

Seleção de matérias-primas no desenvolvimento de formulações de massas cerâmicas

(Selection of raw materials in the development of ceramic bodies compositions)

L. Sánchez-Muñoz¹, S. da S. Cava², C. A. Paskocimas²,
E. Cerisuelo³, E. Longo², J. B. Carda¹

¹Depto. Química Inorgánica y Orgánica, Universidad Jaume I, Castellón, Espanha.

²Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos,
DQ UFSCar, C.P. 676, S. Carlos, SP, Brasil.

³Tierra Atomizada S.A., Alcora, Castellón, Espanha.

Resumo

A partir de argilas de uso industrial, foram estudadas por ATD, ATG, MEV e DRX as alterações mineralógicas, microestruturais e dimensionais ocorridas com o incremento da temperatura. Com os dados de absorção de água e de retração linear foram obtidos diagramas de gresificação, propondo uma metodologia de seleção de matérias-primas para aplicação a novas massas cerâmicas.

Palavras-chave: matérias-primas, material de revestimento, argilominerais, mulita, porosidade.

Abstract

Starting from clays of industrial use, the mineralogical, microstructural and dimensional alterations for increasing temperatures were studied by Differential Thermal Analysis, Thermogravimetric Analysis, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Diffraction. Vitrification diagrams were obtained from water absorption and linear shrinkage data, a methodology of selection of raw materials for application to new ceramic bodies being proposed.

Keywords: raw materials, ceramic tiles, clay minerals, mullite, porosity

INTRODUÇÃO

As atuais evoluções da maioria dos processos cerâmicos resultaram no encurtamento do estágio de queima. Interações entre as matérias-primas presentes no corpo a verde e entre os minerais constituintes podem ser afetados por qualquer alteração no tratamento térmico. Por isso, interações mútuas entre minerais podem ser largamente reduzidas quando se aumenta a taxa de queima. Uma das principais influências da taxa de aquecimento está na transformação de fases para formação da mulita [1].

Matérias-primas contendo caulinita são normalmente utilizadas no desenvolvimento de formulações de massas cerâmicas. As argilas, provenientes de depósitos naturais formados durante distintos e longos processos geológicos, é uma mistura complexa de diferentes variedades mineralógicas. Caulins comerciais são selecionados por moagem, peneiramento, flotação e separação magnética. A menos que estes tratamentos sejam aplicados, é impossível obter uma matéria-prima química e mineralogicamente pura. Como resultado, as argilas industriais contêm, além de caulinita, pequenas quantidades de quartzo, feldspato, esmectita ou mica. Estes minerais, até certo ponto, influenciam o comportamento térmico do corpo cerâmico.

Este estudo tem como objetivo analisar os diferentes comportamentos de gresificação de matérias-primas argilosas, baseando-se em sua mineralogia, comportamento térmico e tamanho de partícula. Assim, espera-se aperfeiçoar as composições

de massas cerâmicas de revestimentos gresificados (grés e grés porcelânico) de queima branca, com o objetivo de adquirir economia de energia, posicionamentos estratégicos em relação à origem das matérias-primas, e melhorar a microestrutura do produto acabado em relação à porosidade, e conseqüentemente às propriedades mecânicas.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A metodologia de trabalho usada neste trabalho é representada de forma esquemática na Fig. 1, indicando a seqüência lógica de atividades realizadas no desenvolvimento do mesmo.

Neste trabalho foi estudada uma série de argilas, de origem industrial ou mesmo de jazidas sem exploração, sendo selecionadas seis amostras (M1, M2, M3, M4, M5 e M6), representativas do comportamento geral observado nos diagramas de gresificação destes materiais. As respectivas análises químicas (obtidas por meio de fluorescência de raios X - FRX) e mineralógicas (obtidas por meio de difração de raios X - DRX) são apresentadas nas Tabelas I e II.

As matérias-primas argilosas têm as seguintes características:

a) Argilas plásticas. Foram usadas seis amostras de argilas (M1 a M6) de qualidade industrial. M1 e M2 são argilas européias, normalmente importadas e utilizadas na Espanha, sendo o restante de origem espanhola [2, 3]. Estas argilas foram estudadas por meio de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG),

Tabela I - Análises químicas das diversas matérias-primas estudadas (M1 a M6).
 [Table I - Chemical analysis of the various studied raw materials (M1 to M6).]

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PF
M1	60,55	25,67	1,34	1,42	0,34	0,53	0,32	1,87	7,97
M2	63,33	24,72	1,47	0,86	0,12	0,25	0,12	2,32	6,80
M3	65,56	22,38	1,39	1,67	0,19	0,28	0,19	2,04	6,30
M4	56,54	29,65	1,14	1,57	0,06	0,22	1,34	3,70	5,78
M5	63,61	22,02	1,09	2,94	0,27	0,36	0,00	2,43	7,27
M6	58,99	26,63	0,81	2,76	0,39	0,52	0,21	2,90	6,79

Tabela II - Análises mineralógicas das matérias-primas estudadas (M1 a M6).
 [Table II - Mineralogical analysis of the studied raw materials (M1 to M6).]

	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Quartzo	46	50	54	41	54	45
Caulinita	32	23	21	13	15	19
Ilita	22	27	25	46	31	36

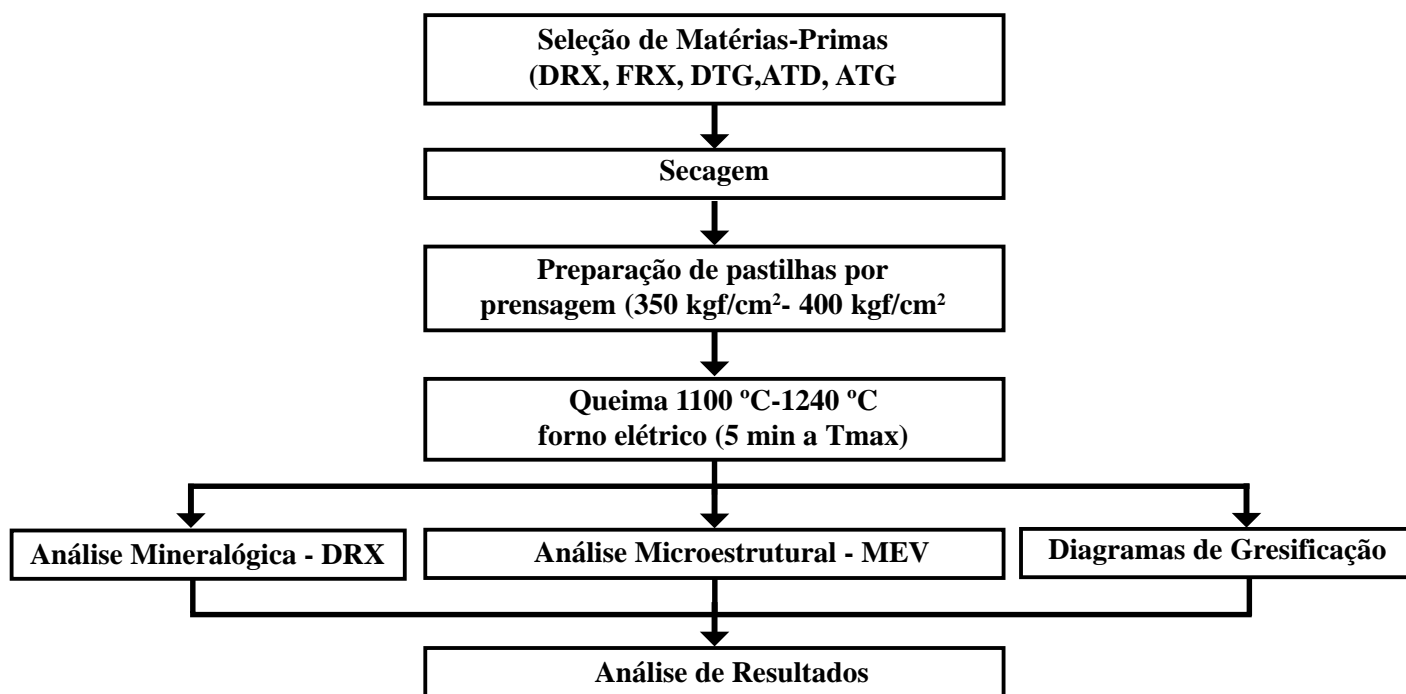


Figura 1: Esquema da metodologia de trabalho adotada.
 [Figure 1: Outline of the used methodology.]

e também distribuição de tamanho de partícula.

Cada uma destas matérias-primas foi homogeneizada mediante moagem por via úmida em um moinho rápido de laboratório. As barbotinas foram secas e peneiradas em uma peneira de 100 µm. Os corpos de prova cerâmicos foram conformados por prensagem em forma de pastilhas de 50 mm de diâmetro, utilizando uma prensa semi-automática de laboratório a pressões compreendidas entre 350

e 400 kgf/cm². A queima foi realizada em um forno elétrico com uma curva de queima que simula o processo de queima industrial. As temperaturas máximas de queima das peças para elaborar os diagramas de gresificação foram compreendidas entre 1100 °C e 1240 °C, com tempos de patamar de 5 minutos.

Uma vez preparados os corpos de prova cerâmicos, sua mineralogia e microestruturas foram estudadas respectivamente por

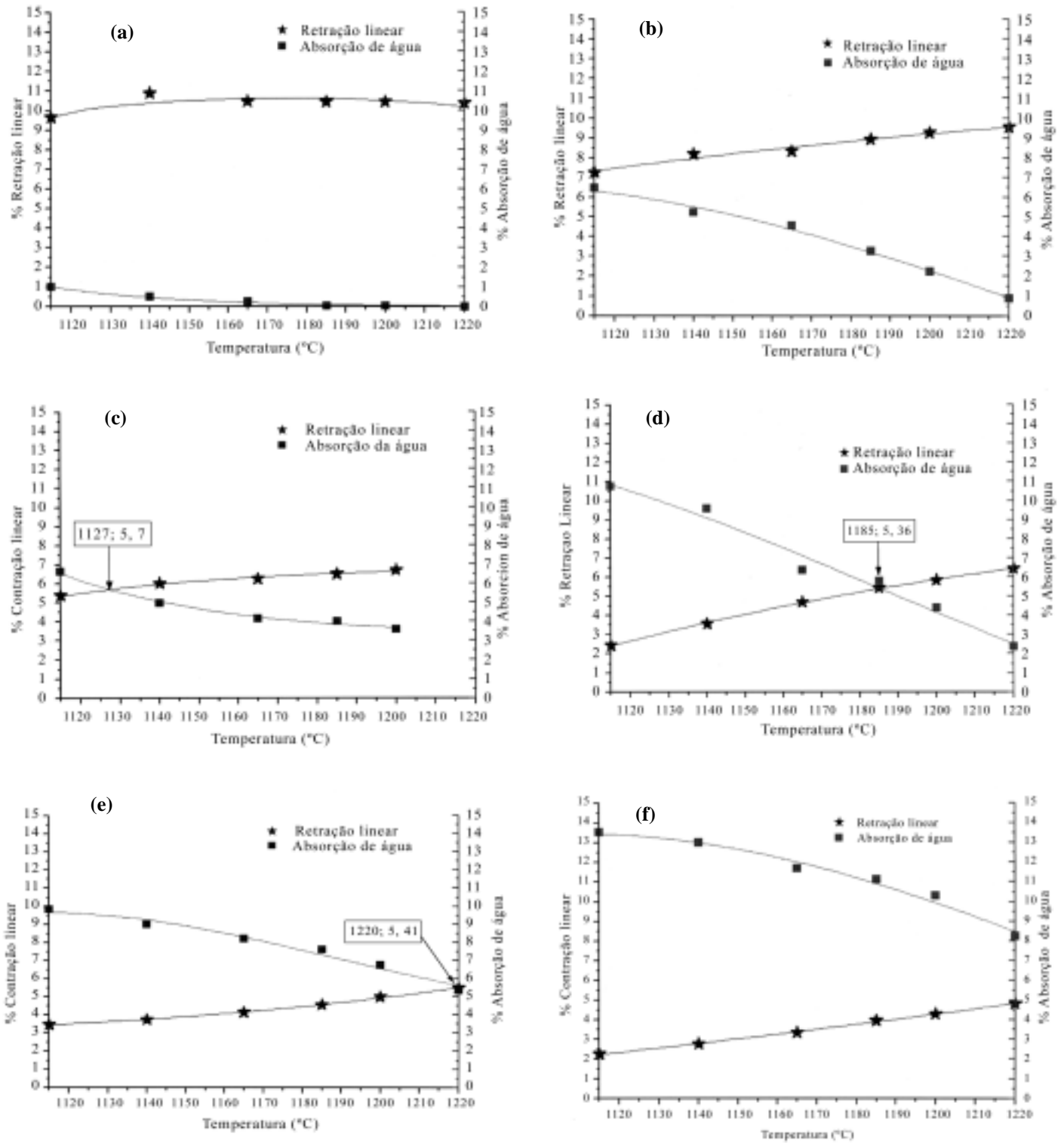


Figura 2: Curvas de gresificação das matérias-primas argilosas: a) M1, b) M2, c) M3, d) M4, e) M5, f) M6.
 [Figure 2: Vitrification curves of the clay raw materials loamy cousins: a) M1, b) M2, b) M3, b) M4, e) M5, f) M6.]

DRX e MEV. Por sua vez, os diagramas de gresificação foram elaborados a partir dos dados de retração linear e absorção de água.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 2 estão representados os diagramas de gresificação destas seis amostras. Na Fig. 3 estão representados os dados de

retração linear em função da absorção de água para diferentes temperaturas, permitindo distinguir em uma primeira aproximação entre argilas fundentes (M1, M2 e M3) e argilas refratárias (M4, M5 e M6). Para estas mesmas amostras, a Fig. 4 representa os diagramas de DRX, e a Fig. 5 ilustra os diagramas de ATD. Em seguida, é apresentada uma análise separada de cada uma das amostras destacando suas características mais importantes.

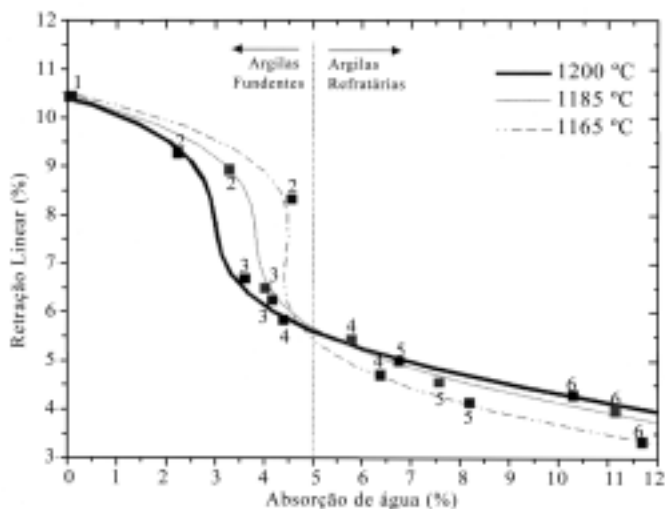


Figura 3: Retração linear em função da absorção de água para as seis amostras de argilas (M1 a M6) em três diferentes temperaturas (1165 °C, 1185 °C e 1200 °C).

[Figure 3: Linear shrinkage as a function of the water absorption for the six clay samples (M1 to M6) in three different temperatures (1165 °C, 1185 °C and 1200 °C).]

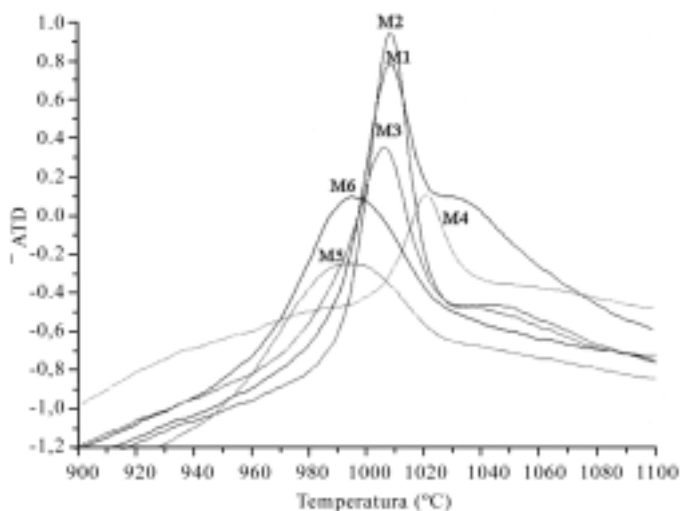
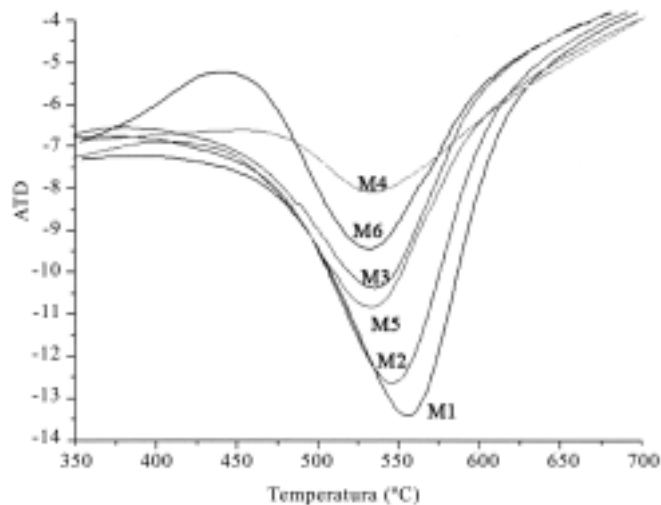


Figura 5: Análise Térmica Diferencial (ATD) das seis amostras de argilas estudadas: (a) Detalhamento da região de desidroxilação. (b) detalhamento da região de mulitização.

[Figure 5: Differential thermal analysis (DTA) of the six clay samples: a) Detail of the deshydroxilation area; b) Detail of the mullitization area.]

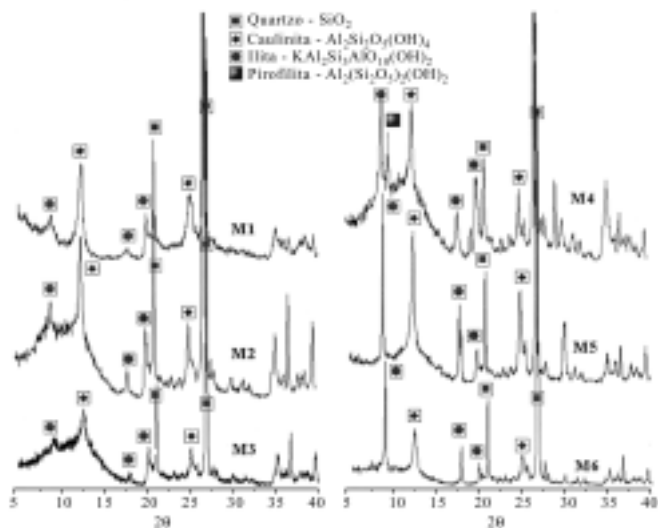


Figura 4: Difração de raios X das seis amostras de argilas estudadas. [Figure 4: X-ray diffraction of the six clay samples.]

A argila M1 apresenta o comportamento mais fundente de toda a série, com valores de absorção de água inferiores a 0,5% a partir de aproximadamente 1140 °C e com estabilidade dimensional em toda a faixa de temperaturas, com valores de retração linear ao redor de 10%. É a amostra com maior conteúdo em argilominerais, como se deduz dos valores de perda ao fogo (ver Tabela I). Do ponto de vista mineralógico, além de quartzo, é constituída por maiores conteúdos de caulinita que de illita. Os diagramas de ATD, para esta argila, apresentam a temperatura mais alta no processo de desidratação [4-6] (555 °C), conforme indica a Fig. 5a, e um

sinal claro de sua transformação parcial em mulita [7, 8] com um máximo a 1009 °C, conforme ilustra a Fig. 5b. A microestrutura das peças cerâmicas formadas por esta argila a 1115 °C (Fig. 6a) contém uma porosidade aberta muito fina associada à argila transformada e uma porosidade interparticular entre os grãos de quartzo inalterada resultante da transformação das argilas. A 1220 °C, onde a absorção de água é nula, é apreciada uma porosidade fina fechada residual do fechamento da porosidade aberta (Fig. 6b). É necessário destacar que apesar do elevado grau de fundência, a estabilidade dimensional das peças é conservada e a porosidade fechada grossa está ausente.

A curva de absorção de água da argila M2 não alcança valores inferiores a 1% até 1220 °C, do que se deduz que a porcentagem de fase fundida é inferior ao caso anterior. A retração linear tem inclinação positiva com valores que alcançam 9,5% a 1220 °C. Esta amostra apresenta um conteúdo em argilominerais sensivelmente inferior à amostra M1, com mais caulinita que illita,

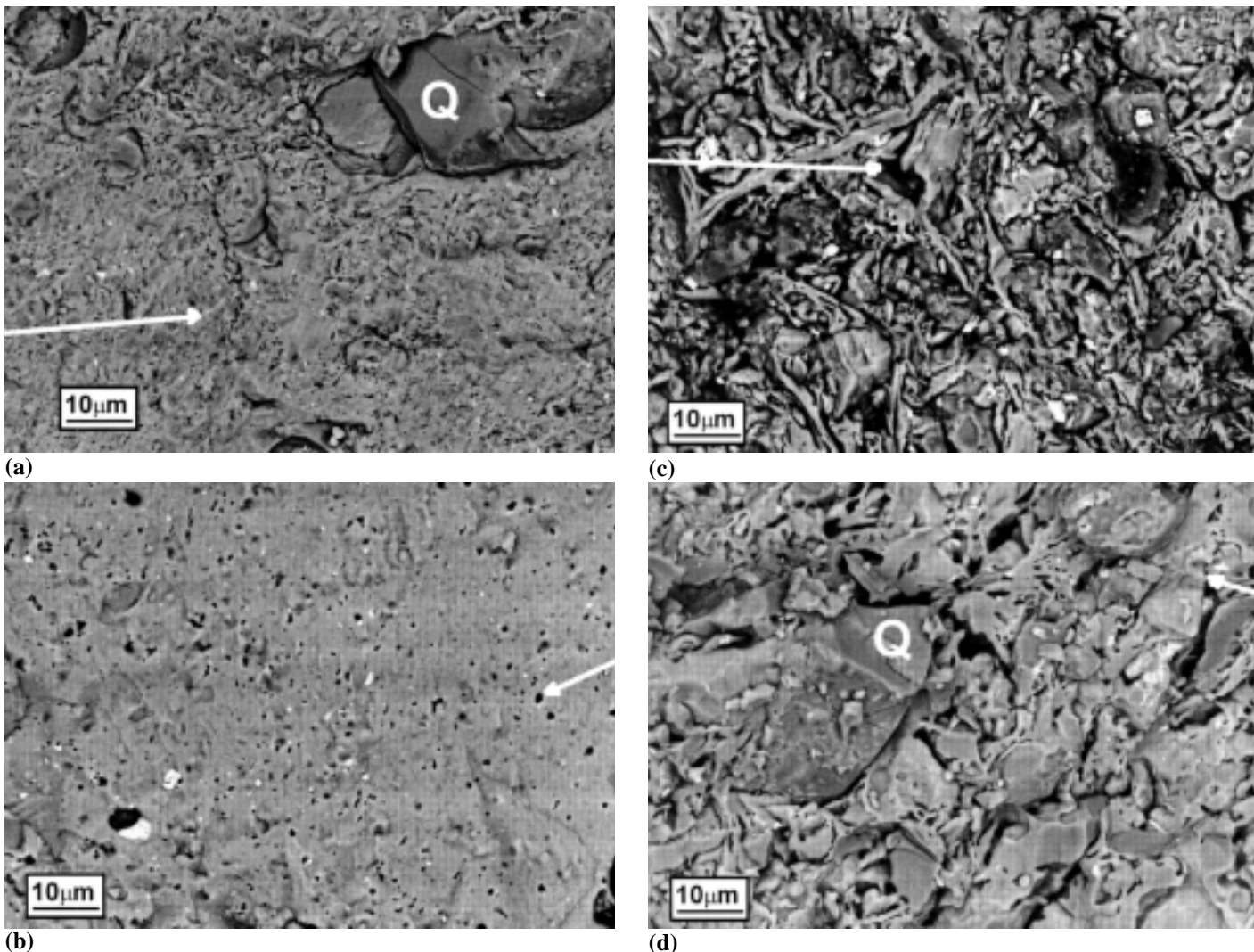


Figura 6: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de argilas M1 e M6 (a mais fundente e a mais refratária, respectivamente) a duas diferentes temperaturas: a) amostra M1, queimada a 1115 °C, ilustrando um grão de quartzo (letra Q) e a formação de porosidade aberta (seta); b) amostra M1, queimada a 1220 °C, ilustrando a formação de porosidade residual fechada (seta); c) amostra M6, queimada a 1115 °C, ilustrando a formação de porosidade devida a partículas grosseiras (seta); d) amostra M6, queimada a 1220 °C, ilustrando um grão de quartzo (letra Q) e a formação de porosidade interparticular (seta).

[Figure 6: Images obtained by scanning electron microscopy (SEM) of the clay samples M1 and M6 (the most fluxing and the most refractory, respectively) at two different temperatures: a) sample M1, fired at 1115 °C, illustrating a grain of quartz (letter Q) and the formation of open porosity (arrow); b) sample M1, fired at 1220 °C, illustrating the formation of closed residual porosity (arrow); c) sample M6, fired at 1115 °C, illustrating the formation of porosity due to coarse particles (arrow); d) sample M6, fired at 1220 °C, illustrating a grain of quartz (letter Q) and the formation of interparticulate porosity (arrow).]

também neste caso.

A argila M3 tem um comportamento menos fundente nos diagramas de gresificação, pois a absorção de água só chega a alcançar valores ao redor de 3,5% a 1200 °C. Assim como nos casos anteriores, a curva da retração linear tem inclinação positiva para toda a faixa de temperaturas analisadas. A retração linear e a absorção de água são igualadas a uns 1127 °C para um valor de 5,7%. Do ponto de vista mineralógico, o conteúdo em argilominerais é sensivelmente inferior às duas amostras anteriores, com maiores proporções de caulinita que de illita e ambos com baixa cristalinidade, como ilustra a má definição e largura dos picos em DRX [9] (Fig. 4).

A argila M4 apresenta um comportamento no diagrama de gresificação mais refratário que nos casos anteriores, igualando-se a absorção de água e a retração linear a 5,36% para uma temperatura de 1185 °C. A curva da retração linear também apresenta inclinação positiva. Ao contrário das argilas anteriores, apresenta illita em maiores porcentagens que caulinita e encontrou-se pirofilita, e conseqüentemente, os valores da perda ao fogo são mais baixos enquanto que os de Al_2O_3 são mais altos que no restante das amostras. Seu comportamento na curva de Análise Térmica Diferencial, conforme ilustra a curva de desidroxilação da Fig. 5a, é distinto das demais argilas, devido à presença de pirofilita (ver Fig. 4).

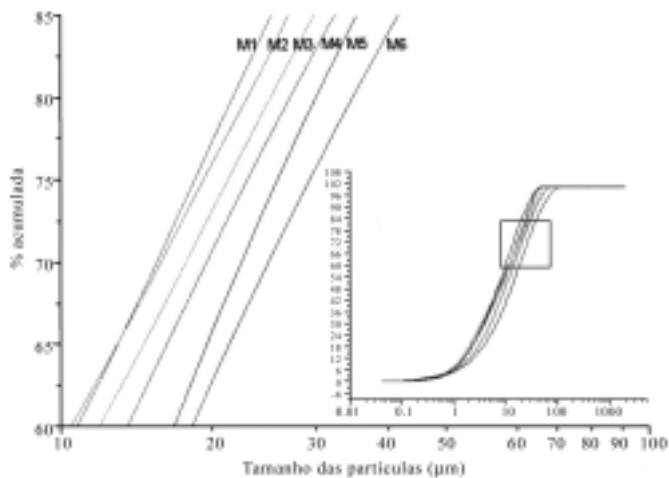


Figura 7: Análise de distribuição de partículas das amostras de argilas M1 a M6. [Figure 7: Analysis of particle distribution of the M1 to M6 clay samples.]

Na argila M5, iguala-se a absorção de água e a retração linear para valores de 5,41% a 1220 °C. Mas, como nos casos anteriores, com inclinação positiva na curva de retração linear. Mineralogicamente, a illita predomina sobre a caulinita e ambos os minerais apresentam a maior cristalinidade de toda a série apresentada. O conteúdo destes minerais na rocha é alto, como se deduz do valor de 7,27% de perda ao fogo.

Finalmente, a argila M6 é a mais refratária de todas as amostras estudadas, com apenas 8,25% de absorção de água a 1220 °C, e uma retração linear de 50%. Assim como nos últimos dois casos, prevalecem a illita sobre a caulinita e ambos os minerais apresentam uma marcante cristalinidade. Na microestrutura das pastilhas tratadas a 1115 °C, é ilustrado o grau de compactação deficiente (Fig. 6c) assim como um maior tamanho de grão que a argila M1 (Fig. 6a). Conseqüentemente, a 1220 °C, a porosidade é alta e fundamentalmente de tipo interparticular (Fig. 6d).

Embora seja de conhecimento que as argilas ílíticas são mais fundentes que as cauliniticas, na série de argilas apresentadas neste trabalho observou-se a tendência contrária, em que a mineralogia não é o aspecto fundamental que define a fundência ou refratariedade das amostras.

Na Fig. 7 são apresentadas as distribuições de tamanho de partícula. Em função destes dados deduz-se que o comportamento das argilas nos diagramas de gresificação está diretamente relacionado com esta variável. Quanto maior o tamanho de partícula da amostra, mais refratário é o seu comportamento, sendo sua composição mineralógica um caráter secundário. Na prática, a série de amostras analisadas sugere que é a superfície de contato entre as partículas que define o comportamento de queima, aumentando a reatividade.

As argilas de partículas mais grosseiras apresentam menores contatos entre partículas e, portanto menor grau de reação entre elas durante a queima, dando lugar a uma porosidade interparticular devida principalmente aos grãos de quartzo. As argilas de partículas mais finas apresentam um caráter fundente e a porosidade é inicialmente aberta. Também é ilustrado, como tendência geral, que as amostras são mais fundentes quanto maior é o conteúdo em argilominerais, como se deduz da intensidade

crescente do pico de desidroxilação da Análise Térmica Diferencial (Fig. 5a).

Com o aumento da temperatura pode-se produzir uma pequena proporção de fase fundida que age de forma que feche a porosidade aberta. A formação desta fase ligante estará diretamente relacionada com a existência de contatos entre as partículas de argila, onde se iniciam os processos de fusão.

CONCLUSÕES

A porosidade aberta observada nas argilas é devida a sua desidratação e posteriores transformações a alta temperatura (multitização da caulinita). A porosidade aberta pode se fechar (dando lugar a uma porosidade fechada fina) a temperaturas mais altas sem a adição de fundentes, sempre que existam suficientes partículas de pequeno tamanho em contato. Mesmo assim, é importante realçar três aspectos. Primeiro, a ausência geral de porosidade fechada grossa. Segundo, a inclinação das curvas de retração linear é positiva em todos os casos analisados. Terceiro, a inclinação das curvas de absorção de água é sempre negativa e quando estabiliza o faz sempre à temperatura do máximo de retração linear.

Quando se preparam suportes cerâmicos formados exclusivamente com argilas de queima branca e em ausência de fundentes (como ocorre nas argilas de queima vermelha onde os óxidos de ferro e titânio em solução sólida na estrutura dos minerais da fração fina das argilas atuam como fundentes) sempre ocorrem condições de estabilidade dimensional ou de ausência de fenômenos de dilatação, responsáveis pela perda desta estabilidade.

REFERÊNCIAS

- [1] O. Castelein, B. Soulestin, J. P. Bonnet, P. Blanchart, The influence of heating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material, *Ceram. Int.* **27** (2001) 517-522.
- [2] J. M. Amigo, J. Bastida, A. Sanz, M. Signes, J. Serrano, Crystallinity of lower cretaceous kaolinites of Teruel (Spain), *Appl. Clay Sci.* **9** (1994) 51-69.
- [3] L. Sánchez-Muñoz, I. Nebot, E. Cerisuelo, J. B. Carda, Obtención de soportes cerámicos de baja porosidad a partir de materias primas nacionales, *Cerám. Inf.* **48-54** (2001) 272.
- [4] S. A. T. Redfern, The kinetics of dehydroxylation of kaolinite, *Clay Minerals* **22** (1987) 447-456.
- [5] G. W. Brindley, J. H. Sharp, J. H. Patterson, B. N. Narahari Achar, Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes, I temperature and vapour pressure dependence of dehydroxylation of kaolinite, *The Am. Mineralogist* **52** (1967) 201-211.
- [6] I. Horvath, Kinetics and compensation effect in kaolinite dehydroxylation, *Termochim. Acta* **85** (1985) 193-198.
- [7] M. Bellotto, A. Gualtieri, G. Artioli, S. M. Clark, Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: kaolinite dehydroxylation, *Phys. Chem. Minerals* **22** (1995) 207-214.
- [8] W. E. Lee, Y. Iqbal, Influence of mixing on mullite formation in porcelain, *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 2583-2586.
- [9] J. W. Brindley, G. Brown, Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, *Mineralogical Society*, (1980) 411-436.

(Rec. 15/04/2002, Ac.20/05/2002)