, não aparecendo cristais de magnetita/wustita.

Para a identificação precisa dos minerais presentes nos grânulos foi realizado a raspagem da parte contaminada e em seguida conformado lâminas para análise microscópica. A partir da análise das lâminas foi possível identificar a presença de quartzo (Figura 13,I). O quartzo presente pode ser oriundo da massa referência ou do próprio aditivo, pois ambos possuem este mineral, segundo as caracterizações da massa referência e do aditivo realizadas anteriormente. Nota-se também que há presença de hematita (Figura 13,I), os pontos pretos na imagem demonstram que este mineral encontra-se no processo de redução e formação final de magnetita. É sabido que a magnetita

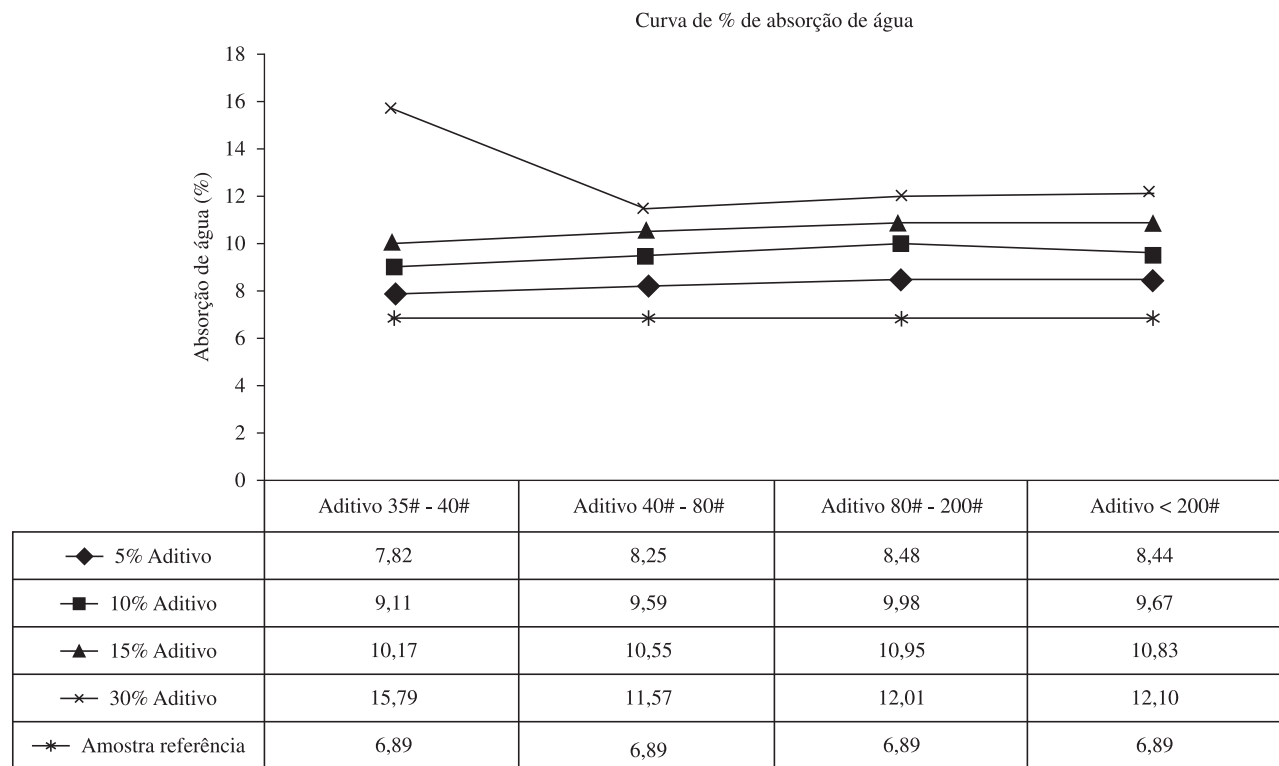


Figura 7. Curva da porcentagem de absorção de água das amostras compostas por massa utilizada nas indústrias cerâmicas da região de Santa Gertrudes contaminadas por calcário nas porcentagens de 5, 10, 15, e 30% e nas diversas granulometria referentes às malhas 35#-40#, 40#-80#, 80#-200# e <200# ABNT. A temperatura de queima de 1,116 °C em 22 minutos de ciclo em forno industrial.

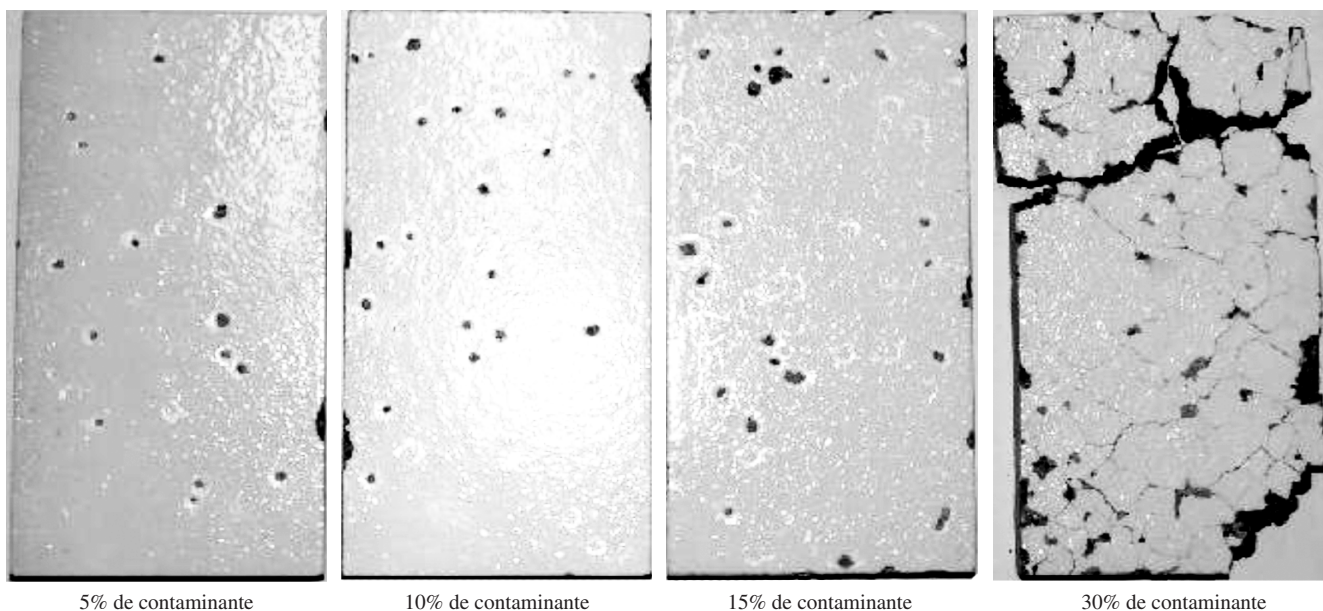


Figura 8. Foto dos defeitos produzidos pelo carbonato de veio utilizado como aditivo contaminante, na faixa de granulometria 35#-40# ABNT, com 5, 10, 15 e 30%, aditivadas nas massas cerâmicas do processo via seca de produção de pisos e revestimentos cerâmicos, queimadas em forno industrial a temperatura máxima de 1.116 °C em ciclo de 22 minutos – Teste 1.

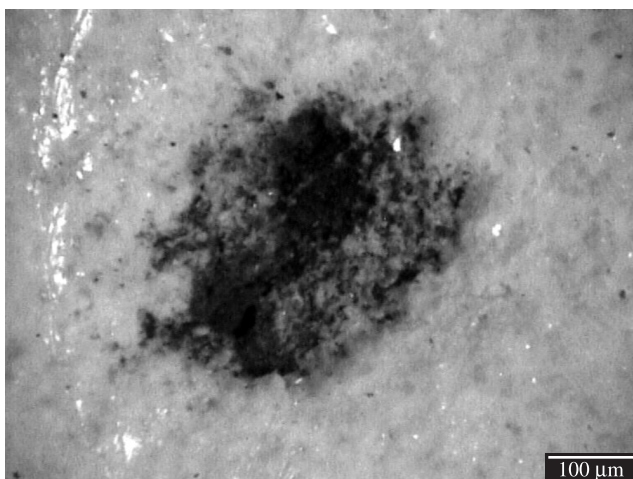


Figura 9. Foto obtida com lupa (esteriomicroscópio) do furo em peça esmaltada contaminada propositalmente com calcário com granulometria 35#-40# ABNT na proporção de 10% na massa.

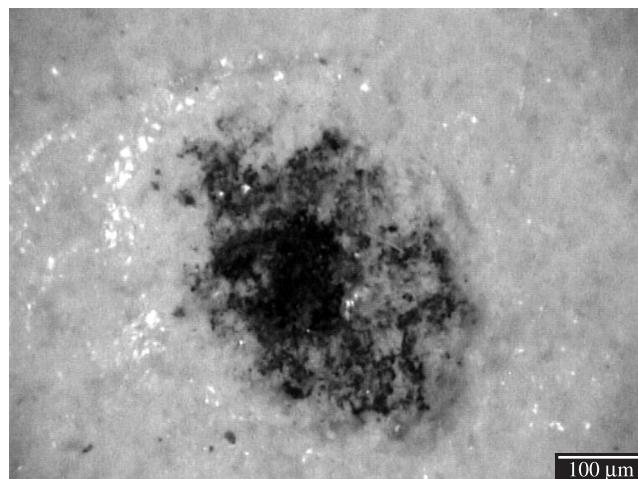


Figura 10. Foto obtida com lupa (esteriomicroscópio) do furo em peça esmaltada contaminada propositalmente com calcário com granulometria superior a 35#-40# ABNT na proporção de 5% na massa.

é atraída por campo magnético, ou seja, há formação de magnetita quando ocorrem reações de redução no ambiente que há presença de hematita. A presença de magnetita geralmente é prejudicial quando presente em massas cerâmicas, pois produz nos pisos e revestimentos cerâmicos pontos pretos ou pintas pretas na superfície do esmalte, prejudicando assim a qualidade do produto.

Foi identificado na análise microscópica a presença de CaO (Figura 13,II), isto comprova que o carbonato se decompôs, mas também que não houve reatividade por parte do CaO com a fase líquida formada durante a queima. Isto ocorre porque o processo de queima rápida não proporciona energia e tempo suficientes para ocorrer a solubilização do CaO no fluxo vítreo. Da mesma forma, a Figura 13 (III e IV) comprova a presença de calcita ainda presente no grânulo. Isto evidencia que não houve energia e tempo suficientes para ocorrer a reação de decomposição de todo o carbonato presente na amostra. A partir destas análises é possível considerar que para

massas que possuem carbonatos em sua composição é necessário utilizar curvas de queima mais energéticas (utilização de altas temperaturas) e ciclos maiores para que ocorra a solubilização de todo o carbonato.

Após os ensaios de absorção de água realizados no teste 1 notou-se o aparecimento de rompimento na superfície do esmalte com o aparecimento da base (Figura 14a). O rompimento e o aparecimento da base foram surgindo logo após a realização da queima e se potencializaram a partir da realização do ensaio citado acima.

Norton⁶ (1973) relata que quando os carbonatos que são aquecidos a temperaturas superiores a 800 °C transformam-se em óxido de cálcio, que após repouso em condições de temperatura e atmosfera ambiente, volta a apresentar ganho de massa, isto acontece porque o óxido de cálcio (cal virgem) não permanece estável, mas volta ganhar massa devido a reações de rehidratação. A reação de hidratação que ocorre é a seguinte: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$.

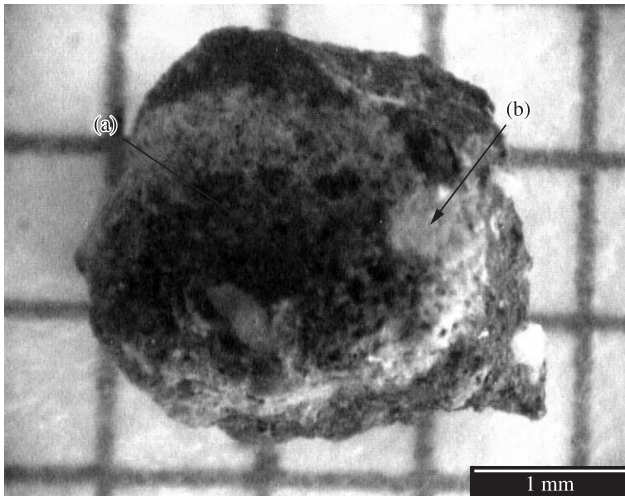


Figura 11. Foto obtida com lupa (esteriomicroscópio) da partícula contaminante de calcário presente na região em que foi provocado o furo no esmalte cerâmico.

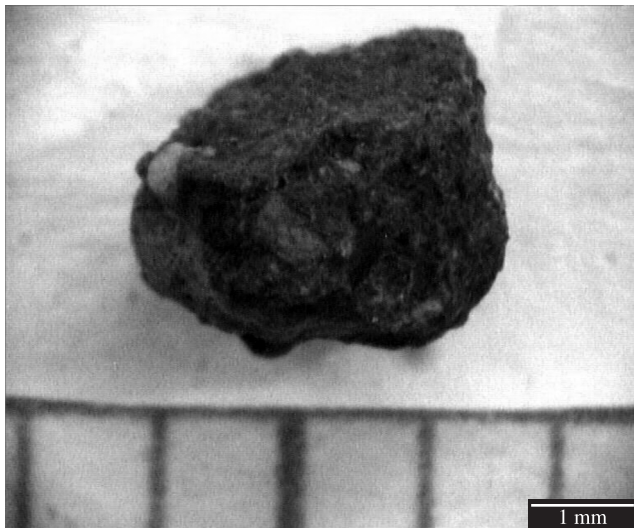


Figura 12. Foto obtida com lupa (esteriomicroscópio) da parte inferior da partícula contaminante de calcário presente na região em que foi provocado o furo no esmalte cerâmico.

Rebmam et al.⁷ (1996) relatam que quando argilas que possuem carbonatos, são submetidas a temperaturas de queima entre 1.000 e 1.110 °C em ciclos rápidos, provocam-se defeitos nos corpos cerâmicos após a queima devido à formação de fase não estável, que rehidrata acompanhado de dilatação.

A marca formada na camada de esmalte (Figura 14a) comprova que o CaO iniciou seu processo de hidratação provocando a expansão da área onde o mesmo se encontrava, provocando trincas superficiais circulares irregulares. Estas microtrincas superficiais provocaram fatalmente o lascamento da superfície do esmalte pela pressão oferecida pelo seu aumento de volume. A região onde o CaO está localizado formou posteriormente uma “cratera” (Figura 15). O presente estudo verificou que quanto maior a granulometria e a porcentagem de calcário incrustado na massa, maior será a quantidade de furos e lascamento da camada do esmalte, podendo provocar a inutilização total da peça (Figura 14b).

A partir da análise visual do esmalte das peças aditivadas nota-se também a presença de grande quantidade de material refratário sobre a superfície do esmalte (Figura 16a). Esse material refratário

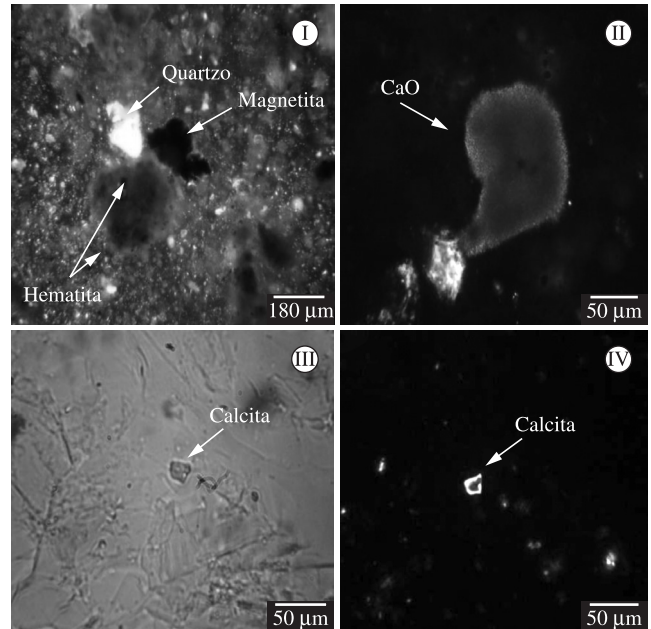


Figura 13. Fotomicrografias obtidas por luz transmitida das seções delgadas preparadas com o resíduo do grânulo contaminante. Em (I) e (II) utiliza-se luz transmitida convergente, sendo que em (I) os polaróides estão descruzados e (II) os polaróides encontram-se cruzados.

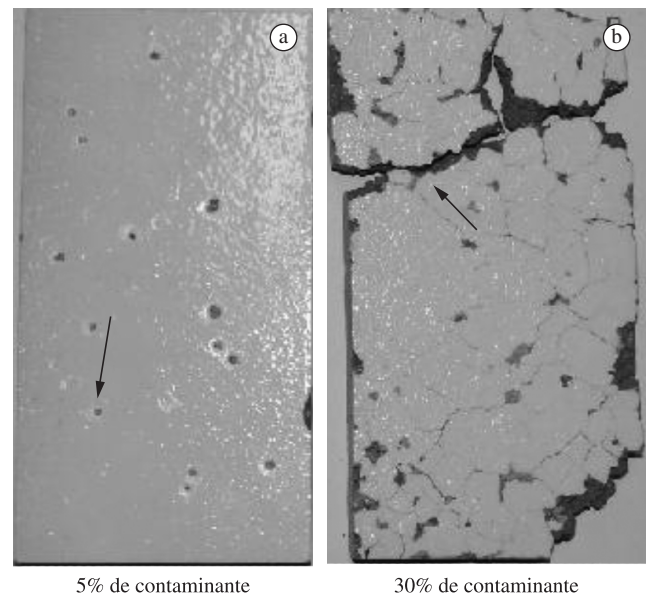


Figura 14. Foto dos defeitos produzidos por contaminação (ativação) com carbonato de veio sendo a) rompimento da superfície do esmalte, b) peça inutilizada - Teste com 5 e 30%, nas massas cerâmicas do processo via seca de produção de pisos e revestimentos cerâmicos, queimadas em forno industrial a temperatura máxima de 1.116 °C em ciclo de 22 minutos – Teste 1.

é originário da parte superficial grânulo de calcário, que ao sofrer a reação de decomposição e formação do CO₂, provoca um repentino aumento da pressão na região o grânulo. O aumento excessivo da pressão em um único ponto provoca o lançamento da massa, ou pedaços de massa, sobre a superfície da peça, provocando o aparecimento de pontos escuros, denominado usualmente de pontos de refratários ou pontos de massa sobre o esmalte. Nota-se que nas proximidades de uma depressão ou de um furo provocado pela decomposição do carbonato ocorre sempre a presença de pontos de massa no esmalte.

As análises microscópicas dos cortes das peças demonstram que quanto mais próximos da superfície do esmalte (Figuras 17 e 18 (c)), mais furos e “crateras” serão formados. Nota-se também que a medida que o contaminante se distancia da superfície do esmalte, reduz-se a incidência de furos, mas ainda provocam-se trincas superficiais irregulares (Figuras 19 e 20).

Segundo Grimshaw⁸ (1971), no óxido de cálcio, ao contrário do óxido magnésio, só é possível evitar a rehidratação atmosférica apenas por queima a alta temperatura. Todavia, a forma mais simples de composto químico que não é reidratável é o silicato de cálcio que poderá ser formado durante a queima se houver quantidade de energia suficiente e tempo para ocorrer a silicatização. A sinterização também faz com que a área superficial seja reduzida, diminuindo assim a taxa de ataque do vapor de água.

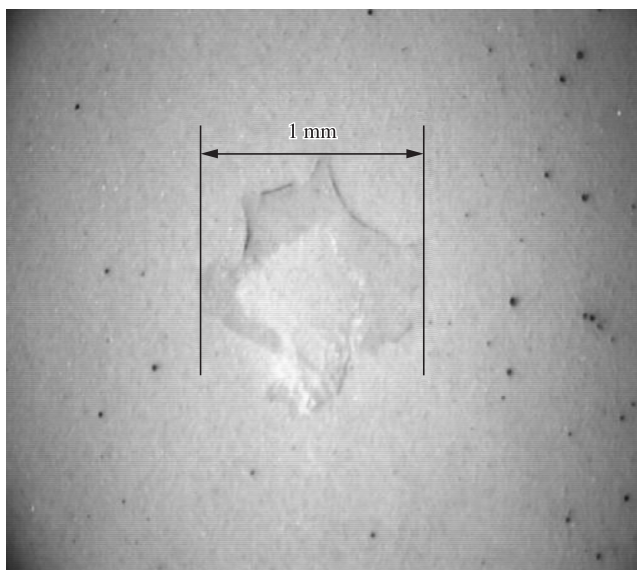


Figura 15. Foto da marca (a) e da trinca no esmalte provocado por aditivo contaminante com diâmetro entre 35#-40# ABNT. Ampliação de 10x. Imagem obtida em esteriomicroscópio Leica.

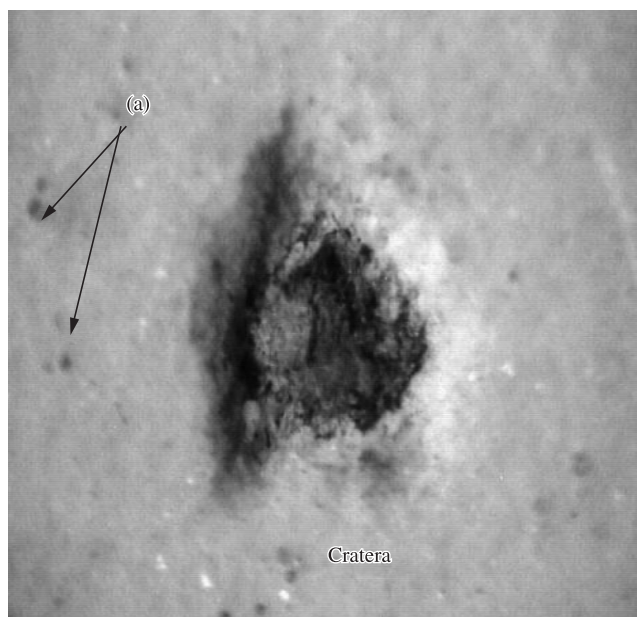


Figura 16. Foto da cratera produzido pelo aditivo contaminante 35#-40#, sendo (a) material refratário lançado sobre a superfície do esmalte. Ampliação de 10x. Imagem obtida em esteriomicroscópio Leica.

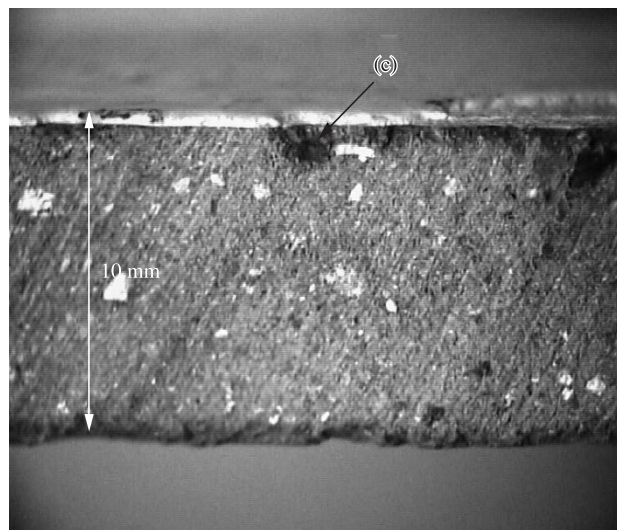


Figura 17. Foto do corte perpendicular da microtrinca superficial da camada de esmalte, (c) furo - cratera produzida por contaminação de carbonato de veio e ampliada 10,8x. Esteriomicroscópio Leica.

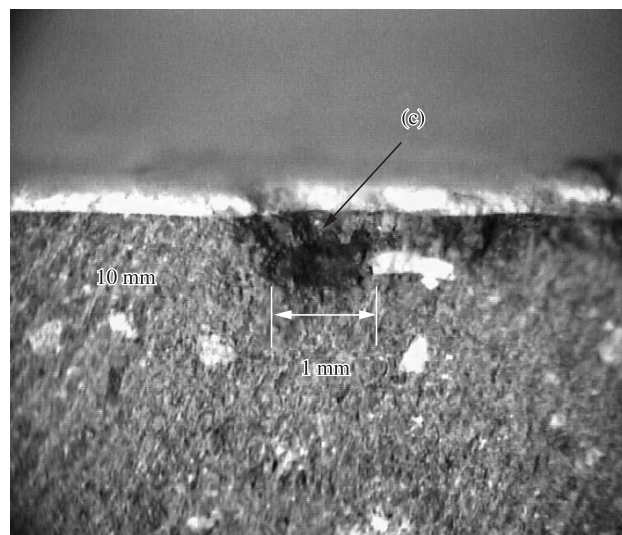


Figura 18. Foto do corte perpendicular da microtrinca superficial da camada de esmalte, (c) furo - cratera produzida por contaminação de carbonato de veio e ampliada 16x. Esteriomicroscópio Leica.

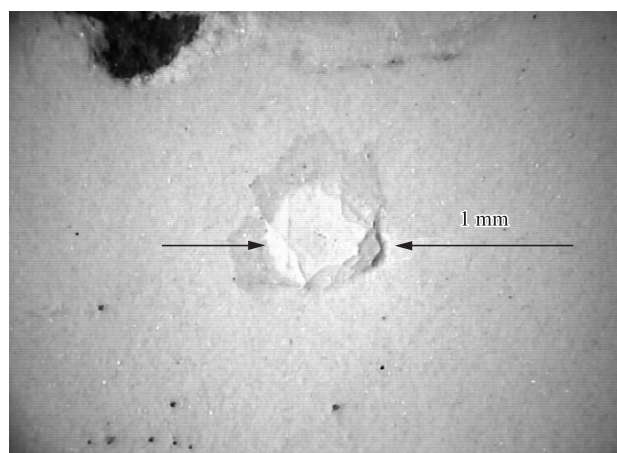


Figura 19. Foto da microtrinca circular irregular na camada de esmalte, produzido por contaminação de carbonato de veio.

4. Resultados e Discussões – Teste 2

O objetivo do teste 2 é adicionar porcentagens de calcário incrustado (o mesmo utilizado no teste 1) em granulometrias mais finas e em menores porcentagens. As Porcentagens de calcário adicionado na massa coletada foram: 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 % nas seguintes granulometrias: #200 - 230, #230 - 325, #325 - 400, #400 - 500 ABNT.

Observando os resultados obtidos nos ensaios de absorção de água (Figura 21), verifica-se que conforme aumento do teor de calcário e da granulometria a absorção de água aumenta, isto ocorre porque durante o processo de sinterização há uma elevação na quantidade de fase porosa formada, somado à diminuição da fase

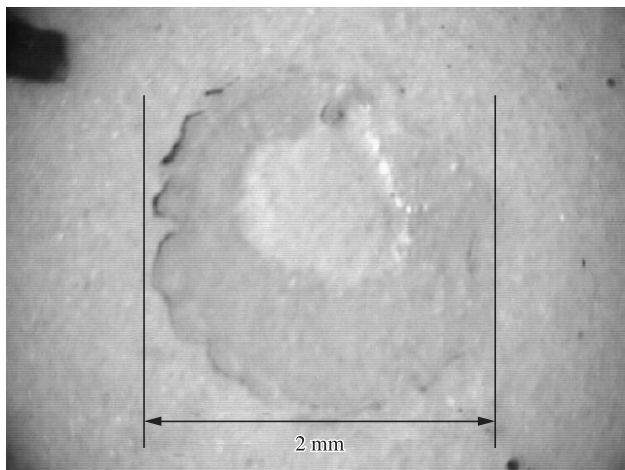


Figura 20. Foto da microtrinca circular irregular na camada de esmalte, produzido por contaminação de carbonato de veio.

vítrea, conferindo às amostras um aumento da porosidade provocando um aumento no percentual de absorção de água. Nota-se também que a absorção de água sempre é superior a da amostra referência, provando que, mesmo em granulometrias mais finas, o carbonato de veio provocará um aumento na absorção de água, em queima rápida.

Os resultados obtidos no ensaio de retração linear (Figura 22) demonstram que o aumento da porcentagem de calcário na massa produz diminuição da retração linear, isto ocorre devido à diminuição de formação de fase vítrea durante o processo de queima. O calcário possui a tendência de produzir fases cristalinas cálcicas e fase porosa, ou seja, quanto maior a formação de fase porosa menor será a formação de fase líquida. No caso em questão, os poros “afastam” os grânulos diminuindo a reatividade por difusão sólida, formando assim uma quantidade menor de fluxo líquido responsável pelo preenchimento dos poros e também pela retração, pelo menos em ciclo rápido de queima.

Observando a curva representativa da quantidade de furos produzidos ao adicionarmos calcário incrustado (Figura 23), nota-se que conforme se reduz a granulometria e a porcentagem de calcário presente nas peças, a quantidade de furos que afloram no esmalte diminuem consideravelmente. Deve-se levar em consideração o fato de que os grânulos de calcário estão acondicionados de forma aleatória, ou seja, o grânulo de calcário acomodado mais próximo da superfície da peça provocará fatalmente o aparecimento de um furo na camada de esmalte durante o aquecimento, principalmente, se o grânulo possuir dimensões superiores à malha 325 ABNT. Isto ocorre porque a liberação de CO₂ pelo contaminante será produzida de forma concentrada e pontual. Ao reduzir a concentração de calcário e a granulometria abaixo da malha 325 ABNT, os furos são cobertos por uma camada de esmalte formando as depressões (Figura 24). Nota-se que, ao utilizar grãos de calcário entre as granulometrias 400#-500# ABNT, as depressões e furos são praticamente eliminados.

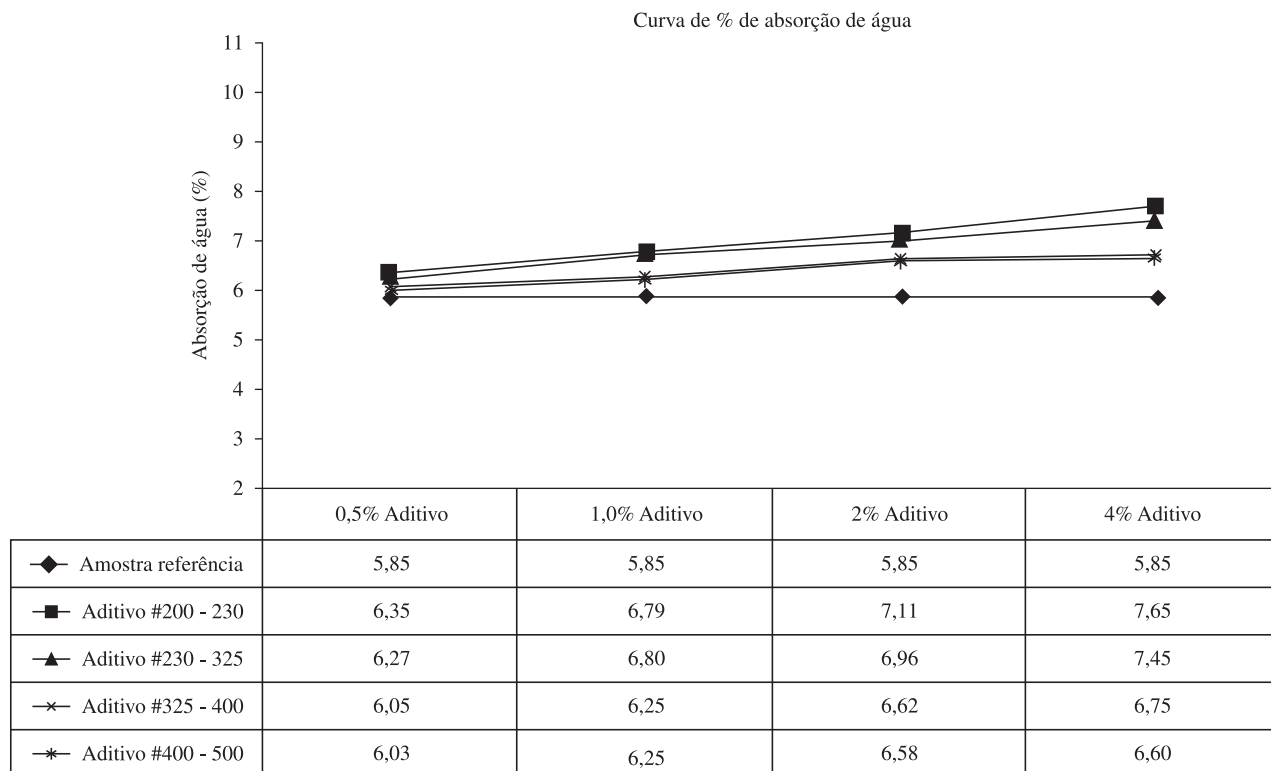


Figura 21. Curva da porcentagem de absorção de água das amostras compostas por massa utilizada nas indústrias cerâmicas da região de Santa Gertrudes contaminadas por calcário incrustado nas porcentagens de 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0% e nos intervalos da granulometria referentes às malhas 200-230, 230-325, 325-400 e 400-500. Queima realizada em forno a rolo com temperatura máxima de 1,116 °C e ciclo de 26 minutos.

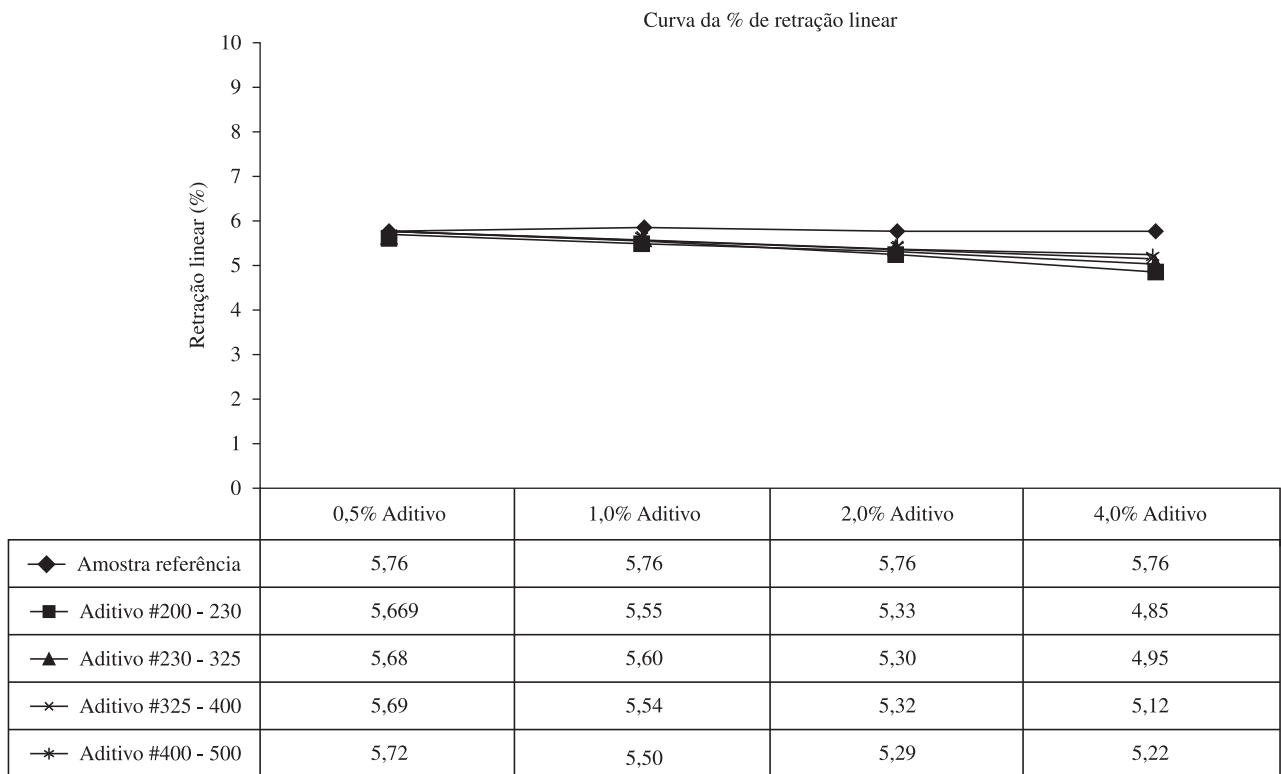


Figura 22. Curva da porcentagem de retração linear das amostras compostas por massa utilizada nas indústrias cerâmicas da região de Santa Gertrudes contaminadas por calcário incrustado nas porcentagens de 0,5, 1,0, 2,0, e 4,0% e nos intervalos de granulometria referentes às malhas 200-230, 230-325, 325-400 e 400-500 ABNT. Queima realizada em forno industrial com temperatura máxima de 1,116 °C e ciclo de 26 minutos.

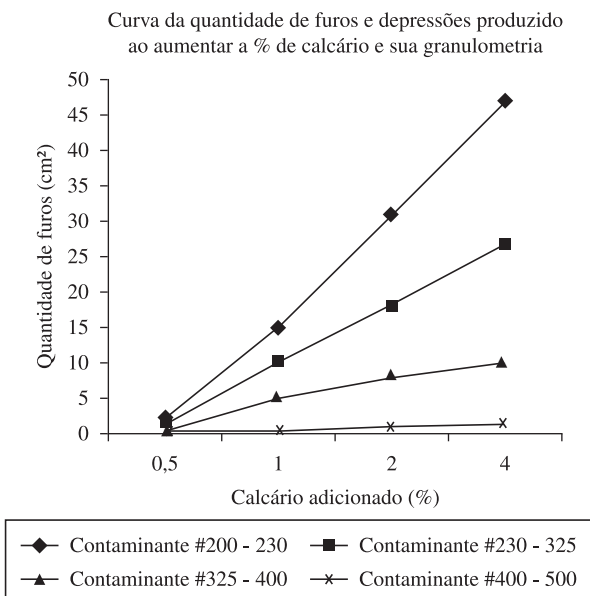


Figura 23. Curva comparativa da quantidade de furos e depressões ocorridas nas amostras compostas por massa utilizada nas indústrias cerâmicas da região de Santa Gertrudes aditivadas com calcário incrustado nas porcentagens de 0,5, 1,0, 2,0, e 4,0% e nas granulometrias referentes ao intervalo das malhas 200#-230#, 230#-325#, 325#-400# e 400#-500# (ABNT).

Isto porque ao se reduzir a granulometria do calcário há uma elevação da área superficial do grânulo, dispersando ainda mais o contaminante dentro da peça, diminuindo as áreas de elevada concentração de gases formados durante a decomposição do calcário. A redução da granulometria, ou o aumento da área superficial também é responsável



Figura 24. Fotomicrografia da depressão (a) no esmalte cerâmico produzido por contaminação de calcário incrustado na massa cerâmica do processo via seca de produção de pisos e revestimentos cerâmicos.

por facilitar a reatividade e a dissolução dos elementos no meio vítreo durante a sinterização. A concentração localizada dos gases de decomposição do calcário é o principal responsável por provocar o aparecimento de furos e depressões na superfície do esmalte.

5. Considerações Finais e Conclusões

A interpretação dos dados obtidos permitem concluir que os defeitos provocados pelos carbonatos na indústria de pisos e revestimentos cerâmicos estão diretamente relacionados à granulometria do contaminante e sua porcentagem nas massas. O principal defeito provocado pela presença de carbonatos nas massas

cerâmicas é o furo no esmalte. Este defeito deve-se principalmente porque o carbonato, durante o aquecimento na etapa da queima, produz reações de decomposição que liberam grande quantidade de gás carbônico de forma concentrada e pontual, aumentando assim a pressão interna na peça. Os gases produzidos movimentam-se pelos poros comunicantes separando a camada de esmalte provocando furos e depressões na superfície das peças cerâmicas.

Quanto mais grossas (acima da malha 40 ABNT) forem as massas cerâmicas contaminadas por carbonato, maior será a ocorrência de furos. As “erupções”, trincas superficiais e lascas causadas pela hidratação do calcário ocorrerão dependendo do teor de carbonato presente, ou seja, quanto maior o teor, maior será a ocorrência dos defeitos. Estes defeitos poderão ocorrer logo após a queima, a médio e também em longo prazo. Quando as erupções ou trincas ocorrem geralmente após o assentamento, caracteriza-se sua ocorrência como defeito oculto, ou seja, defeitos que aparecem em pavimentos cerâmicos que surgem após sua aplicação e não são detectáveis antes de sua aplicação.

A quantidade de furos produzidos nos pavimentos cerâmicos dependerá do tipo, teor de carbonato, de sua granulometria e do ciclo de queima. Comprova-se que mesmo realizando a moagem do material entre as malhas 325 e 400 ABNT, ainda poderá ocorrer o aparecimento de depressões no esmalte se forem encontradas porcentagens elevadas de carbonato, em ciclos de queima rápida (inferiores a 30 minutos), pois em altas porcentagens ocorre o aumento da concentração dos gases nos poros que se comunicam com a parte superior do pavimento, sendo que estes migram em grandes proporções para a camada do engobe e do esmalte.

As malhas utilizadas nas indústrias de revestimento por via seca (geralmente a # 40 e # 50 ABNT) não são eficazes, apenas atenuam a problemática. Cabe ressaltar que o carbonato presente na massa base utilizada na pesquisa (dolomita e calcita) forma cristais pequenos, normalmente menores que 100 µm, e ricos em minúsculas inclusões de illita, quartzo, albita, hematita, etc. Este aspecto facilita a reação de consumo do CaO, gerando fases silicáticas e minimizando a potencialidade de geração de defeitos, mesmo em ciclos de queima muito rápidos, como foi o caso desta pesquisa.

É importante salientar que as variáveis do processo produtivo tais como: ciclo de queima, pressão de prensagem, camada de esmalte e engobe, ponto de amolecimento do esmalte e engobe, entre outras, podem influenciar na ocorrência de furos no processo produtivo podendo potencializar o defeito ou até mesmo reduzi-lo a um nível aceitável, dependendo da condição de trabalho.

O dimensionamento das curvas de queima no processo produtivo influencia diretamente no aparecimento de furos provocados por calcários, pois curvas que apresentarem ciclos rápidos e poucos energéticos poderão fatalmente provocar o surgimento de furos, depressões e também erupções tardias na camada dos esmaltes. É necessário que haja tempo e energia suficientes para que o CaO e o MgO reajam com os demais constituintes da massa gerando fases cristalinas silicáticas estáveis ou maior quantidade de vidro. Isto é

possível através da regulação das rampas de pré-aquecimento e das rampas de queima.

Os carbonatos presentes nas massas cerâmicas também provocam aumento da absorção de água e queda na resistência mecânica das peças cerâmicas. As normas técnicas vigentes (NBR 13818) classificam os produtos pela % de absorção de água. O pólo cerâmico de Santa Gertrudes produz pisos com absorção de água maior ou igual a 6% e menor ou igual a 10%. Isto quer dizer que quanto maior a porcentagem de carbonatos nas massas cerâmicas maior será o custo para a realização do processo de queima, pois este necessitará utilizar níveis energéticos maiores e ciclos de queima mais longos para alcançar as exigências técnicas da norma em vigor, provocando assim um aumento de custo na etapa de sinterização.

A forma mais racional de evitar problemas e prejuízos por causa dos defeitos provocados pela ação dos carbonatos não deve estar focada em regulagens de processo, pois a presença desses contaminantes provoca aumento de custo como consumo de combustível e também perda de produtividade com o surgimento de defeitos aparentes e, posteriormente, de defeitos ocultos. Todavia se utilizarmos uma extração racional da matéria-prima, aplicando metodologia de extração seletiva do minério, pesquisa e treinamento da mão-de-obra, é possível estabelecer parâmetros de qualidade que garantam a homogeneidade e pureza das matérias-primas selecionadas e, por fim, reduzir os custos de produção e melhoria da qualidade e produtividade da indústria cerâmica de pisos e revestimentos cerâmicos.

Referências

1. ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS FABRICANTES DE CERÂMICA PARA REVESTIMENTO - ANFACER. **Anuário Cerâmico Brasileiro**. ANFACER, 2009.
2. ZANARDO, A. **Pesquisa geológica e de matérias-primas cerâmicas do centro nordeste do estado de São Paulo e vizinhanças**. 2003. 283 f. Tese (Livre-docência em Petrologia)-Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003.
3. CHRISTOFOLETTI, S. R. et. al. Os Principais Contaminantes Minerais das Rochas Sedimentares da Formação Corumbataí e sua Influência na Matéria Prima Cerâmica. **Industrial Cerâmica**, v. 8, n. 2, 2003.
4. ZANARDO, A. et. al. Característica mineralógicas y texturales de la materia prima utilizada por via seca em el polo ceramic de Santa Gertrudes - Brasil. In: WORLD CONGRESS CERAMIC TILE QUALITY, 9., Castellón. **Anais...** Castellón: Lougui Impresión, 2006. v. Pos, p. 183-186.
5. COSTA, M. N. S. et. al. Características Químicas Mineralógicas e cerâmicas das Argilas da Mina Granusso, Cordeirópolis - SP. **Industrial Cerâmica**, v. 12, n. 1-2, 2007.
6. NORTON F. H. **Introdução à Tecnologia Cerâmica**. São Paulo: Edusp, Editora Edgard Blücher, 1973. p. 324.
7. REBMANN, M. S. **Efeito da Adição de Carbonatos em Corpos Cerâmicos**. Campo Grande: Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, 1996.
8. GRIMSHAW, R. W. **The Chemistry and Physics Of Clays**. Ernest Benn Limited, 1971. p. 828-830.