

## ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE REVESTIMENTO CERÂMICO TIPO SEMI GRES COM DIFERENTES TEORES DE CaCO<sub>3</sub>.

Herbet A. Oliveira \*, Éden Cumpre Rabelo Jr. \*, Dr. José Carlos Bressiani \*\*

e-mail: herbert@sp.senai.br

Centro Nacional de Tecnologia em Cerâmica, Plásticos e Química SENAI Mario Amato\*

Av. José Odorizzi, 1555 - São Bernardo do Campo/SP - 09861-000

IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares\*\*

Travessa R, 400 – Cidade Universitária – São Paulo/SP – 05508-900

### RESUMO

*Neste trabalho estudou-se a influência da adição do resíduo Lama de Cal da fabricação de celulose e papel, contendo basicamente CaCO<sub>3</sub>, em revestimento cerâmico tipo semi gres. As adições de resíduo na massa cerâmica foram feitas na proporção de 2, 3, 4, 5, e 7,5% em peso. O processamento foi realizado seguindo as condições padrões para fabricação deste material. Após queima, o material foi caracterizado quanto a difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura e EDS(energy dispersive spectroscopy).*

*Os resultados mostraram que até 3% de resíduo em peso, o mesmo atua como fundente. Acima deste valor, observa-se aumento da porosidade, alterando as propriedades do produto final.*

PALAVRAS CHAVES: Revestimento Cerâmico, Microestrutura, Calcita

## 1-INTRODUÇÃO

As fábricas brasileiras que produzem revestimento cerâmico tipo semi gres via úmido utilizam normalmente a seguinte faixa de composição de matérias-primas (ver Tabela I):

Tabela I: Formulação básica de revestimentos cerâmico tipo semi gres<sup>(1)</sup>

Matéria-prima	(%)
Argila plástica	15-30
Argila arenosa	0-50
Quartzo	0-20
Feldspatos/filitos	30-50
Talcos	0-5

As argilas são materiais plásticos que conferem resistência mecânica ao corpo cerâmico na fase da prensagem, além de fornecer os óxidos  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  que auxiliam na formação da estrutura do produto final. Os filitos e/ou feldspatos fornecem os óxidos de  $K_2O$ ,  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  que contribuem para formação da fase vítrea com conseqüente aumento da retração e redução da porosidade. A  $SiO_2$  na forma de quartzo ou areia, melhora a permeabilidade da peça, facilitando a saída de gases gerados durante a secagem e queima, sendo também um dos responsáveis pelo elevado valor de coeficiente de dilatação térmica linear, além de favorecer a formação das fases cerâmicas. O talco fornece os óxidos  $MgO$  e  $SiO_2$  que auxiliam na estabilização dimensional, é fundente e aumenta a resistência ao choque térmico. A calcita na forma de  $CaCO_3$  é utilizada por algumas empresas até 3% por sua ação fundente<sup>(2)</sup>.

Este estudo foi realizado com objetivo de se reaproveitar resíduos a base de  $CaCO_3$  em composições de massas de revestimento semi gres a partir de um fabricante nacional, que esta contemplado nos Anais do 43<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica. Nas Tabelas II e III estão as análises químicas das matérias-primas e das composições de massa utilizadas no estudo e na Tabela IV a análise química das massas estudadas<sup>(3)</sup>.

Tabela II: Análise química das matérias-primas que compõem massas de revestimento do tipo semi gres (valores expressos em %)<sup>(3)</sup>

Matéria prima	P.F	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Arg.Arenosa.	15,66	44,6	0,33	31,65	1,22	0,18	0,63	4,60	0,77
Arg.Plástica	11,71	48,2	0,17	29,62	4,5	0,33	0,57	2,12	1,47
Filito	3,40	72,9	0,17	17,50	1,57	0,01	1,38	0,26	2,82
Feldspato	6,30	51,1	0,19	29,20	6,16	0,09	0,49	0,81	5,59
Calcita	44,0	1,31	-	0,90	0,8	53,0	-	-	-
Talco	4,30	68,2	-	1,10	0,79	0,04	24,88	-	-

Tabela III: Composição das massas semi gres<sup>(3)</sup>

MATÉRIAS PRIMAS	PADRÃO	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	S <sub>5</sub>	S <sub>7,5</sub>
Argila Arenosa	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
Argila Plástica (%)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Filito	47,5	47,5	47,5	47,5	47,5	47,5
Talco	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
Feldspato	9,5	7,5	6,5	5,5	4,5	2,0
Calcita	-	2,0	3,0	4,0	5,0	7,5

Tabela IV: Análise químicas das composições de massas semi gres<sup>(3)</sup>

(%)Composição	P.F	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Padrão PS	6,88	61,83	0,17	21,29	2,63	0,11	3,27	1,43	2,30
S <sub>2</sub>	7,63	60,82	0,16	20,74	2,51	1,17	3,27	1,12	2,19
S <sub>3</sub>	7,97	60,31	0,16	20,42	2,45	1,70	3,25	1,11	2,14
S <sub>4</sub>	8,33	59,89	0,17	20,20	2,39	2,23	3,28	1,12	2,08
S <sub>5</sub>	8,70	59,80	0,16	19,92	2,26	2,76	3,28	1,12	2,03
S <sub>7,5</sub>	9,81	58,01	0,19	19,28	2,18	4,08	3,29	1,11	1,89

O objetivo do trabalho é correlacionar a absorção de água das massas estudadas com a retração de queima a partir de análise microestrutural, utilizando-se as técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e EDS(energy dispersive spectroscopy).

## 2-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Preparação dos corpos de prova:

Os corpos de prova foram caracterizados através dos ensaios usuais de uma empresa nacional, sendo que somente os resultados de absorção de água e retração após queima são utilizados neste estudo. Foi realizado ensaio das massas semi gres padrão S<sub>3</sub> e S<sub>7,5</sub> de difração de raios X, por meio do difratômetro da marca Philips modelo PW 1710, nas seguintes condições: a radiação K $\alpha$ , no intervalo de 2 $\theta$  de 15° até 60° sendo que os corpos de prova já queimados sofreram moagem e peneiramento em peneira ABNT 200(74  $\mu$ m de abertura). Foi também realizado ensaio de microscopia eletrônica de varredura das amostras padrão e S<sub>7,5</sub> por meio do microscópio da marca Philips modelo XL30. Os corpos de prova utilizados no ensaio foram cortados no sentido longitudinal, em seguida embutidos em resina e polidos com lixa de SiC n° 1000 e pasta de diamante de 25, 15, 9,6 e 1  $\mu$ m respectivamente .

### 3-RESULTADOS E DISCUSSÃO :

#### 3.1-*Caracterização física:*

Os resultados de absorção de água e retração de queima são mostrados na Figura 1. Nota-se que na composição padrão de revestimento semi gres estudada originalmente não se utiliza  $\text{CaCO}_3$ . Ao adicionarmos  $\text{CaCO}_3$  a massa vai reduzindo a sua porosidade e aumentando a sua retração até o limite de 4%, quando a absorção começa a aumentar e a retração diminuir, descaracterizando o produto.

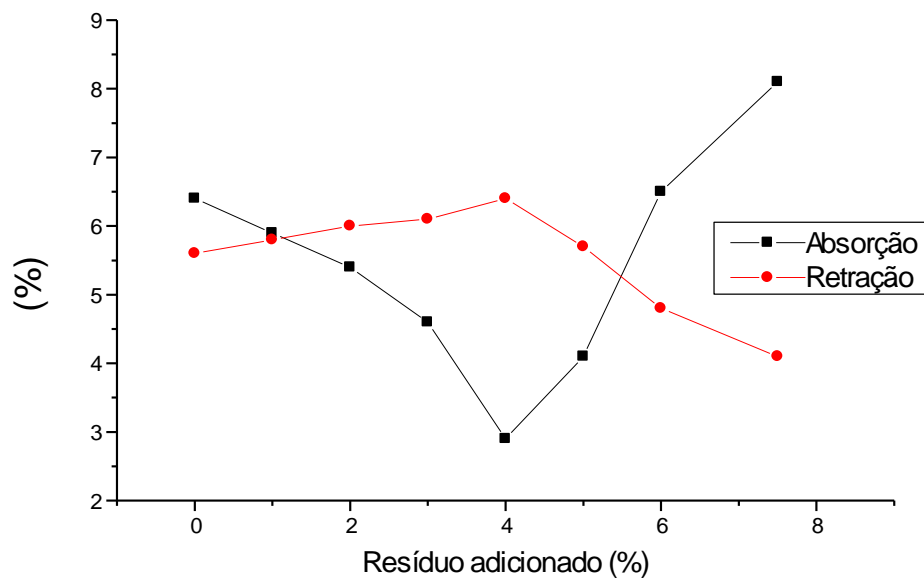


Figura 1: Curva de absorção de água e retração de queima das massas em estudo

#### 3.2-*Difratometria de raios X:*

Foram então realizados ensaios de difratometria de raios X das composições padrão, S<sub>3</sub> e S<sub>7,5</sub> vide Figuras 2, 3 e 4.

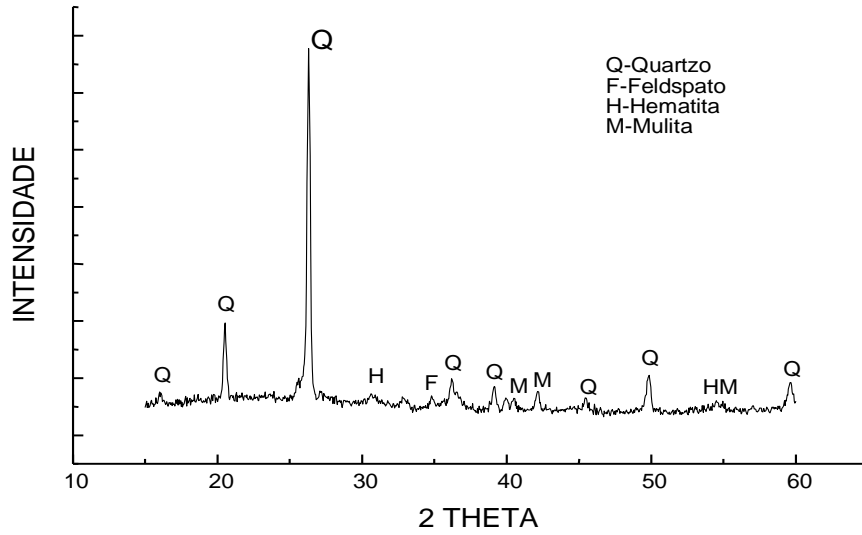


Figura 2: Difratoograma de raios X massa semi gres padrão

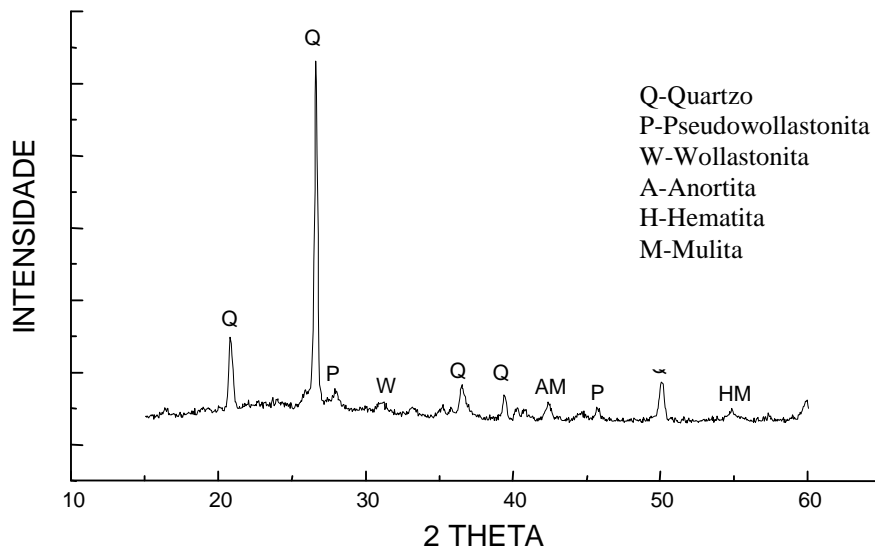


Figura 3: Difratoograma de raios X massa semi gres S<sub>3</sub>

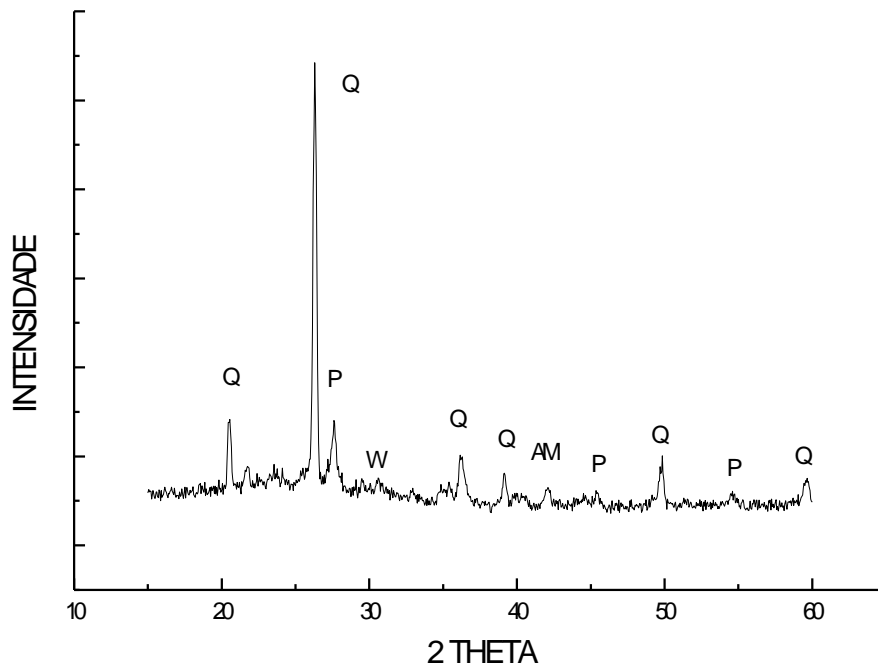


Figura 4: Difratoograma de raios X massa semi gres S<sub>7,5</sub>

Os resultados dos ensaios de difratometria de raios X mostram que na massa semi gres padrão existe a presença de feldspato, quartzo livre, mulita e fase vítrea. Com a introdução de 3% de calcita na formulação S<sub>3</sub>, nota-se a presença além das fases já citadas, existem as fases pseudowollastonita, wollastonita e anortita. Ao adicionarmos maior quantidade de calcita, aumenta-se a quantidade das fases pseudowollastonita<sup>(4)</sup>.

### 3.3- MEV-Microscopia eletrônica de varredura

Os ensaios de MEV mostram claramente que na formulação S<sub>7,5</sub> (Figura 6), observa-se aumento das dimensões dos poros em relação a formulação padrão (Figura 5). Isto se deve provavelmente à maior liberação de CO<sub>2</sub> e a redução da fase vítrea. Foi realizado também análise de elementos presentes nas amostras utilizando as técnicas de EDS ver Tabela VI.

Tabela VI: EDS das massas semi gres

Elementos	(%) em elementos					
	Padrão			S <sub>7,5</sub>		
	1	2	3	1	2	3
Si	100	62,05	62,74	100	53,76	69,26
K	-	16,33	13,07	-	8,36	-
Ca	-	1,14	0,58	-	4,54	-
Fe	-	1,50	2,79	-	4,53	-
Mg	-	2,58	2,07	-	5,21	30,74
Ti	-	0,31	0,21	-	0,21	-
Al	-	17,12	18,28	-	23,61	-

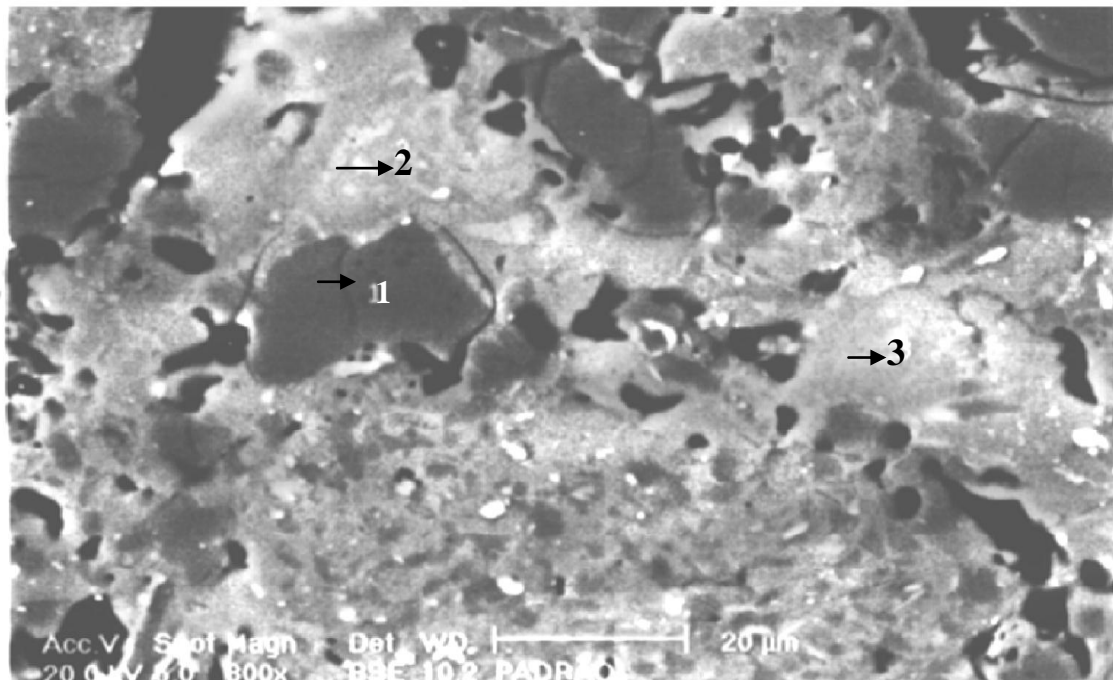


Figura 5: MEV massa semi gres padrão aumento 800X.

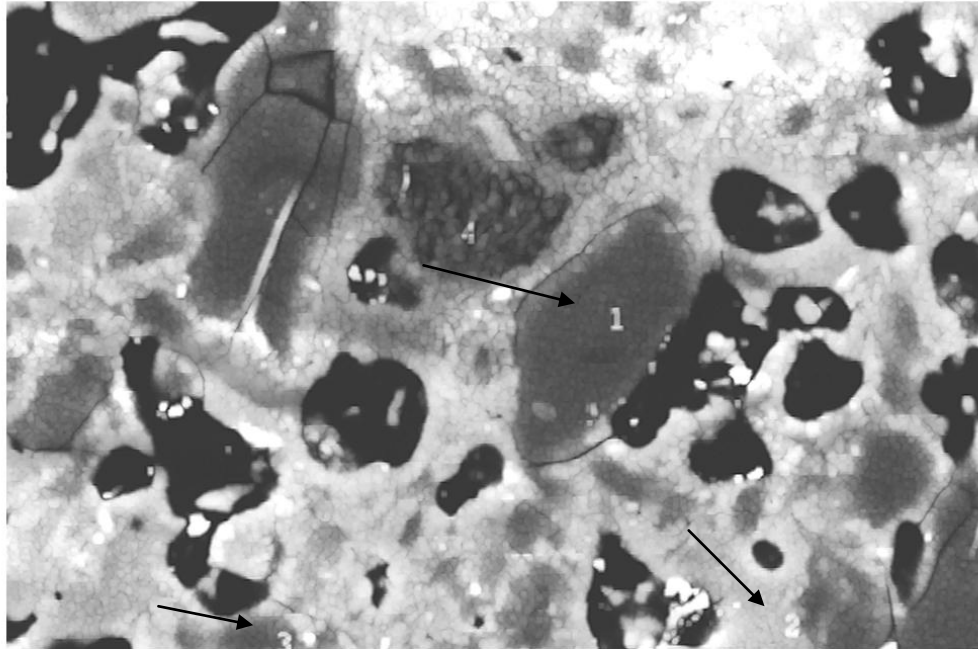


Figura 6: MEV – massa semi gres contendo 7,5% de calcita aumento 800X

Os resultados do EDS mostram que os pontos n<sup>os</sup> 1 em todas as formulações, trata-se provavelmente de quartzo; os pontos n<sup>o</sup> 2 e 3 da formulação padrão pode ser caracterizado pela fase vítrea, principalmente em função da alta porcentagem de K. O ponto n<sup>o</sup> 3 da formulação S<sub>7,5</sub>, trata-se provavelmente da fase enstatita que é um silicato de magnésio, que pode ser formada nestes tipos de massa<sup>(5,6,7)</sup>.

#### 4-CONCLUSÕES

O CaO introduzido em massas de revestimento cerâmico tipo semi gres através do CaCO<sub>3</sub> atua como fundente até o limite de 3%, pois forma eutéticos com a SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1170°C demonstrados em diagramas de fase. Acima de 3%, o CO<sub>2</sub> introduzido gera maior quantidade de poros e o CaO agora em excesso, tem menor solubilidade, reage com a SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e outros constituintes da massa dando lugar a novas fases cristalinas como pseudowollastonita, wollastonita, aumentando a absorção de água.

O CaCO<sub>3</sub> em baixas porcentagens é um fundente que auxilia a reduzir a absorção

de água dos produtos cerâmicos, mas deve ser utilizado como muito cuidado, pois mediante pequena variação de temperatura pode chegar a fusão ou formar outras fases aumentando a porosidade do produto.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1-BARBA,A., et al., **Materias primas para la fabricacion de soportes de baldosas cerâmicas**, Editora ITC – Instituto de Tecnologia Cerâmica, Espanha, 1997:
- 2-E.SANCHES, et al., **Defeitos em revestimentos cerâmicos; suas causas e soluções**. Editora ABC, São Paulo, 1997;
- 3-OLIVEIRA,A. H. , BRESSIANI, C.J. ; CUNHA, S.E., **Aproveitamento de resíduo do processo de papel em massas de revestimento semi gres**. Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, 1999
- 4-VENTURI,V.,**Tecnologia Ceramica –Le Piastrelle**.Ed.Faenza editrice,Itália,1986.
- 5-GROSJEAN,P. Influence of talc on single-fired white floor tile bodies. **Interceramic**,nº5, p.23-26,1986.
- 6-GROSJEAN,P. The contribution of talc to fast once-firing of earthenware bodies part 2:Search for the Optimum Body.**Interceramic** nº3, p. 20-23,1985.
- 7-CINI,L. **Guida All'Interpretazione dei Diagrammi di Stato in Fase Condensata**, Editora Faenza editrice, Itália, 1997.

## SEMI GRES CERAMIC TILE MICROSTRUCTURAL ANALYSIS WITH DIFFERENT CaCO<sub>3</sub> QUANTITY

In this work were studied the influence of adiction of waste lime from the paper production, basically made of CaCO<sub>3</sub>, in ceramic stoneware tile. The adiction of waste in the ceramic tile were made in the proportion of 2,3,4,5, and 7% of weight. The process was realized according to the standart condicion for processing of this material.. After fire, the material was characterized by X-ray diffractometry of and scanning electronic microscopy and EDS (energy dispersive spectroscopy).

The results showed that 3% of waste in weight, acts as melt, with the reduction of porosity. Above this value, there is an increment of porosity, changing the final properties of the product.