

Redução da susceptibilidade à deformação pirolástica das argilas do Pólo Cerâmico de Santa Gertrudes através da adição de matérias-primas

(Decrease of the susceptibility to pyroplastic deformation of clays of Santa Gertrude's region through addition of other raw materials)

A. C. A. Prado¹, A. Zanardo², M. M. T. Moreno, A. P. M. Menegazzo³

¹Pós-graduação em Geologia Regional, UNESP, Rio Claro, SP

²Departamento de Petrologia e Metalogenia, IGCE, UNESP, Rio Claro, SP

³Centro de Inovação Tecnológica, Centro Cerâmico do Brasil, Santa Gertrudes, SP
acap@rc.unesp.br

Resumo

A maioria das fábricas do Pólo de Santa Gertrudes usa as argilas desta região como única matéria-prima para a fabricação do suporte de revestimento BIIb. Estas argilas são compostas de uma forma geral por illita, albita, quartzo, hematita e em níveis localizados por carbonatos. Illita, hematita e carbonatos aumentam a susceptibilidade à super-queima e à deformação pirolástica. Esta susceptibilidade foi medida através de diagramas de gresificação. Foram testadas as seguintes amostras: perfil de uma mina (C); nível mais albitico desta mina (CV); misturas contendo CV e caulim; CV mais alumina; CV com feldspato potássico; CV com diabásio; CV mais caulim, feldspato e quartzo; CV mais diabásio e caulim; e uma massa industrial de porcelanato. As propriedades de CV variaram menos com a temperatura do que as de C. A adição de diabásio, alumina e feldspato potássico não alterou significativamente a inclinação das curvas de gresificação. A adição de caulim reduziu consideravelmente a susceptibilidade à super-queima e à deformação pirolástica, tendendo à estabilidade dimensional da massa de porcelanato. As variações da absorção e da retração com a temperatura foram menores na mistura que continha CV mais caulim, feldspato e quartzo, porém as peças dessa mistura ficaram frágeis. A massa composta por CV, diabásio e caulim também apresentou menor susceptibilidade à super-queima e à deformação pirolástica.

Palavras-chave: placas cerâmicas para revestimento, argilas vermelhas, Formação Corumbataí, grés, porcelanato, diagrama de gresificação.

Abstract

The majority of Santa Gertrudes region plants use the Corumbataí Formation material as the only raw material for BIIb ceramic tiles manufacture. The formation generally is composed by illite, albite, quartz, hematite and in specific beds by carbonates. The production of low porosity tiles is intricate mainly due to the larger occurrence of dimensional instability problems caused by over firing and pyroplastic deformation. Illite, hematite and carbonates increase susceptibility to these phenomena. This susceptibility was measured through vitrification diagrams. The influence of other raw materials over a feldspar rich lithotype of Corumbataí Formation was analyzed. The following samples were tested: a mine's outline (C), the more albitic level of this mine (CV), CV and Kaolin-bearing mixtures, CV plus alumina, K-Feldspar bearing CV, CV with diabase, CV plus kaolin/feldspar/quartz, CV plus diabase and kaolin. CV is less sensitivity to temperature variability than C. The addition of diabase, alumina and K-feldspar did not increase dimensional stability. Kaolin's addition considerably decreased the susceptibility to over firing and to pyroplastic deformation. The absorption water and linear shrinkage's variability with temperature of specimens with CV, kaolin, feldspar and quartz were small, but the mechanical resistance decreased. The CV-kaolin-diabase composition decreased the susceptibility of pyroplastic deformation.

Keywords: ceramic tiles, red clays, Corumbataí Formation, stoneware, porcelain stoneware, vitrification diagram.

INTRODUÇÃO

O pólo cerâmico de Santa Gertrudes é o principal produtor nacional de revestimentos cerâmicos. Grande parte do sucesso do pólo é devido ao baixo custo de sua matéria-prima e do processo de produção por via seca, o que possibilita a confecção de revestimentos com preços acessíveis para todas as classes sociais do Brasil. Apesar do incremento do consumo interno e da exportação, o volume de vendas não é suficiente para escoar toda a produção, em

função do extraordinário crescimento da produção do Pólo [1]. Uma das saídas para minimizar o excesso de produção é diversificar o tipo de produto e, assim, atingir outros mercados consumidores.

Atualmente, quase todas as fábricas do pólo produzem pisos do tipo BIIb (absorção de água entre 6 e 10%), moendo as argilas pelo processo via seca. Produtos com menores valores de absorção de água (AA), como o grés e, principalmente, o porcelanato, têm uma qualidade superior ao BIIb e têm um apelo comercial muito forte.

Uma massa base de porcelanato ($AA \leq 0,5\%$) contém uma mistura de matérias-primas: argilas caulínicas, argilas illíticas, feldspatos e quartzo, onde a composição e as porcentagens de cada matéria-prima são altamente controladas. A massa do grés ($0,5\% < AA \leq 3,0\%$) produzido na Espanha é formada por uma ou mais argilas constituídas por caulinita, illita, feldspato, quartzo e hematita [2], enquanto que a matéria-prima do Pólo de Santa Gertrudes é advinda de um depósito sedimentar, denominado Formação Corumbataí, que de uma forma geral contém illita, feldspato, quartzo, hematita e localmente carbonatos.

Essas diferenças nas composições das massas para os diferentes produtos têm uma razão: peças com menor AA são queimadas a mais altas temperaturas onde há maior possibilidade de ocorrer a super-queima e, até, a deformação pirolástica; illita e minerais contendo cálcio, magnésio e ferro tornam a massa mais sensível a esses dois fenômenos [3, 4].

Portanto, a princípio, o material da Formação Corumbataí é muito sensível a variações de temperaturas de queima e, conseqüentemente, susceptível à deformação pirolástica. Estudos mostram que a Formação Corumbataí apresenta uma variação composicional, principalmente na vertical [5]. Há níveis onde a presença de feldspato é alta, o percentual de illita é menor e, estes contêm um mínimo ou nenhum teor de carbonatos. Estes níveis mais feldspáticos adicionados com outras matérias-primas podem compor massas menos sensíveis aos problemas da super-queima. Sendo assim, este trabalho testou a sensibilidade frente à temperatura de queima de um nível desta formação, com essa característica mais feldspática, denominado CV, comparando-o com outras amostras: primeiramente, com uma amostra representativa de um perfil de 27 m da mesma mina que contém o litotipo CV, a fim de verificar seu desempenho frente aos demais materiais da formação; com amostras contendo o nível CV e aditivos. Os aditivos testados foram caulim, feldspato potássico (Feldspato MG), diabásio e alumina; com misturas contendo aditivos, de tal forma que suas formulações se aproximam daquelas típicas de grés e de porcelanato; com uma massa industrial de porcelanato.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os materiais foram analisados quimicamente por fluorescência de raios X, mineralogicamente por difração de raios X e microscopia óptica de luz transmitida. As densidades reais foram determinadas em picnômetro a hélio.

A argila CV e o perfil da mina (denominada C) foram britados, moídos em moinho de martelo e, posteriormente, moídos a seco em moinho de bolas por 8 h. O caulim e alumina testados já estavam previamente moídos e seus grãos eram inferiores a 45 μm . O quartzo, feldspato e diabásio foram moídos a seco em moinho de bolas até a redução da porcentagem das partículas mais grossas para valores equivalentes aos das argilas. A distribuição granulométrica foi controlada através de peneiramento a úmido - peneiras com abertura de 180, 150, 62 e 45 μm .

O caulim foi adicionado à argila CV nos teores de 11,5, 23 e 30% em peso; o diabásio no teor de 25%; a alumina no teor de 10%; o feldspato MG no teor de 10, 20 e 30%.

Dois formulações foram testadas: a mistura MA contendo 52% da argila CV, 23% do caulim, 23% de um feldspato potássico e 2% de quartzo; e a mistura MB com 57% de CV, 23% de caulim e 20% de diabásio.

As formulações testadas foram umidificadas pelo processo de re-granulação [6] com umidade de prensagem de 6,5%. A massa de porcelanato já estava atomizada e somente sua umidade foi acertada para 6,5%. Os corpos-de-prova foram prensados em prensa uniaxial de laboratório a uma compactidade (densidade a seco/densidade real) constante de 0,69. Os corpos foram secos em estufa a 110 °C por 24 h e queimados em forno gradiente. A velocidade de aquecimento e resfriamento e tempo de patamares foram sempre os mesmos, de forma que o tempo despendido para atingir a máxima temperatura de queima foi aproximadamente de 1 h com 3 min na máxima temperatura. As temperaturas máximas de queima variaram desde 990 até 1190 °C.

Para cada amostra foram queimados 5 corpos-de-prova em cada temperatura. A caracterização física consistiu em determinar a absorção de água (AA), a retração linear (RLT) e a resistência à flexão (TRF). Diagramas de gresificação (variação da AA e RLT com a temperatura de queima) foram plotados e comparados entre si.

O índice de pirolasticidade foi medido nas amostras padrões de comparação (CV e massa industrial de porcelanato) e nas amostras que se destacaram por sua maior estabilidade dimensional. Os corpos-de-prova tinham dimensões aproximadas de 2 cm x 15 cm, os ciclos de queima foram os mesmos empregados anteriormente.

A composição das amostras depois da queima de máxima densificação foi verificada através de difração de raios X. A microestrutura foi analisada opticamente em três situações: após a queima que gerou corpos com AA um pouco inferior a 3%, na queima de máxima densificação e após a ocorrência da super-queima, para tanto, foram confeccionadas lâminas delgadas dos corpos-de-prova.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise química das amostras está relatada na Tabela I. A alumina não foi analisada quimicamente, pois o padrão do aparelho de fluorescência de raios X está calibrado para amostras predominantemente silicosas, portanto o erro de leitura da alumina neste equipamento seria muito grande, porém, segundo seu fabricante, a composição química desta alumina é Al_2O_3 [7].

Os seguintes minerais foram identificados na argila CV: illita, quartzo, albita, hematita e clorita. C contém illita, quartzo, albita, hematita, clorita, corrensita e carbonatos (calcita e dolomita). Os carbonatos explicam o maior teor de CaO da amostra C em relação a CV e, apesar dos teores de MgO das duas amostras serem próximos, o magnésio de CV está primordialmente na estrutura da clorita, enquanto que em C está na dolomita. Há uma pequena diferença nos

Tabela I - Análise química das matérias-primas e das massas.
 [Table I - Chemical analysis of raw materials and blending.]

Amostra	Óxidos dos elementos químicos majoritários (%)										
	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
CV	2,27	69,28	13,97	5,45	0,54	0,02	0,45	1,64	3,11	3,22	0,11
C	3,51	67,30	13,60	5,32	0,50	0,08	1,80	1,52	2,87	3,34	0,19
Caulim	12,87	47,48	36,94	0,98	0,04	0,01	0,03	0,23	0,12	1,28	0,04
Feldspato MG*	0,3	65,17	18,8	0,06					2,83	12,43	
Diabásio	1,08	55,59	12,6	13,71	2,26	0,23	5,73	1,98	3,64	2,32	0,87
Feldspato-K	3,33	59,79	20,09	0,22	0,02	0,04	0,11	0,03	0,63	15,74	0,01
Quartzo	0,05	99,27	0,15	0,14	0,08	0,00	0,02	0,15	0,13	0,01	0,01
MA**	4,91	62,68	20,38	3,11	0,30	0,02	0,27	0,92	1,79	5,59	0,07
MB**	4,47	61,53	18,98	6,07	0,77	0,06	1,41	1,38	2,53	2,59	0,25
Porcelanato	4,74	70,44	19,82	0,45	0,23	0,05	0,33	0,31	1,69	1,90	0,04

*Fonte: Tecmill; **Composição calculada pela multiplicação dos teores das matérias-primas pelas respectivas composições químicas.

teores de SiO₂ e Na₂O entre essas amostras, sugerindo que CV contém mais sílica livre e albíta do que C.

Os minerais identificados na massa de porcelanato foram montmorillonita, caulinita, quartzo, feldspatos (microclínio e albíta) e picos com distâncias interplanares que correspondem aos picos da illita, sericita e muscovita, não foi possível somente com esse ensaio de difração identificar que mineral específico difratou tais picos.

As amostras após a moagem quase não continham partículas de tamanho superior a 180 µm, 5-10% das partículas tinham tamanhos equivalentes variando entre 150 e 45 µm (Tabela II). O que é semelhante ao usado na fabricação de grés por via úmida [8]. A quantidade relativa de partículas com tamanhos entre 180 e 45 µm das amostras foi similar.

A granulometria da massa de porcelanato não foi analisada, pois estava atomizada, e seus grânulos poderiam não se romper; conseqüentemente, a medida seria do tamanho dos grânulos, ao invés do tamanho de partículas.

As densidades reais determinadas em picnômetro de hélio de CV, C, caulim, feldspato MG, feldspato K, quartzo, alumina, diabásio e porcelanato foram 2,72, 2,73, 2,71, 2,63, 2,58, 2,69, 3,29, 2,91 e 2,72 g/cm³, respectivamente. A compactidade das amostras foi mantida constante em 0,69; para isto se modificou a densidade de prensagem.

A norma técnica ABNT 13818 [9] determina que a média da absorção de água de produtos tipo grés varie entre 0,5 e 3,0% e a norma ABNT 15463 [10] determina que a AA de porcelanatos esmaltados seja menor que 0,5% e, de porcelanatos técnicos, inferior a 0,1%. A máxima variação

Tabela II - Porcentual do tamanho de partículas.
 [Table II - Particle size percent.]

Tamanho equivalente da partícula Φ (µm)	$\Phi \geq 180$	$180 < \Phi < 150$	$150 < \Phi < 62$	$62 < \Phi < 45$	$\Phi \leq 45$
CV	< 0,1	0,1	2,7	4,3	92,9
C	< 0,1	< 0,1	1,5	1,7	96,8
CV + 11,5% de caulim	< 0,1	< 0,1	4,4	3,8	91,7
CV + 23% de caulim	< 0,1	< 0,1	2,4	2,6	95,0
CV + 30% de caulim	< 0,1	< 0,1	2,5	2,8	94,6
CV + 10% de feldspato MG	< 0,1	< 0,1	4,3	6,0	89,7
CV + 20% de feldspato MG	< 0,1	< 0,1	4,3	5,4	90,2
CV + 30% de feldspato MG	< 0,1	< 0,1	4,1	6,5	89,4
CV + 25% de diabásio	< 0,1	< 0,1	4,2	5,5	90,3
CV + 10% de alumina	< 0,1	0,0	3,0	3,9	93,1
MA	0,2	0,1	2,4	2,7	94,5
MB	< 0,1	0,2	5,7	4,1	90,0

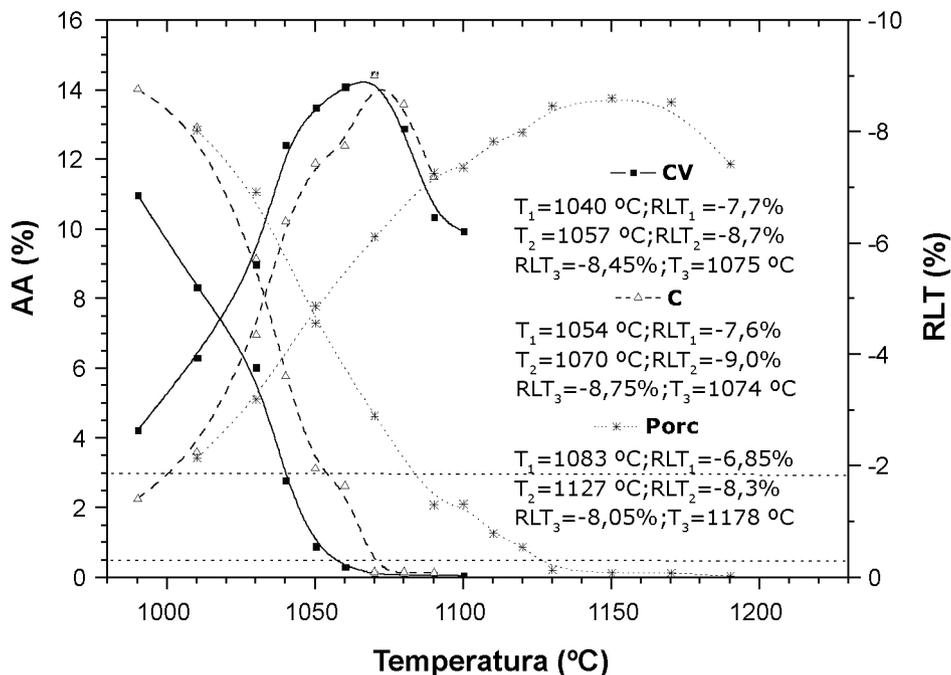


Figura 1: Diagrama de gresificação das amostras C, CV e Porc.
[Figure 1: Vitrification diagram of C, CV and Porc samples.]

permitida da dimensão média de cada placa cerâmica em relação à média da produção é 0,75% (produtos com área inferior a 50 cm²). Na análise dos resultados levaram-se em conta os limites superiores de AA de 0,5 e 3,0% e uma variação máxima de dimensão de 0,25%, o que equivale a 1/3 do permitido pelas normas, pois os corpos-de-prova confeccionados neste estudo são de pequeno tamanho, feitos em escala laboratorial. Acredita-se que a passagem para uma escala industrial, a variação da retração crescerá.

As Figs. 1-7 mostram os diagramas de gresificação das amostras. Todas as amostras foram comparadas com o litotipo CV e com a massa de porcelanato (Porc). A absorção de água diminui com o aumento da temperatura até atingir a máxima densificação e, posteriormente, fica constante. O módulo da retração aumenta com o aumento da temperatura até a máxima densificação, depois a retração diminui.

A sensibilidade da curva de gresificação foi analisada para os dois tipos de produtos, grés e porcelanato. Primeiramente, para cada amostra foi determinada graficamente: a temperatura T_1 e a retração RLT_1 que a amostra atinge uma AA de 3,0%; a temperatura T_2 e a retração RLT_2 que a amostra atinge uma AA de 0,5%; 0,25% foi subtraído de RLT_2 , originando RLT_3 , em seguida, foi determinada a temperatura T_3 acima de T_2 equivalente à retração RLT_3 . A razão entre a diferença da retração ($RLT_2 - RLT_1$) pela temperatura ($T_2 - T_1$) foi calculada para quantificar a sensibilidade para produzir placas tipo grés. Para o porcelanato, dividiu-se a variação de 0,25% da retração ($RLT_3 - RLT_2$) pela variação das temperaturas $T_3 - T_2$. Os resultados destas razões formam a Tabela III.

Comparando as duas amostras argilosas da Formação

Tabela III - Sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura quando a AA está entre 0,5 e 3,0% ($\Delta RLT_{1-2} / \Delta T_{1-2}$) e quando a AA é menor que 0,5% ($\Delta RLT_{2-3} / \Delta T_{2-3}$).
[Table III - Relationship between linear shrinkage and temperature in bodies with water absorption between 0.5 and 3.0% ($\Delta RLT_{1-2} / \Delta T_{1-2}$) and bodies with water absorption < 0.5% ($\Delta RLT_{2-3} / \Delta T_{2-3}$).]

Amostra	$\Delta RLT_{1-2} / \Delta T_{1-2}$	$\Delta RLT_{2-3} / \Delta T_{2-3}$
CV	0,059	0,014
C	0,088	0,063
CV + 11,5% de caulim	0,070	0,014
CV + 23% de caulim	0,050	0,013
CV + 30% de caulim	0,038	0,009
CV + 10% de feldspato MG	0,076	0,028
CV + 20% de feldspato MG	0,048	0,019
CV + 30% de feldspato MG	0,041	0,063
CV + 25% de diabásio	0,063	0,021
CV + 10% de alumina	0,042	0,021
MA	0,048	0,010
MB	0,050	0,013
Porc	0,033	0,005

Corumbataí (Fig. 1), a amostra representativa de uma frente de lavra (27 m), denominada C, é mais sensível à mudança da temperatura de queima do que o litotipo CV. Porc é bem mais refratário e sua RLT varia menos com a temperatura do que as outras duas amostras. Fica evidente como a composição da massa influenciou na queima da cerâmica. A illita começa a

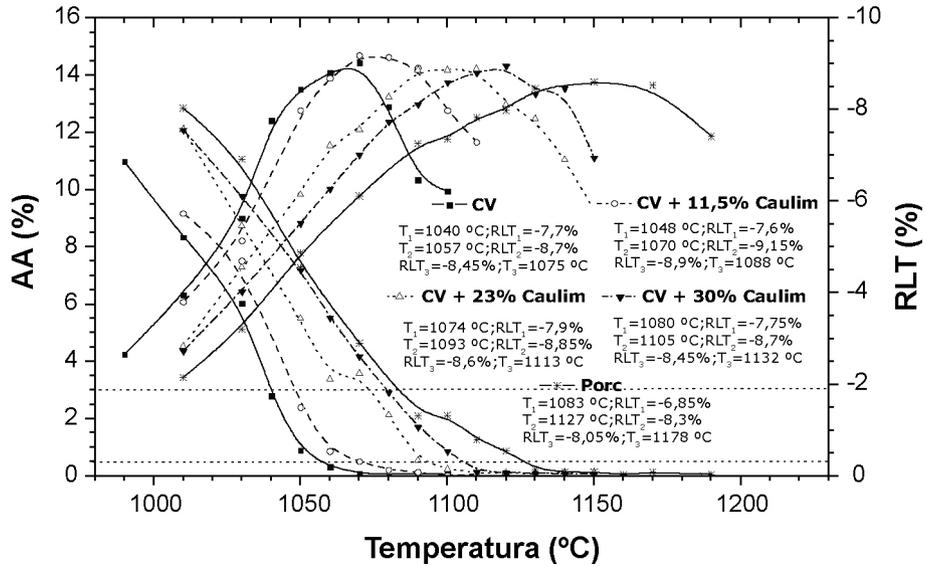


Figura 2: Diagrama de gresificação de CV, CV com adição de caulim e Porc.
 [Figure 2: Vitrification diagram of CV, CV with kaolin and Porc.]

formar fase líquida em temperaturas relativamente baixas e, por isso, as amostras da formação são mais fundentes do que Porc. A ausência de carbonatos e o menor conteúdo de argilo-minerais (illita) de CV geraram uma maior estabilidade das propriedades físicas, porém, ainda não o suficiente para eliminar ou minimizar os riscos de ocorrência da deformação pioplástica, principalmente se o produto final pretendido for o porcelanato. As temperaturas de queima do porcelanato relatadas pelas cerâmicas são em torno de 1200 °C. Nas condições de processamento (prensagem e queima) desta investigação, a massa industrial de porcelanato atingiu sua máxima densificação a aproximadamente 1150 °C. Portanto, é provável que todas as temperaturas do forno gradiente

testadas neste trabalho correspondam a temperaturas aproximadamente 50 °C superiores de fornos industriais.

A difração de raios X foi feita em corpos moídos de C e CV após a queima a 1070 °C. C apresentou resquícios de quartzo e albita e CV continha quartzo, hematita e albita.

O caulim é composto predominantemente por caulinita, com porcentagem subordinada de muscovita e há um pequeno excesso de sílica em sua composição, indicando a presença de pequena quantidade de sílica livre. A porcentagem de 23% de caulim para adição em CV foi escolhida, pois esta aumenta o teor de Al_2O_3 para aproximadamente 20% e a relação Al_2O_3/SiO_2 para 0,30, ou seja, valores intermediários de massas de grés, porcelanato vermelho e porcelanato

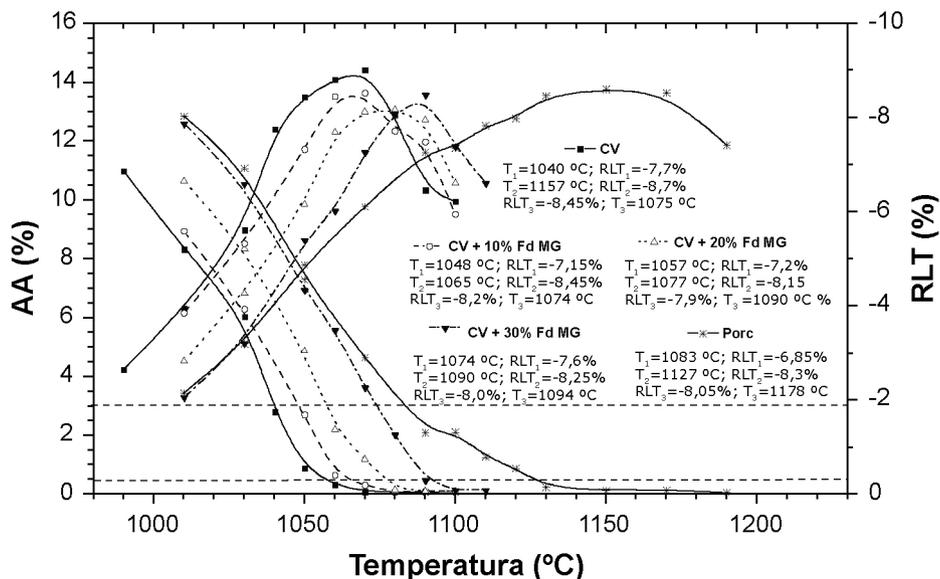


Figura 3: Diagrama de gresificação de CV, CV com adição de feldspato potássico e Porc.
 [Figure 3: Vitrification diagram of CV, CV with K-feldspar and Porc.]

branco tradicional [2, 11, 12]. A adição de caulim também leva à redução proporcional dos óxidos de ferro, cálcio e magnésio. Outros dois teores de caulim para a blendagem foram testados, um inferior e outro superior.

A adição de 11,5% de caulim não alterou significativamente a curva de gresificação de CV. Já, a adição de teores mais altos de caulim (23 e 30%) aumentou sensivelmente a faixa de temperatura de queima trabalhável. Portanto, a variação da retração linear com a temperatura foi muito menor nas amostra com 30% de caulim do que na amostra formada somente pelo litotipo albitico da Formação Corumbataí (Tabela III e Fig. 2).

As análises difratométricas foram realizadas nas amostras contendo 88,5% de CV e 11,5% de caulim queimada a 1070 °C, 77% de CV e 23% de caulim queimada a 1110 °C e 70% CV mais 30% de caulim queimada a 1110 °C. Em todas as amostras foram identificados mulita neoformada e quartzo e feldspato albitico residuais. Os picos da mulita estão mais bem definidos nas amostras com maiores teores iniciais de caulim. A mulita auxiliou na estabilidade dimensional da placa cerâmica e na resistência mecânica, uma vez que exerce um papel estruturante no corpo cerâmico - reconhecidamente, a caulinita durante o processo de sinterização se transforma em mulita que atua como estruturante.

O feldspato MG é composto por microclínio e, em menor teor por albita (microclínio pertítico), o que justifica seu conteúdo de 2,83% de Na_2O . A fase líquida formada durante o processo de sinterização de uma massa cerâmica de porcelanato é mais viscosa se o feldspato usado for potássico, este fato é positivo, uma vez que uma fase líquida

mais viscosa é menos suscetível à deformação piropilástica [13]. A adição crescente de feldspato potássico ao nível CV da Formação Corumbataí fez que a massa cerâmica ficasse mais refratária e não influenciou positivamente na inclinação das curvas de gresificação, pelo contrário o feldspato tornou a massa cerâmica mais sensível à mudança de temperatura principalmente na faixa de produção do porcelanato (Fig. 3). Porém, a adição de 20 e 30% de feldspato MG diminui a sensibilidade da retração linear com a mudança de temperatura na faixa de produção do grés. A temperatura de máxima densificação nas massas compostas por argila vermelha e por feldspato primordialmente potássico foi em torno de 1070-1090 °C. Já, a faixa de temperatura de máxima retração linear do porcelanato foi 1130-1170 °C. Essa diferença na faixa de temperaturas evidencia que o fundente fundamental da massa de porcelanato foi o feldspato (neste caso uma mistura de albita e microclínio) e, nas composições CV + feldspato, o primeiro formador de fase líquida continuou sendo a illita. Porém, a adição de feldspato influenciou tanto na quantidade de fase líquida formada como em sua viscosidade. As microestruturas após a queima dessas formulações mostram que albita participou da sinterização via fase líquida (as bordas de seus grãos estavam arredondadas e havia sinais de dissolução). A adição sucessiva de feldspato reduziu a quantidade de illita no sistema, o que fez com que a quantidade de fase líquida formada fosse menor - isso diminui a sensibilidade da retração com a variação da temperatura na faixa de AA de 0,5 a 3,0%. Porém, aumentou a temperatura necessária para a máxima densificação, o que inverteu o efeito - formou-se mais fase líquida, de menor viscosidade e a pressão interna

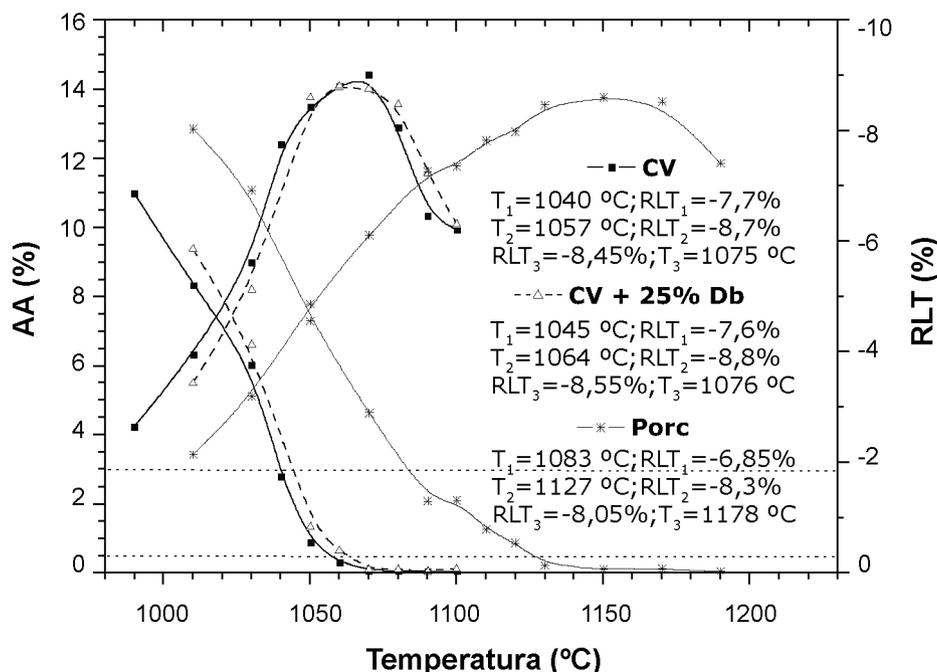


Figura 4: Diagrama de gresificação de CV, CV com adição de diabásio e Porc.
[Figure 4: Vitrification diagram of CV, CV with diabase and Porc.]

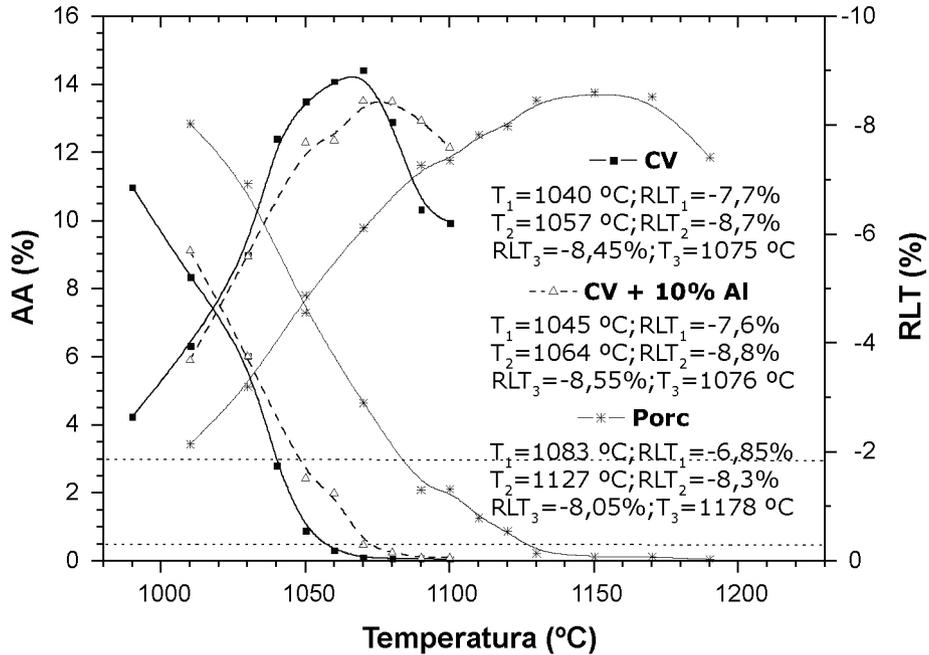


Figura 5: Diagrama de gresificação de CV, CV com alumina e Porc.
 [Figure 5: Vitrification diagram of CV, CV with alumina and Porc.]

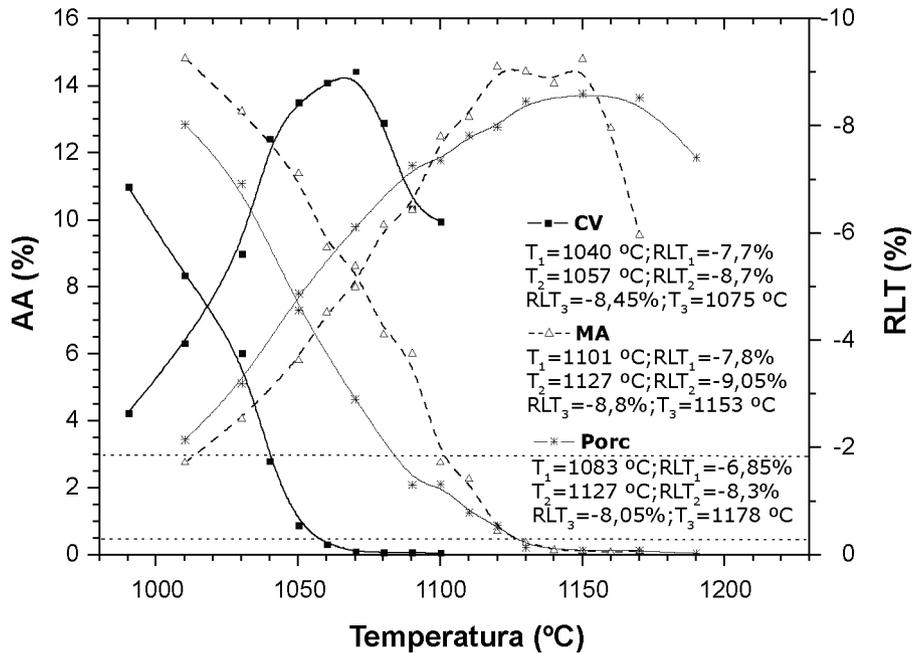


Figura 6: Diagrama de gresificação das amostras MA, CV e Porc.
 [Figure 6: Vitrification diagram of MA, CV and Porc samples.]

dos gases inclusos nos poros aumentou, reduzindo a faixa de temperatura de queima na região de produção de porcelanato. A amostra composta por 90% CV e 10% de feldspato queimada a 1070 °C continha as seguintes fases cristalinas residuais: quartzo, microclínio e albita. Nas amostras com 20 e 30% de feldspato (temperatura 1080 e 1090 °C, respectivamente) restou quartzo e microclínio, assim a albita dessas amostras foi consumida. A permanência após

a queima das fases cristalinas feldspáticas (principalmente potássica) é outro indício de que o primeiro formador de fase líquida é a illita, seguida pela albita.

O diabásio é rico em anortita sódica (labradorita), augita, pigeonita, magnetita, também contém montmorillonita, ilmenita e clorita. Seu teor de SiO₂ é 55,59%, que é mais alto do que o comumente encontrado em basaltos (45-52%). Esta matéria-prima possui um teor alto de ferro, titânio e

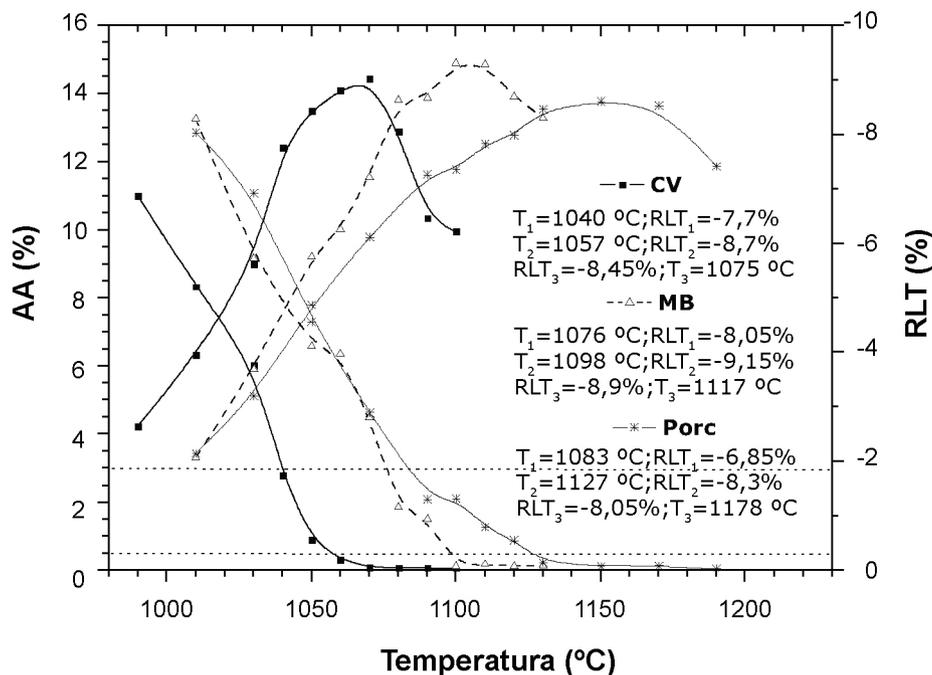


Figura 7: Diagrama de gresificação das amostras CV, MB e Porc. [Figure 7: Vitrification diagram of MB, CV and Porc samples.]

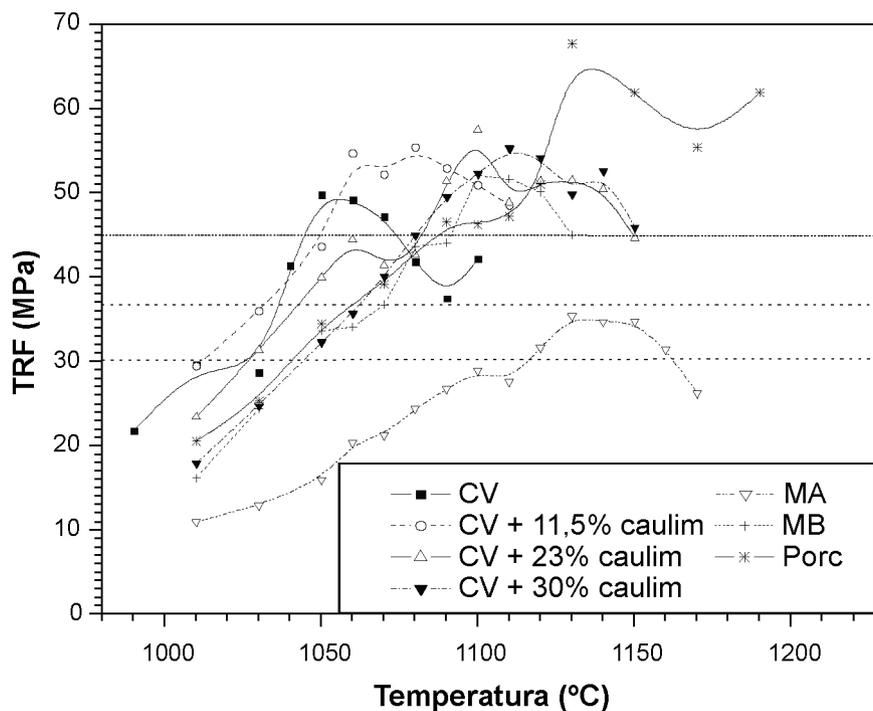


Figura 8: Variações das resistências à flexão com a temperatura das amostras: CV, CV com adição de caulim, MA, MB e Porc. [Figure 8: Relationship of mechanical resistance and temperature of samples: CV, CV with kaolin and MA, MB Porc composition.]

cálcio. Esses elementos podem atuar negativamente durante a sinterização via fase líquida [3, 4].

A Fig. 4 mostra as curvas de gresificação de CV e CV com 25% de diabásio. O diabásio não alterou a estabilidade dimensional, somente tornou a massa levemente mais refratária, os componentes do diabásio iniciam sua

participação nas reações em uma temperatura um pouco superior, porém a viscosidade da fase líquida formada durante a reação é baixa. Em uma pesquisa anterior realizada neste Instituto [14], a adição de diabásio ao material da Formação Corumbataí mostrou ser benéfica para melhorar a estabilidade dimensional de peças com baixa AA. Na

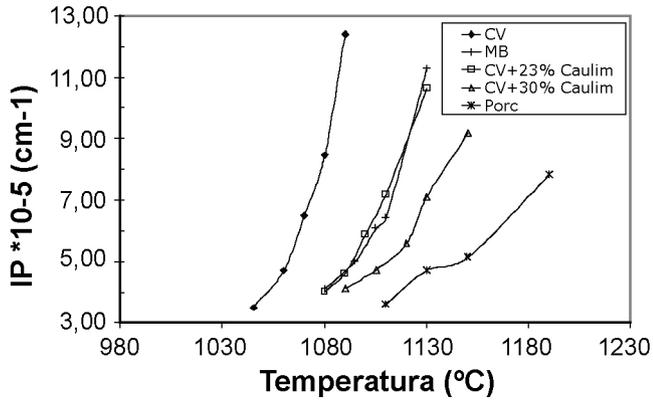


Figura 9: Variação do índice de piroplastidade com a temperatura das amostras CV, CV mais 23% de caulim, CV mais 30% de caulim, MB e Porc.

[Figure 9: Relationship of pyroplastic index and temperature of CV, CV plus 23% kaolin, CV plus 30% kaolin, MB and Porc samples.]

pesquisa antecedente foi analisado o comportamento do revestimento em três temperaturas de queima, já neste trabalho a análise em relação à temperatura de queima foi mais detalhada, além do que: (1) a granulometria do diabásio da pesquisa anterior era um pouco mais grossa do que a deste trabalho; (2) as compacidades de prensagem foram diferentes; (3) a composição do diabásio, como toda matéria-prima natural, sofre flutuações conforme a lavra avança. Portanto, as diferenças de alguns parâmetros das duas pesquisas geraram conclusões divergentes. As fases cristalinas presentes na amostra CV com 25% de diabásio, após a queima a 1070 °C, foram quartzo, ilmenita, augita e feldspato sódico-cálcico (albita e/ou anortita).

A alumina testada contém coríndon e gibbsita, identificados através de difração de raios X. Portanto, esta alumina não é totalmente calcinada. A adição de 10% de alumina a CV tornou a massa mais refratária, diminuiu a retração linear, diminuiu a sensibilidade da variação da

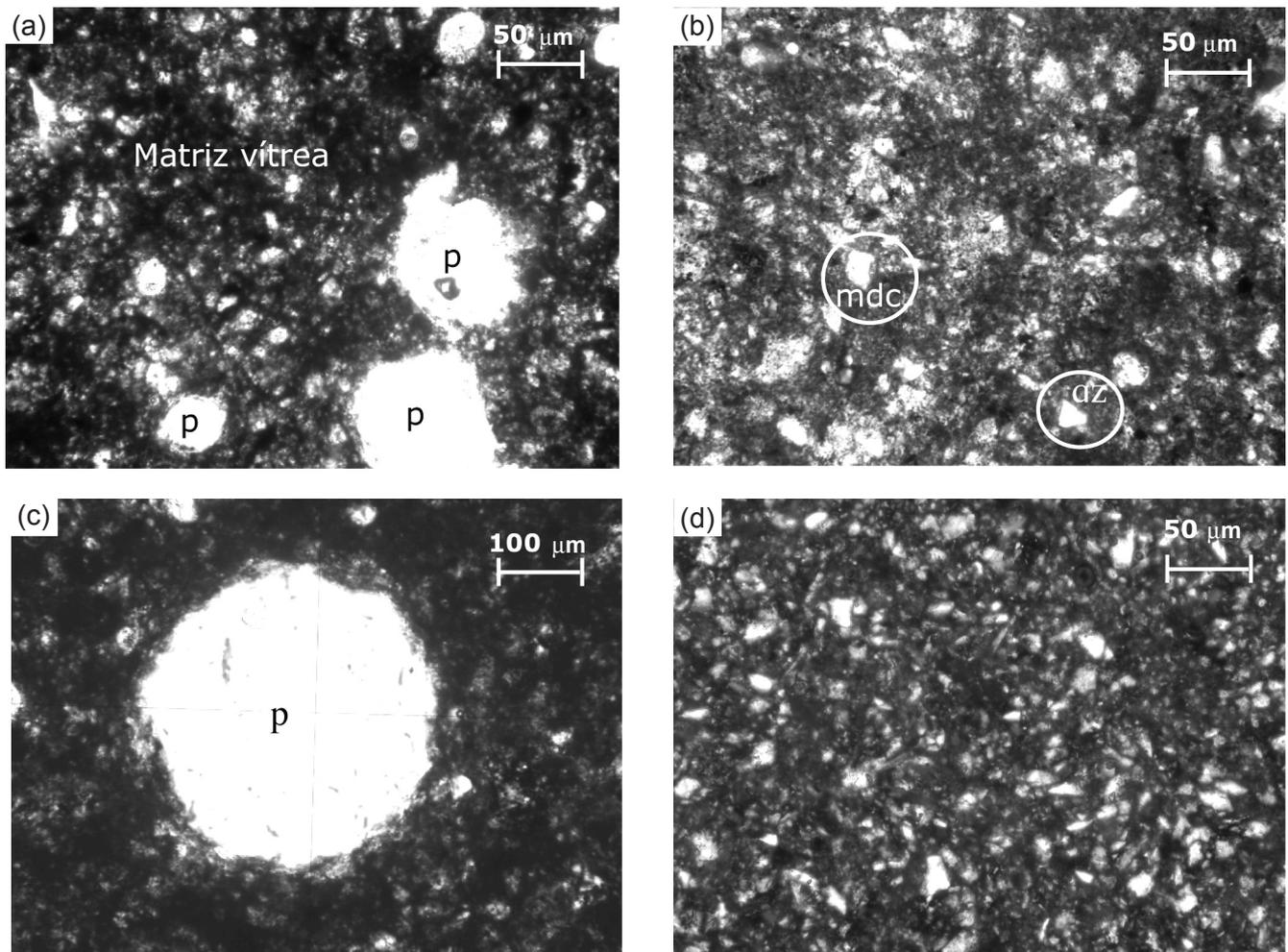


Figura 10: Fotomicrografias das amostras queimadas: (a) C-1090 °C - vários poros (p) com até 100 µm de diâmetro; (b) CV-1070 °C - detalhes de quartzo e mineral detrítico com bordas corroídas (mdc); (c) CV-1090 °C - poro com aproximadamente 200 µm de diâmetro; (d) Porc-1150 °C - polarizadores cruzados - grãos dispersos em matriz vítrea, porosidade não visível.

[Figure 10: Photomicrographs of fired bodies: (a) C-1090 °C - pores (p) with until 100 µm of diameter; (b) CV-1070 °C - details of quartz (qz) and mineral with corroded edges (mdc); (c) CV-1090 °C - pore with approximately 200 µm of diameter; (d) Porc-1150 °C - crossed polars - dispersed grains in glass matrix, not visible porosity.]

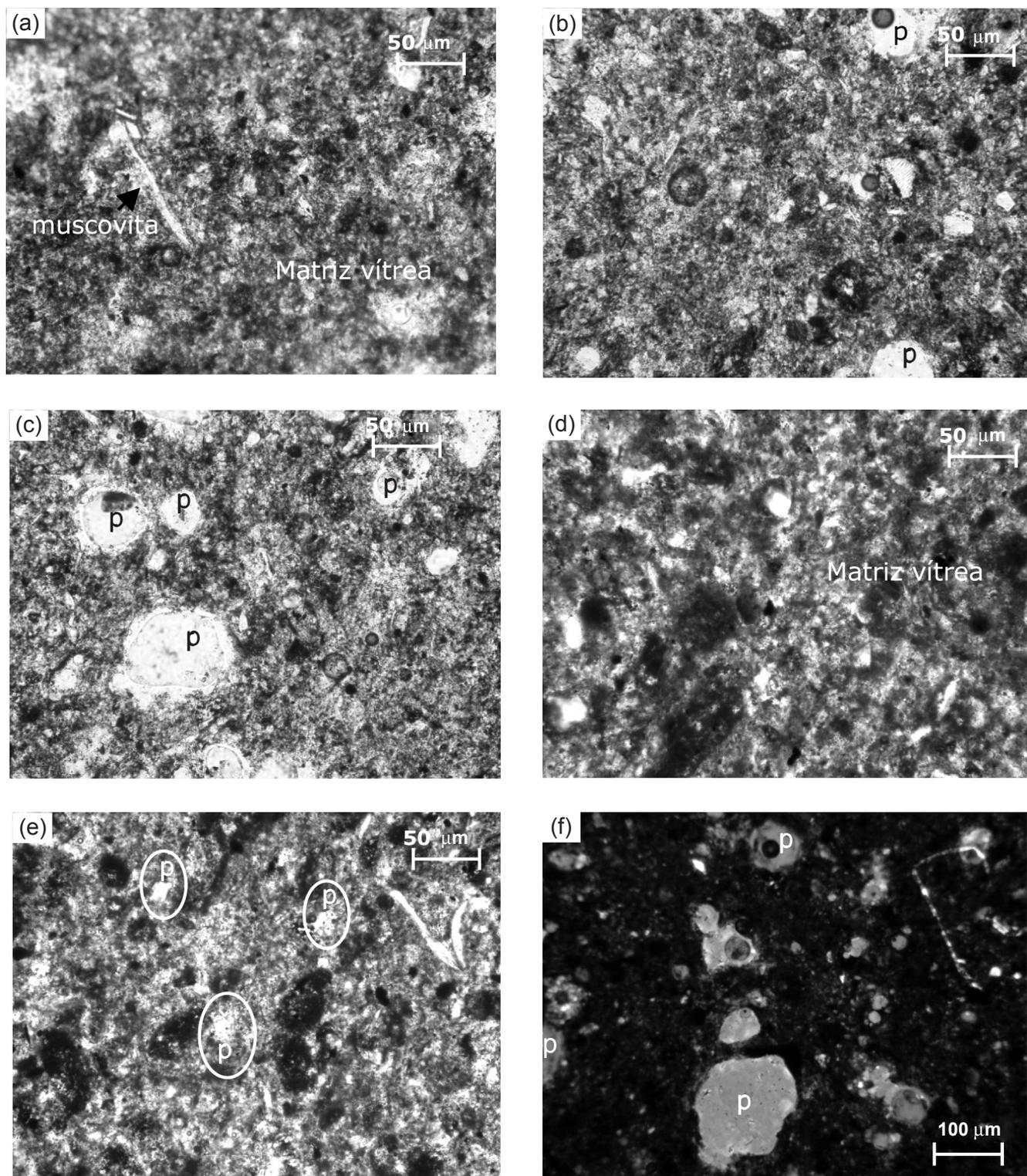


Figura 11: Fotomicrografias das amostras queimadas: (a) CV com 23% de caulim a 1080 °C - detalhe de muscovita detritica; (b) CV com 23% de caulim a 1110 °C - poros (p) com até 40 μm de diâmetro; (c) CV com 23% de caulim a 1140 °C - o tamanho e a quantidade de poros aumentaram; (d) CV com 30% de caulim a 1080 °C - microestrutura semelhante à 11a; (e) CV com 30% de caulim a 1110 °C - poros com aproximadamente 15 μm de diâmetro; (f) CV com 30% de caulim a 1150 °C - polarizadores cruzados - o tamanho e a quantidade de poros aumentaram.

[Figure 11: Photomicrographs of fired bodies: (a) CV with 23% kaolin - 1080 °C - details of muscovite; (b) CV with 23% kaolin - 1110 °C - pores (p) with until 40 μm of diameter; (c) CV with 23% kaolin - 1140 °C - the size and the amount of pores had increased; (d) CV with 30% - kaolin - 1080°C - similar microstructure to the 11a; (e) CV with 30% kaolin - 1110 °C - pores with approximately 40 μm of diameter; (f) CV with 30% kaolin - 1150 °C - crossed polars - the size and the amount of pores had increased.]

retração com a temperatura na faixa de produção do grés, pois, o excesso de Al no sistema aumentou a viscosidade do fundido e reduziu a velocidade de formação de fase líquida. Porém, posteriormente, aumentou essa sensibilidade na faixa do porcelanato, por causa do conseqüente aumento da temperatura de sinterização, o que reduziu a viscosidade da fase líquida (Fig. 5 e Tabela III). A composição após a queima a 1070 °C de CV + 10% de alumina é quartzo, coríndon e albita. Há pequenas respostas no difratograma que indicam a possível presença de mullita. A alumina é uma matéria-prima nobre e o uso nesta proporção aumentaria o custo da massa.

MA contém CV, caulim, feldspato potássico (microclínio) e quartzo. O aditivo quartzo apresenta somente picos característicos de quartzo em seu difratograma.

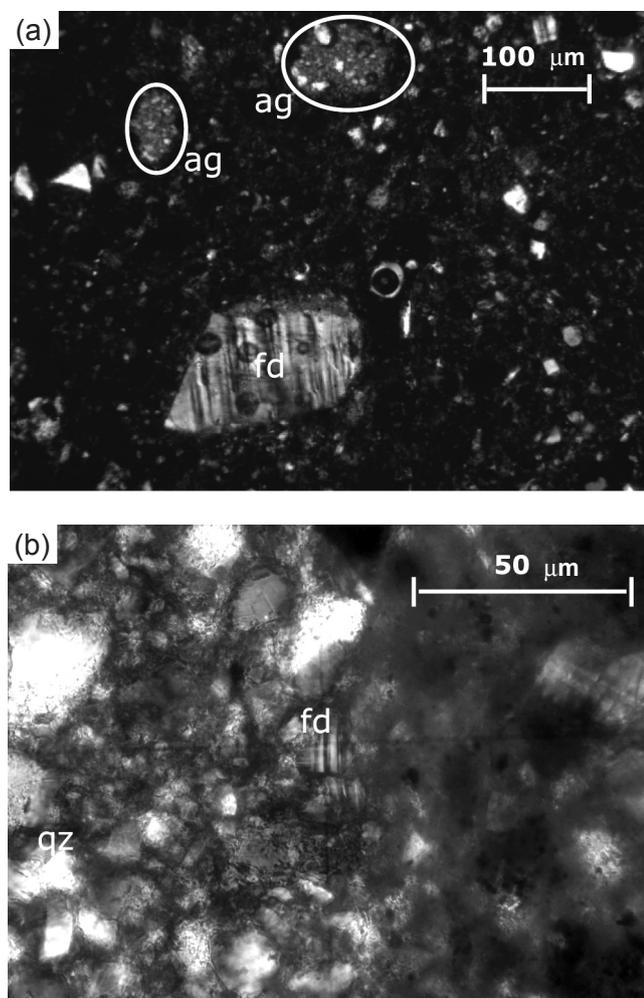


Figura 12: Fotomicrografias das amostras queimadas: (a) MA a 1140 °C - polaróides cruzados - observar aglomerados (ag) de até 80 μm e feldspato (fd) detritico de 180 μm; (b) MA a 1140 °C em maior detalhe - polaróides cruzados - os aglomerados são formados por quartzo (qz) e feldspatos.

[Figure 12: Photomicrographs of fired bodies: (a) MA/1140 °C - crossed polars - agglomerates (ag) until 80 μm and feldspar (fd) of 180 μm; (b) detail of MA/1140 °C— crossed polars - the agglomerates are formed by feldspar and quartz (qz).]

No diagrama de gresificação dessa massa (Fig. 6), a faixa de temperaturas onde não há alteração significativa da retração linear é muito maior do que a faixa da argila CV pura. Assim, a sensibilidade da variação da retração linear com a temperatura ($AA < 0,5\%$) foi pequena (Tabela III). A composição MA é muito mais refratária que CV, MA atingiu AA menor que 3,0% em temperaturas mais altas até que a massa industrial de porcelanato, já sua AA ficou menor que 0,5% na mesma temperatura que Porc. O tamanho de partículas de Porc não foi medido, mas se Porc conter menos de 2% de partículas com diâmetros superiores a 45 μm, a maior quantidade de partículas finas e, conseqüentemente, a maior área de contato entre elas, pode ser a causa de Porc ser mais fundente que MA [12]. A composição MA é mais próxima da composição de uma massa de grés e até de uma massa de porcelanato [2, 11, 12]. As quantidades de illita, hematita e dos óxidos de cálcio, magnésio, ferro e titânio foram reduzidas, o que retardou a temperatura de sinterização e aumentou a estabilidade dimensional. Porém, o teor de óxido de ferro ainda é considerável (3,11%), este elemento está primordialmente presente na estrutura da hematita. A hematita se transforma em magnetita, gerando gases que aumentam a pressão interna dos poros fechados, o que faz o volume da peça aumentar [4]. Por isso, a estabilidade dimensional de MA ainda não é igual a da massa industrial de porcelanato.

Os seguintes minerais foram encontrados em MA queimada a 1140 °C: quartzo e feldspato residuais e mullita neoformada.

A mistura da argila CV da Formação Corumbataí com diabásio e caulim também apresenta resultados promissores, apesar do resultado insatisfatório da mistura de CV com diabásio. As faixas de temperaturas consideradas neste trabalho são um pouco maiores do que as faixas da argila pura (Fig. 7). O caulim é o responsável por esse aumento. A massa MB é mais refratária que CV, necessitando queimar a mistura aproximadamente 40 °C a mais do que a argila para obter os mesmos resultados de AA, RLT e TRF. A mistura da argila com diabásio e caulim possibilita outro tipo de produto do ponto de vista estético. O produto apresenta uma matriz de coloração vermelho-amarronzada com pintas negras espalhadas. Após a queima a 1110 °C, MB foi analisado em difratômetro de raios X, os minerais cristalinos identificados foram: quartzo, augita, albita, hematita, magnetita e indícios de mullita.

As normas ABNT 13818 [9] e ABNT 15463 [10] exigem respectivamente que a TRF seja superior a 30MPa para produtos tipo BIb (grés) e 45 MPa para porcelanato de área inferior a 50 cm².

A Fig. 8 traz a variação da resistência mecânica com a temperatura de queima das amostras CV e Porc e das misturas compostas por CV e caulim e das massas MA e MB, que foram as composições menos suscetíveis à deformação piroplastica e à super-queima. A argila CV apresenta alta resistência à flexão, entre 1050 e 1070 °C sua TRF é superior a 45 MPa. As resistências à flexão das amostras com adição de caulim e da massa MB continuam altas (superiores à

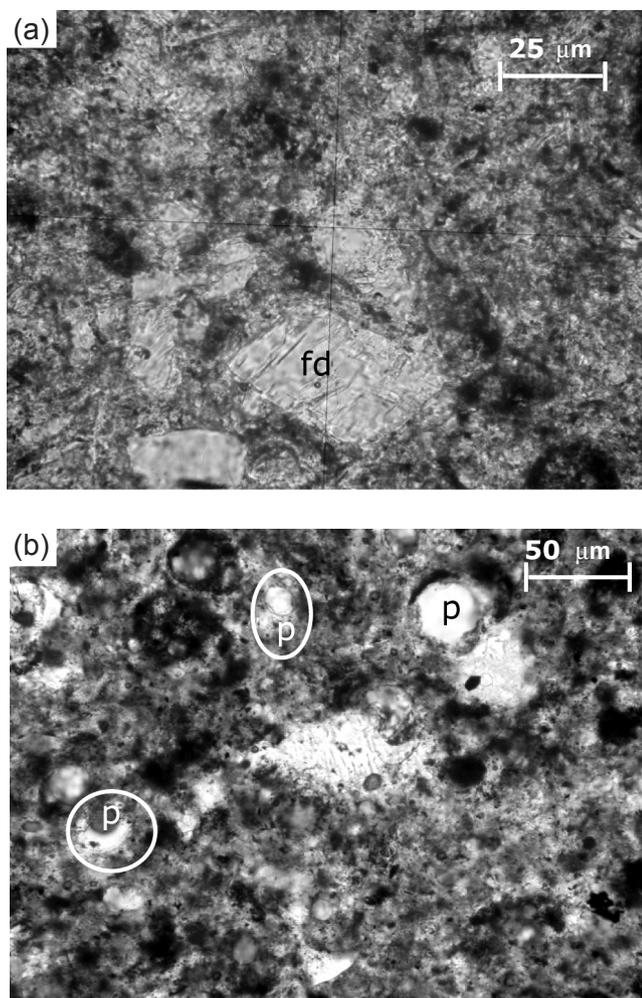


Figura 13: Fotomicrografias da amostra MA após a homogeneização queimada a: (a) 1130 °C - grão de feldspato (fd) com formato angular; (b) 1170 °C - poros (p).

[Figure 13: Photomicrographs of MA fired bodies before homogenized: (a) 1130 °C - feldspar grain (fd) with angular format; (b) 1170 °C - pores (p).]

resistência de CV) e conformes com os requisitos das normas brasileiras. Porém, a resistência de MA diminui muito em relação à CV. Somente entre as temperaturas de queima de 1120 e 1160 °C, a TRF de MA é superior ao exigido pela norma para produtos tipo B1b e não atinge valores acima de 45 MPa.

O índice de piroplasticidade foi medido nas amostras padrões de comparação (CV e Porc) e nas amostras com maior estabilidade dimensional e alta resistência mecânica (CV + 23% de caulim, CV + 30% de caulim e MB) quando as absorções de água eram aproximadamente 0,1, 0,5 e 3,0%. As amostras MB e CV com adição de caulim apresentaram IP intermediários entre os índices de Porc e CV (Fig. 9). Para aproximadamente a mesma AA, CV apresentou o maior índice e Porc, o menor. Os índices de CV + 30% foram os mais próximos de Porc. Estes resultados corroboram com as conjecturas feitas anteriormente (baseadas nos resultados dos diagramas de gresificação).

A Fig. 10 mostra as fotomicrografias de seções transversais de corpos de C, CV e Porc queimados nas respectivas temperaturas de máxima densificação e CV a 1090 °C, quando já ocorreu a super-queima. A observação microscópica também foi feita em outras temperaturas de queima e, de modo geral, observou-se que as reações e fusões ocorreram da borda para o centro dos grãos e ao longo de descontinuidades do cristal (planos de ex-soluções, geminação e clivagem) e aumentaram sua intensidade com o avanço da temperatura. A microestrutura da argila C queimada a 1060 °C era formada por uma matriz vítrea, illita desestruturada, minerais ferrosos e quartzo sem sinais de reação. A 1070 °C, C continha microporos e poros dispersos na matriz com até 20 μm de diâmetro. O tamanho dos poros chegou a 100 μm na queima de C a 1090 °C. A amostra CV queimada em temperatura antes da máxima densificação apresentou clastos de quartzo e feldspato com cantos angulosos, o que leva a crer que estes

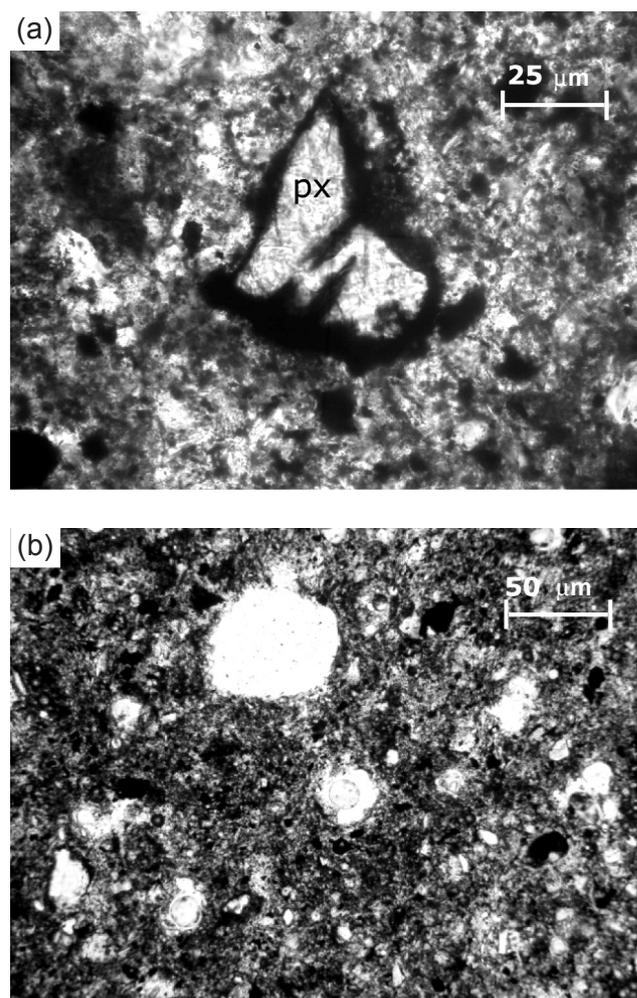


Figura 14: Fotomicrografias de MB queimada: (a) 1110 °C - resquíio de piroxênio (px) cuja borda reagiu originando minerais opacos; (b) 1130 °C - poros (p) com diâmetros de 20 a 100 μm.

[Figure 14: Photomicrograph of MB fired: (a) 1110 °C - pyroxene (px) whose edge reacted originating opaque mineral; (b) 1130 °C - pores (p) with diameters of 20 μm until 100 μm.]

não participaram da reação, fragmentos alongados ricos em illita também não apresentaram sinais de reação, pelo menos na parte central, alguns grãos demonstram reações de fusão na borda. Na queima a 1070 °C, CV (Fig. 10b) apresentou poros, os grãos reagiram na borda, mas alguns agregados de illita, correspondentes às porções centrais dos fragmentos maiores permaneceram parcialmente intactos. A microporosidade da amostra Porc queimada a 1130 °C era intragranular, formato não arredondado, o que tornou difícil sua visualização. A microporosidade de Porc queimada a 1150 °C apresentou dois formatos – um arredondado (indicando o inchamento do poro pela pressão interna) e outro alongado (resquícios da porosidade intragranular). Na amostra Porc queimada a 1170 °C, observaram-se poros com diâmetros com até 50 µm. A quantidade de fase amorfa aumentou com o avanço da temperatura.

A Fig. 11 mostra as fotomicrografias de CV com 23% e com 30% de caulim. CV com 30% de caulim apresentou microestrutura parecida com CV mais 23% de caulim, observou-se micas levemente desestruturadas e microporos entre os clastos. A sinterização evoluiu com a temperatura, fato observado através do inchamento dos poros. Nas queimas nas mais altas temperaturas, observou-se que alguns feldspatos participaram parcialmente da sinterização via fase líquida, pois suas bordas estavam corroídas, mas, ainda havia cristais de feldspato e, principalmente, de quartzo não reagidos com a matriz; também apareceu um material fibroso, espécie de cristalino (baixa cristalinidade) na massa que pode ser mullita. Os minerais argilosos, tipo illita, são os primeiros formadores de fase líquida.

A Fig. 12 mostra as seções de MA queimada a 1140 °C. Observam-se grandes aglomerados formados por quartzo e feldspato que não reagiram com a matriz. Os constituintes desses aglomerados são evidentes na Fig. 11b onde há um maior aumento e os polarizadores foram cruzados. Provavelmente, os aglomerados se formaram devido a uma homogeneização deficiente. O tamanho dos poros aumentou na queima a 1170 °C.

A primeira hipótese para a baixa resistência mecânica de MA foi a existência desses aglomerados. Para a comprovação dessa teoria, a massa MA passou por uma nova homogeneização (mistura e peneiramento) e novamente foi prensada e queimada a diversas temperaturas. Os resultados tanto de absorção de água, como de retração linear e resistência mecânica se repetiram. Os aglomerados nos novos corpos queimados não estavam presentes (Fig.13). Por outro lado, a microestrutura dos corpos queimados, principalmente nas queimas a 1110 e 1130 °C, continha grãos de quartzo e feldspato com formatos angulosos, o que demonstra que estes grãos não participaram efetivamente da reação. A microestrutura do corpo queimado a 1170 °C era formada por poros de tamanhos variados, micas, illitas e feldspatos já com sinais de participação da reação e quartzo detrítico levemente corroídos na borda. Portanto, a baixa resistência mecânica não está apenas correlacionada com a má homogeneização. A baixa resistência mecânica de MA é principalmente devida ao excesso de grãos detríticos que

não reagiram efetivamente com a matriz.

A Fig. 14 traz as fotomicrografias das seções dos corpos de MB queimados a 1110 °C, onde ocorreu a máxima densificação, e a 1130 °C, quando já ocorreu a super-queima. A microestrutura de MB queimada na temperatura (1110 °C) era composta por uma matriz vítrea, micas, feldspatos alcalinos e alguns grãos de piroxênios com sinais de fusão parcial, microporos e augita e plagioclásios não reagidos. A super-queima ficou evidente à medida que o tamanho dos poros aumentou - no corpo queimado a 1130 °C observaram-se poros de mais de 100 µm. Uma película preta, às vezes vermelho, foi observada na borda e esporadicamente dentro dos grãos de piroxênios, a película era de magnetita e hematita que são produtos de reações sofridas pelos piroxênios.

CONCLUSÕES

Comparando as características de peças cerâmicas confeccionadas com o litotipo albitico de uma frente de lavra da Formação Corumbataí com as preparadas com o material de toda essa frente de lavra, o primeiro é bem mais estável do ponto de vista da variação da retração linear com a temperatura. Porém, mesmo os litotipos com menor conteúdo de illita, maior teor de desplastificantes, quartzo e albita e, livre de carbonatos não são recomendados para serem usados como única matéria-prima de placas cerâmicas de baixa absorção de água, pois a illita e a hematita, ainda presentes, reduzem a viscosidade da fase líquida formada durante o processo de sinterização.

Para segurar o forte processo de sinterização via fase líquida, é necessário ter algum mineral estruturante, como a mullita. Portanto, ao adicionar caulim em porcentagens superiores a 23% ao litotipo albitico estudado, se reduziu a susceptibilidade à ocorrência de super-queima e à deformação pirolástica. Este efeito benéfico do caulim ficou claro até quando se adiciona além do caulim outro material com alto poder fundente, caso da massa MB que continha diabásio. A introdução de feldspato a argilas de queima vermelha não afetou a susceptibilidade à super-queima, pois não é este mineral que atua como principal fundente nessa massa. A massa formulada com 52% de argila da Formação Corumbataí, 23% de caulim, 23% de feldspato e 2% de quartzo contém aproximadamente 30% de illita e 20% de caulinita - esta composição mineralógica reduziu consideravelmente a susceptibilidade à deformação pirolástica, porém também diminuiu muito a resistência mecânica, pois os grãos de feldspatos e quartzo não reagiram efetivamente com a matriz argilosa.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Proc. 03/01123-7), e ao CNPq e à CAPES pela concessão de bolsas de doutorado.

REFERÊNCIAS

- [1] ASPACER – Associação Paulista dos Ceramistas.

Estatísticas. Disponível em <www.aspacer.com.br>. (10/11/2006).

[2] A. Barba, V. Beltrán, C. Feliu, J. Garcia, F. Ginés, E. Sánchez, V. Sanz, *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerâmicas*, 2nd. Ed., Instituto de Tecnologia Cerâmica, Castellón, Espanha (2002) 291p.

[3] E. Sánchez, J. García, F. Ginés, E. Negre, *Técnica Cerâmica* **240** (1996) 16.

[4] B. A. Escardino, A. J. L. Amorós, N. J. E. Enrique, *Cerâmica Informação* **84** (1981) 211.

[5] C. D. Roveri, A. Zanardo, M. M. T. Moreno, A. C. A. Prado, M. R. Masson, J. F. M. Motta, E. S. Bernardes, L. Ibrahim, *Anais do IX World Cong. Ceramic Tile Quality*, Cámera, Castellón, Espanha, **3** (2006) 185-188.

[6] ACIMAC, *Preparazione materie prime e formatura di piastrelle ceramiche*, SALA, Modena, Itália [s/ano] 108.

[7] ALCOA, *Ficha de informações de segurança de produtos químicos – alumina calcinada A-50*, Poços de Caldas, Brasil (2005) 1.

[8] J. L. Amorós, V. Bagan, M. J. Orts, A. Escardino, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **27**, 5 (1988) 273.

[9] ABNT, *Placas cerâmicas para revestimentos: especificação e métodos de ensaios - NBR 13818*, Rio de Janeiro, Brasil (1997) 78p.

[10] ABNT, *Placas cerâmicas para revestimentos - Porcelanato - NBR 15463*, Rio de Janeiro, Brasil (2007) 6p.

[11] J. Peñalver, M. D. Lianes, E. Cerisuelo, I. Nebot-Díaz, M. Irún, J. B. Carda, *Cerâmica Informação* **16** (2001) 27.

[12] G. Biffi, *Il gres porcellanato: manuale di fabbricazione e tecniche di impiego*, Faenza, Faenza, Itália (1997) 312p.

[13] C. Zanelli, M. Raimondo, M. Dondi, G. Guarini, P.M. Tenorio Cavalcante, *Anais do VIII World Congress on Ceramic Tile Quality*, Cámera, Castellón, Espanha (2004) P.GI – 247-259.

[14] A. C. A. Prado, A. Zanardo, *Cerâmica Informação* **30** (2003) 48.

(*Rec. 27/04/2007, Ac. 17/08/2007*)