

**OBSERVAÇÕES DO COMPORTAMENTO DAS MATÉRIAS-PRIMAS CERÂMICAS
NA QUEIMA**

K.R. Ferrari ¹; P. M. de Figueiredo Filho ²; L. A. Machado ³; J.O.A., Paschoal ²

¹ Bolsista do CNPq – Doutorado – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN – SP – Travessa “R”, n.º 400 – Cidade Universitária – CEP.: 05508-900 – Departamento de Engenharia Química e Ambiental – MQ.
E-mail: kferrari@net.ipen.br

² Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN – SP

³ Sant’Ana S/A Indústria Gerais

RESUMO

A utilização combinada das técnicas ATD/TG e DRX em amostras de revestimento cerâmico, antes e após a queima, foi realizada com vistas a investigar as principais transformações durante o processo de queima. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura na avaliação do produto final, ação dos fundentes e dos materiais vítreos formados ⁽³⁾, além da observação das interfaces corpo cerâmico-engobe-esmalte. A observação conjunta das micrografias e difratogramas de raios X mostra a destruição dos minerais como feldspato, ilita, caulinita e quartzo, contribuindo para a formação da fase vítrea e, a temperatura de 1000°C, para a nucleação da mulita, que ocorrem na massa, de modo que, através de observações em corpos de prova, pode-se determinar os fatores mais influentes na formulação, ou seja, quantidade de fundentes, como feldspatos e calcita.

Palavras-chave: Interface corpo cerâmico – esmalte; sinterização; transformações mineralógicas, cerâmica de revestimento

INTRODUÇÃO

O setor de revestimento cerâmico brasileiro, apesar do seu grande dinamismo empresarial no sentido de se manter atualizado tecnologicamente com investimentos anuais da ordem de US\$ 150 milhões, tem baseado a sua estratégia de modernização na aquisição de tecnologia de processo e produto, principalmente, da

Itália e Espanha. Essa política de aquisição tecnológica no exterior determinou o afastamento entre esse setor e a comunidade científica e tecnológica brasileira, o que tem dificultado estabelecer no país uma capacitação para inovação tecnológica e aumentar a nossa competitividade no mercado mundial. Para reverter essa situação, a indústria brasileira de revestimento cerâmico e algumas instituições de pesquisa estão buscando formas de interação com vistas ao desenvolvimento e integração tecnológica da cadeia produtiva do revestimento cerâmico ⁽¹⁾.

A produção de revestimentos cerâmicos (pisos e azulejos) compreende uma seqüência de etapas físico-químicas para que os produtos adquiram as propriedades úteis desejadas ⁽²⁾. De todos os estágios deste processo de produção, o de queima é o mais importante, sendo que, aliado a ele está a composição da massa do corpo cerâmico (p. ex.: caulinita, talco, filito, taguá verde e calcita) ⁽³⁾, ⁽⁴⁾, ⁽⁵⁾.

Durante o processo de queima da peça cerâmica, os fundentes aceleram a formação dos materiais vítreos que recobrirão uma certa quantidade de poros, resultando num produto com qualidades intrínsecas melhores, como por exemplo maior estanqueidade a água, maior resistência mecânica entre outras melhorias ⁽³⁾. É comum a adição de fundentes para a formação de um corpo cerâmico compacto e melhoria de algumas qualidades intrínsecas do produto final, porém, é importante salientar que as quantidades devem ser controladas, pois uma vez que os poros são fechados podem gerar tensões internas no material resultando no surgimento de trincas e, conseqüentemente, diminuindo a resistência mecânica do corpo cerâmico. Podem também resultar em alterações dimensionais, como retração causada pela aproximação das partículas ⁽³⁾, ⁽⁶⁾.

As matérias-primas não plásticas (feldspatos, feldspatóides, quartzo, carbonatos, talcos, entre outros) atuam reduzindo a plasticidade e facilitando a defloculação da barbotina. Além disso, aumentam o tamanho do poro, e portanto, a permeabilidade da peça, facilitando a secagem e a desgaseificação durante o pré-aquecimento. Proporcionam ainda uma série de óxidos que durante a queima podem reagir com o resto dos componentes ou permanecerem inertes, trazendo diferentes propriedades ao produto: os óxidos originados da decomposição dos

carbonatos são capazes de reagir com a sílica e com a alumina, provenientes da desidroxilação dos argilominerais para formar fases cristalinas estáveis ⁽⁷⁾.

Os feldspatos, normalmente sódicos e/ou potássicos, ao fundirem proporcionam as primeiras fases líquidas diminuindo a temperatura de queima. O papel do talco é muito semelhante ao dos feldspatos, sendo utilizado para favorecer a fusão das massas cerâmicas ao formar misturas eutéticas com as demais matérias-primas habitualmente utilizadas ⁽⁶⁾, ⁽⁷⁾. O quartzo atua como inerte aumentando a refratariedade da composição e seu coeficiente de dilatação e diminuindo a contração da queima ⁽⁷⁾.

O setor de revestimento cerâmico no Brasil, apesar de seu grande dinamismo empresarial, tem baseado sua estratégia de modernização na aquisição de tecnologia do exterior. Conseqüentemente, com falta de integração tecnológica na cadeia produtiva, desde do fornecedor de matéria-prima até a utilização do produto final ⁽¹⁾.

Os produtos originários de outros países foram desenvolvidos a partir da utilização da matéria-prima disponível, tanto em abundância como em qualidade. O conhecimento do papel de cada constituinte na massa de revestimento cerâmico, proporcionará o desenvolvimento de produtos com qualidade idênticas ou superiores aos paradigmas estrangeiro, utilizando matéria-prima abundante no país, que não, necessariamente, os são em outros contextos geológicos. Por outro lado, a tentativa de imitar a produção a partir da matéria-prima eleva os custos.

As observações através de técnicas combinadas ajudam a conhecer a influência da composição das massas que compõem o corpo cerâmico, engobe e esmalte durante a queima da peça. O objetivo deste trabalho é utilizar as técnicas combinadas para compreender as interações físico-químicas das diferentes matérias-primas durante a sinterização do corpo cerâmico. A identificação das reações dos eventos térmicos associados às reações químicas e transformações físicas com a aplicação das técnicas ATD/TG, relacionadas com os resultados de difratometria de raios X, permite investigar as principais transformações e durante a queima. Com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV), pode-se realizar a observação microestrutural das peças cerâmicas, avaliando a eficiência do

processo de queima pela observação da quantidade de poros formados pelos gases gerados pela reação dos componentes da massa cerâmica durante a queima, que pode ser avaliada através dos raios dos poros, apresentado no produto final. Permite também, além da observação da interface corpo cerâmico-engobe-esmalte, observar a ação dos fundentes e a formação dos materiais vítreos ⁽³⁾, podendo servir de base para o estabelecimento de especificações de controle de massa, permitindo a previsibilidade para tomar ações corretivas e, até, dar subsídios à orientação da lavra.

MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE

Análise Termodiferencial / Termogravimétrica

O método de Análise Termodiferencial associado à Termogravimetria (ATD/TG) consiste no aquecimento, em velocidade constante, da amostra, juntamente com uma substância termicamente inerte (Al_2O_3), registrando as diferenças de temperatura e massa entre o padrão inerte e a amostra em estudo. Quando ocorrem transformações endotérmicas ou exotérmicas, estas aparecem como deflexões em sentidos opostos na curva termodiferencial ou termograma ⁽⁶⁾. A análise foi realizada em aproximadamente 0,2g de amostra, num equipamento ATD/TG marca Netzsch modelo STA 409C/7/E, velocidade de aquecimento de 10°C/minuto até a temperatura de 1200°C em atmosfera de nitrogênio Super Seco.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens das amostras de revestimento cerâmico foram obtidas em um sistema combinado de Microscópio Eletrônico de Varredura Phillips XL30 e um microanalisador EDX provido de recursos para processamento e quantificação de imagens. Foram coletadas imagens de elétrons retroespalhados (BSE) a um potencial de aceleração de 25KV com ampliações variando de 200X a 800X. As peças cerâmicas foram aparadas em cortador de precisão com disco diamantado; embutidas em resina à base de poliéster; impregnadas a vácuo com resina a base de epoxi; lixadas em lixas de carbeto de silício, grana de 600 mesh; polimento grosso com pasta de diamante de 6 μ m e 3 μ m e o polimento fino com pasta de diamante até 1 μ m ⁽⁸⁾, ⁽⁹⁾, ⁽¹⁰⁾.

Difratometria de Raios X

Utilizou-se um equipamento de difração de raios X marca Siemens, modelo D5000, com capacidade de análises ininterruptas de 40 amostras, acoplado a um microcomputador com o software DiffracAT Plus para identificação das fases e tratamento de dados. Foram analisadas amostras de massas cerâmicas secas à temperatura de 60°C por um período de 24 horas e amostras calcinadas às temperaturas de 900°C e 1000°C, ambas pelos períodos de meia hora e uma hora. Os difratogramas de raios X foram obtidos com o ângulo inicial de varredura de $3^\circ 2\theta$ e o final de $65^\circ 2\theta$. O ângulo do passo foi de $0.05^\circ 2\theta$ e o tempo de 1 segundo, proporcionando a detecção da maior parte das reflexões dos argilominerais da massa do corpo cerâmico. A fonte de raio X foi CuKalfa, operando a 40 KW e $40\mu\text{a}$, Gobel Mirror (Marca registrada Siemens/Bruker).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos termogramas estão nas figuras 1 e 2. Os picos endotérmicos e exotérmicos permitem compreender as alterações no corpo cerâmico durante o aquecimento⁽³⁾. A água é eliminada com uma absorção de calor (picos endotérmicos a 126°C e 550°C - figura 1) e caracterizada pelas perdas de massa de 6,2% do início do aquecimento até a temperatura de 126°C e 4,9% entre 400°C e 550°C (Figura 2). Durante o aquecimento (a partir de 350°C até 1150°C) ocorrem as decomposições, tais como as dos carbonatos, com liberação de gases como o CO_2 ⁽⁶⁾. Estes gases se deslocam à superfície por forças de tensão superficial, formando os poros no interior da peça e, eventualmente bolhas, quando atingem a superfície da peça. Se a temperatura máxima de queima ou o tempo de permanência sob esta temperatura forem insuficientes, estes gases são aprisionados na região do esmalte formando bolhas⁽³⁾. Estas regiões podem ser observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), como as imagens obtidas pela análise de corpos de prova de um piso cerâmico (Figura 3a) e de um azulejo (Figura 3b), onde observam-se bolhas com diâmetros variando entre e $5\mu\text{m}$ e $50\mu\text{m}$.

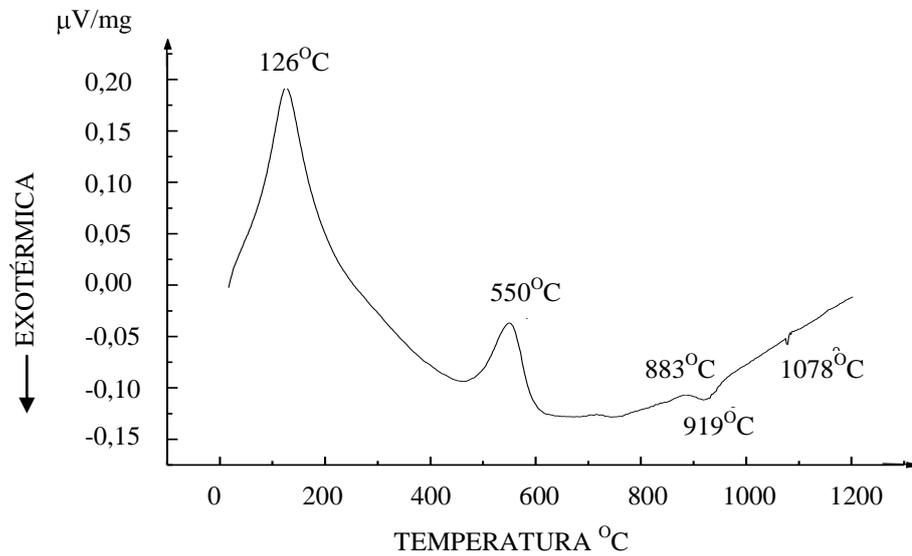


Figura 1: Curva termodiferencial da massa do corpo do revestimento cerâmico.

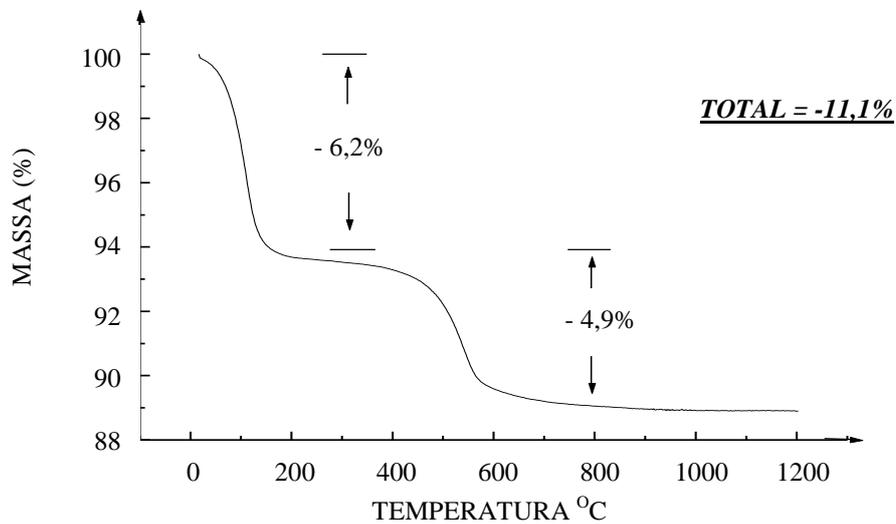


Figura 2: Curva termogravimétrica da massa do corpo do revestimento cerâmico.

As regiões demarcadas nas figuras 3a, 3b e 4 são, respectivamente:

- I. **corpo cerâmico** - podem apresentar vários componentes como por exemplo, a caulinita, o talco, o filito, o taguá verde e a calcita.

- II. engobe** - é uma mistura da massa do corpo cerâmico com o vidrado, sua função é a de proporcionar uma melhor adesão entre estas camadas.
- III. vidrado ou esmalte** - constituído por material vítreo coalescido, cujo objetivo é fornecer uma superfície dura, não-absorvente e de fácil limpeza.

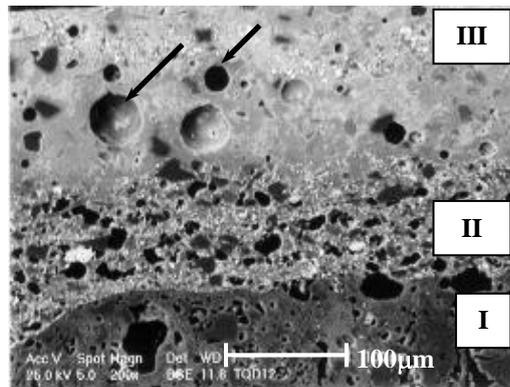


Figura 3a: Interface corpo cerâmico(I) – engobe(II) – esmalte (III) de um piso – setas indicam exemplo de bolhas aprisionadas.

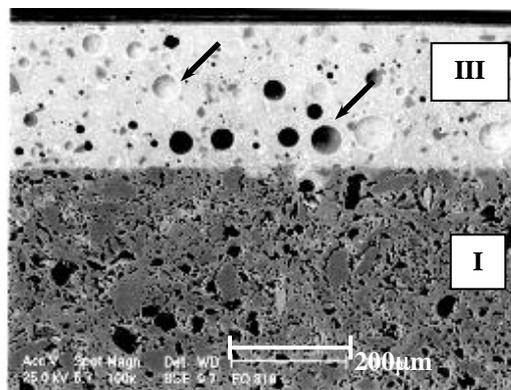


Figura 3b: Interface corpo cerâmico (I) – esmalte de um azulejo (III) – setas indicam exemplo de bolhas aprisionadas.

A mudança de temperatura proporciona transformações nos cristais. Um exemplo deste tipo de transformação ocorre com a sílica. Há, pelo menos, seis formas de sílica, além da possibilidade de ocorrer a dissolução dos seus grãos, formando uma fase vítrea ⁽³⁾, ⁽⁶⁾, ⁽¹¹⁾. Segundo SANTOS ⁽⁶⁾ a retração de queima da caulinita atinge o valor máximo a cerca de 950°C; a vitrificação se inicia entre 950°C e 1225°C devido à liberação de cristobalita (SiO₂), que irá reagir com óxidos metálicos livres, formando vidros. Este fenômeno pode ser observado na figura 4.

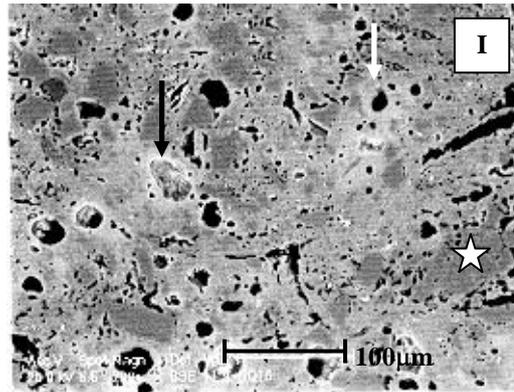


Figura 4: Corpo cerâmico (I) - material vítreo, ação dos cátions modificadores: seta branca – poro; seta preta – grão de calcita; estrela – grãos de quartzo.

As imagens da região do corpo cerâmico (I - Figura 4), proporcionam a visualização desta fase vítrea formada a partir dos silicatos. As regiões que apresentam cor uniforme (manchas), indicando uma superfície homogênea, caracterizam os arranjos cristalinos que estão fornecendo matéria para a formação da fase vítrea. A sílica passa, gradativamente, da fase cristalina, para a fase vítrea, com nuances cada vez mais claras a partir da região central (fase cristalina). Nota-se a influência do cálcio, em particular, como fornecedor de elementos que facilitam a formação da fase vítrea pela aura mais clara que contorna o grão, possivelmente grão de calcita.

Com exceção das partículas que se soltaram durante o polimento das amostras, as figuras 3a e 3b evidenciam uma grande quantidade de poros com diâmetros que variam de 50µm a 70µm, tanto na região do corpo cerâmico, como também nas regiões do engobe e do esmalte.

Este comportamento é observado também nos corpos de biqueima, conforme visível na figura 3b. Observa-se ainda, que na biqueima as bolhas aprisionadas são

provenientes da decomposição de compostos existentes no esmalte, constituindo em mais de 20% da área analisada e que, possivelmente teriam sido eliminadas com um período de queima maior ou uma temperatura mais elevada.

Com auxílio da técnica de difratometria de raios X é possível constatar as transformações das substâncias cristalinas da massa do corpo cerâmico no processo de queima. A tabela I apresenta as distâncias interplanares d em angstroms (Å) características dos componentes da massa cerâmica estudada tanto após a secagem como após a calcinação, verificando as modificações ocorridas.

Tabela I: Identificação das substâncias cristalinas da massa cerâmica, antes e após a queima, através dos valores das distâncias interplanares - d (Å) obtidos por difração de raios X.

| Condições da Amostra | Distância Interplanar d (Å) do grupo do argilomineral identificado | | | | |
|--|--|------------------|------------------|---------|------------------|
| | Caulinita | Ilita | Feldspato | Quartzo | Mulita |
| Amostra Seca 60°C por 24 horas | 7,184 | 10,003 | 3,251 | 4,266 | NÃO DETECTADA |
| | 4,459 | 4,975 | | 3,336 | |
| | 3,579 | 2,977 | | 1,818 | |
| | 2,280 | 2,777 | | 1,541 | |
| Amostra Calcinação 900°C por 1/2 hora | NÃO DETECTADA | NÃO DETECTADA | 3,240 | 4,241 | NÃO DETECTADA |
| | | | | 3,340 | |
| | | | | 1,814 | |
| | | | | 1,540 | |
| Amostra Calcinação 900°C por 1 hora | NÃO DETECTADA | NÃO DETECTADA | 3,229 | 4,248 | NÃO DETECTADA |
| | | | | 3,337 | |
| | | | | 1,815 | |
| | | | | 1,540 | |
| Amostra Calcinação 1000°C por 1/2 hora | NÃO DETECTADA | NÃO DETECTADA | NÃO DETECTADA | 4,240 | 5,368 |
| | | | | 3,334 | 3,398 |
| | | | | 2,277 | 2,543 |
| | | | | 1,815 | 2,125 |
| | | | | | |
| Amostra Calcinação 1000°C por 1 hora | NÃO DETECTADA | NÃO DETECTADA | NÃO DETECTADA | 4,237 | 5,394 |
| | | | | 3,336 | 3,437 |
| | | | | 2,453 | 3,380 |
| | | | | 1,813 | 2,543 |
| | | | | | |

A observação dos difratogramas de raios X das amostras nas diferentes temperaturas de calcinação (Figura 5), permitem observar que a destruição da estrutura cristalina da caulinita e da ilita ocorrem ainda em temperaturas abaixo da temperatura máxima de queima (1175°C) e a nucleação da mulita se intensifica após atingida a temperatura de 1000°C. Observando-se a curva termodiferencial da figura 1, verifica-se que a nucleação da mulita ocorre a 918,8°C. A nucleação da mulita

também está relacionada com a cristalinidade da caulinita e impurezas. A presença de minerais com o ferro e o titânio aumenta ou intensifica a formação da mulita. Minerais contendo boro e cálcio atuam da mesma forma, porém em menor intensidade, a relativa influência destes elementos varia de acordo com a temperatura ⁽⁶⁾.

A observação conjunta das micrografias e difratogramas de raios X mostra a destruição dos minerais como feldspato, ilita, caulinita e quartzo, contribuindo para a formação da fase vítrea e, a temperatura de 1000°C, para a nucleação da mulita.

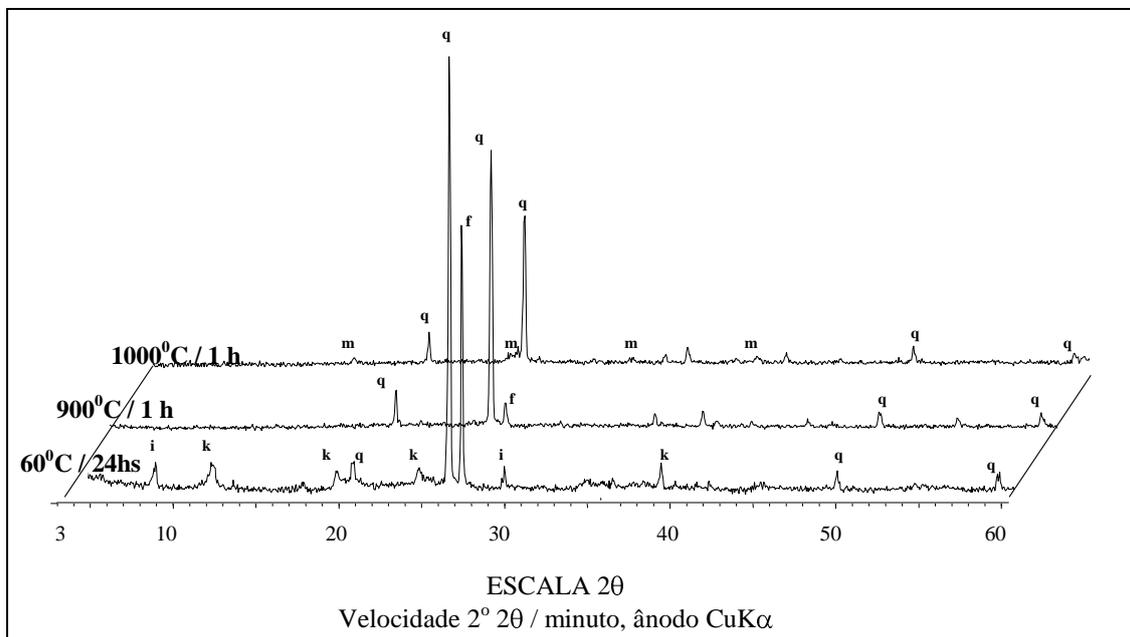


Figura 5: Difratogramas de raios X da massa de revestimento cerâmico.

k = Caulinita; **i** = Ilita; **q** = Quartzo; **m** = Mulita; **f** = feldspato

Na figura 5, entre as temperaturas de 60°C e 1000°C, verifica-se que o pico que representa o quartzo vai diminuindo, representando que a estrutura cristalina está se modificando para a formação da fase vítrea. Este processo é facilitado ⁽³⁾, ⁽⁶⁾, ⁽¹¹⁾, pela presença dos materiais fundentes, representado pelo o pico do feldspato, que a 1000 °C desaparece totalmente, indicando que a esta temperatura os materiais fundentes foram totalmente consumidos.

Estes resultados revelam que a qualidade do produto final dependerá, além de

outros fatores, principalmente, da composição da massa do corpo cerâmico e do controle de temperatura e tempo de queima.

CONCLUSÕES

A observação conjunta das micrografias e difratogramas de raios X mostra a destruição dos minerais como feldspato, ilita, caulinita e quartzo, contribuindo para a formação da fase vítrea e, a temperatura de 1000°C, para a nucleação da mulita, que ocorrem na massa, de modo que, através de observações em corpos de prova, pode-se determinar os fatores mais influentes na formulação, ou seja, quantidade de fundentes, como feldspatos e calcita.

O conhecimento da influência da composição das matérias-primas usadas permitirá estabelecer especificações para a matéria-prima de modo a poder manter estáveis as condições do processo.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho só pode ser realizado mediante a disponibilização dos equipamentos, colaboração e orientação dos pesquisadores e técnicos responsáveis pelos diversos laboratórios listados a seguir aos quais expressamos os nossos agradecimentos.

- Difractometria de Raios X — Instituto de Geociências – USP
- Termoanálises TG/DTA — Diretoria de Materiais – IPEN
- Microscopia Eletrônica de Varredura – Diretoria de Materiais – IPEN

Os autores também expressam seus agradecimentos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo apoio financeiro através do processo número 141955/96-1.

REFERÊNCIAS

- 1 PASCHOAL, J. O. A. (coord.) Projeto Plataforma para Indústria Brasileira de Revestimento Cerâmico – relatório final [S.l.] – Centro Cerâmico do Brasil, 1999.
- 2 COELHO, J.M. **A importância das matérias-primas minerais na competitividade de segmentos cerâmicos**. Campinas, SP: 1996. Dissertação (Mestrado) – Univ. Estadual de Campinas.
- 3 NORTON, F.H. **Introdução à tecnologia cerâmica**. Tradução Jefferson Vieira de Souza, São Paulo, ed. Universidade de São Paulo, 1973.

4. MARINO, L.F.B. **Estudo da expansividade de revestimentos cerâmicos porosos segundo composição mineralógica, pressão de compactação e temperatura de queima.** São Carlos, SP, 1997. Dissertação (Mestrado) Univ. Federal de São Carlos.
5. BARBA, A.; FELIU, C.; GARCIA, J.; GINÉS, F.; SÁNCHEZ, E.; SANZ, V. **Materias-primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas.** Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica – AICE, – Espanha, 1 ed., ISBN: 84-923176-0-4, 1997. p 15 – 33.
6. SANTOS, P.S. **Tecnologia de Argilas, Aplicada às Argilas Brasileiras.** São Paulo, Edgard Bluscher, ed. Universidade de São Paulo, 1975, v.1/2, p.45-55, p. 242 - 273, p. 393 - 405, p. 468 - 500.
7. MOTTA, J.F., CABRAL JR., M., E TANNO, L.C. Panorama das matérias- primas utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos, Divisão de Geologia do IPT-SP (relatório interno), 1999.
8. MARIANO, W.A; JORGE Jr., A.M.; PRIETO, M.A.M.L. Técnica de preparação de amostras para MEV. In: IV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA E TÉCNICAS ASSOCIADAS À PESQUISA DE MATERIAIS – MICROMAT-94, outubro 26-28, 1994. p. 515 – 518.
9. MORAES, S.A; CARVALHO, L.H.; RAMOS, S.M.L.S. Efeito da modificação superficial da bentonita nas propriedades morfológicas de compósitos de polipropileno / bentonita. In: IV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA E TÉCNICAS ASSOCIADAS À PESQUISA DE MATERIAIS – MICROMAT-94, outubro 26-28, 1994, p. 609 – 610.
10. HANAE, D.E.; SANTANA, B.N.; PERDIGÃO, M.N.R.V.; TOMAZI, R.; BOTTA F.J.W. Compositos cerâmica-metal obtidos por elaboração mecânica de ligas. In: IV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA E TÉCNICAS ASSOCIADAS À PESQUISA DE MATERIAIS – MICROMAT-94 outubro 26-28, 1994, p. 623-626.
11. KIRSCH, H. **Mineralogia aplicada: para engenheiros, tecnólogos e estudantes.** Tradução de Prof. Rui Ribeiro Franco. São Paulo, Polígono, ed. Universidade de São Paulo, 1972.

OBSERVATIONS OF THE BEHAVIOR OF CERAMIC RAW MATERIALS IN BURNING

ABSTRACT

The combined use of ATD/TG and DRX techniques in samples of ceramic tiles, before and after burning was accomplished with views to investigate the main transformations during the process of burning. The scanning electron microscope was used in the evaluation of the final product, observing the action of the fusing materials and of the formed vitreous materials ⁽³⁾, besides the observation of the interfaces biscuit-engobing-enamel. The observation of the micrographies and difratograms of rays X shows the destruction of minerals as feldspars, illite, kaolinite and quartz, contributing to the formation of the vitreous phase with increase of temperature, and the nucleation of mullite at 1000°C, occurring in the mass. Thus, through observations in test bodies, it can be determined the main factors to guide the mass formulation, such as amount of fusing materials, as feldspars and calcite.

Keywords: Interface ceramic body-it enamels; sintering; mineralogical transformations; ceramic tile