

Influência da distribuição granulométrica no empacotamento de matérias-primas na formulação de porcelânicos

Influence of particle size distribution in the packaging of raw materials for porcelain formulation

E.S. Conceição¹, R.C.O. Romano², R.G. Pileggi², D. Gouvea¹

¹Laboratório de Processos Cerâmicos - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

²Departamento de Engenharia de Construção Civil

*Escola Politécnica da Universidade de S. Paulo
Av. Prof. Mello Moraes 2463. S. Paulo, SP, 05508-900
dgouvea@usp.br*

Resumo

Materiais complexos como porcelanas e porcelanatos tem suas propriedades maximizadas quando atingem altas densidades finais após a sinterização. Contudo, a sua formulação contém no mínimo quatro matérias-primas diferentes, sendo o caulim a maior parte, mas também contendo quartzo e feldspatos. A granulometria final da mistura é controlada por uma única etapa de moagem de todos os materiais misturados. A tentativa deste trabalho é fazer combinações de diferentes granulometrias de ortoclásio, albita e quartzo com uma única granulometria de caulim através de cálculos de máximo empacotamento com o objetivo de alcançar a máxima densidade a cru mantendo-se uma única composição química final. Desta forma, espera-se atingir o máximo de densidade final nos materiais queimados.

palavras-chave: porcelana, porcelanato, granulometria, empacotamento

Abstract

Complex materials such as porcelain and porcelain stoneware have maximized their properties when they reach high final densities after sintering. However, formulations contain at least four different raw materials, where the kaolin is the major constituent, but also quartz and feldspars. The final particle size of the mixture is controlled by a single step milling of all materials. The attempt of this paper is to make different combinations of particles size distributions of feldspar, albite and quartz with a single particle size of kaolin by calculation of maximum packing in order to achieve maximum density crude keeping same final chemical composition. Thus, it is expected to reach the maximum final density in the burned materials.

Key-words: porcelain, porcelain stoneware, particle size, packing

Introdução

Porcelanato é um produto de alto desempenho, que consiste basicamente em uma abundante matriz vítrea (50-65%), quartzo (10-25%), mulita (<10%), e feldspatos não fundidos (0-10%), e uma porosidade fechada de 3-7%¹.

Embora essas composições lembrem composições de porcelana², o processo de fabricação é consideravelmente diferente, especialmente na fase de queima, uma vez que os ciclos de queima do porcelanato são muito mais rápidos (40-60 min.) do que os ciclos típicos de queima de porcelana (12-24h).

Esta similaridade tem essencialmente origem em três parâmetros sobre a estrutura dos mecanismos de porcelanas triaxiais³, que podem ser aplicadas ao porcelanato: interligação com os cristais de mulita acicular; dispersão de fases cristalinas que limitam o tamanho crítico do defeito natural e matriz reforçada, como resultado da diferença entre os coeficientes de expansão térmica linear entre a matriz e as fases cristalinas dispersas. Estes mecanismos atuam simultaneamente, sendo difícil determinar o que contribui mais. Esses parâmetros são determinados em função da composição das matérias-primas, as condições de mistura e conformação e os detalhes da sinterização, como por exemplo, a atmosfera do forno, ciclo e de queima, velocidade de aquecimento e temperatura máxima de queima.

Em muitos estudos sobre porcelanas triaxiais, o quartzo tem tido destaque por exercer um importante papel nas propriedades do produto final, relacionado ao tamanho de partícula do mesmo. Em porcelanato, este papel é ainda mais crítico porque o quartzo é a fase cristalina mais abundante no produto final^{4,5,6}.

Muitas destas propriedades estão diretamente ligadas ao empacotamento das partículas que constituem estes produtos. O empacotamento ideal de partículas é aquele em que, em torno das partículas específicas há condições de similaridade e onde vazios maiores sejam preenchidos por partículas menores, cujos vazios serão novamente preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente⁷.

O presente trabalho tem como objetivo efetuar combinações de diferentes granulometrias de ortoclásio, albita e quartzo com uma única granulometria de caulim através de cálculos de máximo empacotamento com o objetivo de alcançar a máxima densidade a cru mantendo-se uma única composição química final. Desta forma, espera-se atingir o máximo de densidade final nos materiais queimados.

Materiais e Métodos

As matérias-primas utilizadas foram pré-selecionadas em função da composição química das mesmas, sendo todas elas de uso comercial. A formulação base foi estabelecida de acordo com a composição teórica da Porcelana, ou seja, uma composição típica de 50:25:25, respectivamente caulim:feldspato:quartzo.

As diferentes faixas granulométricas das matérias-primas foram obtidas por moagem em moinho de ágata com rotação de 2000 RPM/min com diferentes tempos, a saber: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 min. Amostras destas faixas foram submetidas à análise de área superficial em aparelho Micrometrics Modelo Gemini III 2375 através do método desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller (BET) e determinação da distribuição granulométrica em aparelho Master Sizer 2000 VRE5.54 da MALVERN através da técnica de difração laser ou espalhamento de luz laser de baixo ângulo. As combinações das diferentes granulometrias foram feitas através de cálculos de máximo empacotamento mantendo a composição básica de 50% de caulim, 25% de quartzo e 20% de feldspato sódico e 5% de feldspato potássico. O caulim não foi moído.

A composição base M1 foi preparada por moagem por 25 horas com rotação de 30RPM em moinho com elementos de porcelana com 55% em massa de água deionizada sem aditivos. Todas as demais composições foram preparadas em béquer por agitador para não alterar o tamanho das partículas. As matérias-primas de cada composição foram pesadas separadamente e posteriormente colocadas em sacos plásticos sofrendo agitação manual para pré-homogeneização. Em seguida foram peneiradas em malha 40mesh, sem retidos. O peneirado foi adicionado gradualmente ao béquer em constante agitação por agitador de bancada com 1000RPM. A suspensão foi mantida em agitação por 1 hora para garantir máxima homogeneização.

As suspensões foram vertidas em recipientes plásticos e mantidas em estufa com 48 h para secagem. Após a completa secagem, as amostras foram desagregadas em almofariz com pistilo e o pó peneirado em malha 40mesh. Separou-se uma amostra do

pó que foi umidificada com 7% de água, desagregada e peneirada novamente na mesma malha. Manteve-se esta amostra em descanso por 24 h.

Os corpos de prova para determinação da densidade a verde e para análise de dilatométrica foram preparados com esta amostra do pó umidificado através de prensagem em prensa KRATOS com pressão de 500kgf/cm². Para ensaio de dilatométrica foi utilizado aparelho da BP Engenharia RB 3000-20, com taxa de aquecimento de 5 °C / min até 1400 °C. Para pesagem foi utilizado balança analítica com 4 casas decimais e para medidas, paquímetro digital Mitutoyo. O ensaio de densidade real foi realizado em picnômetro de Hélio.

Resultados e Discussões

As figuras de 1 a 4 apresentam as curvas granulométricas de cada uma das matérias-primas nos diferentes tempos de moagem.

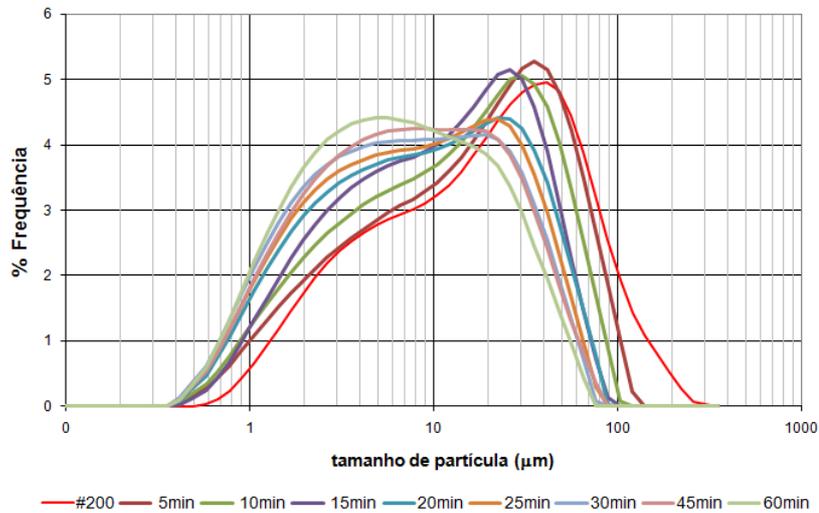


Figura 1: Curvas de distribuição granulométrica do feldspato potássico em diferentes tempos de moagem

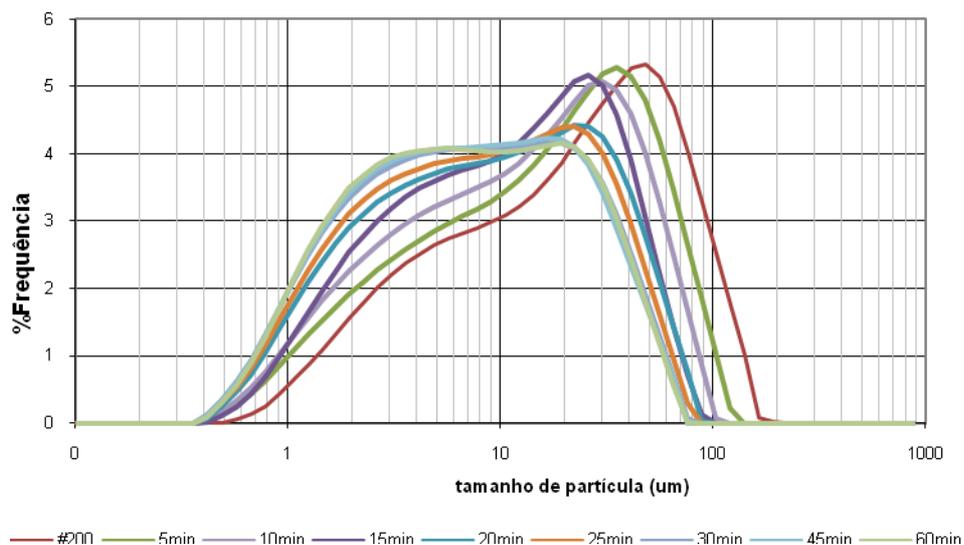


Figura 2: Curvas de distribuição granulométrica do feldspato sódico em diferentes tempos de moagem

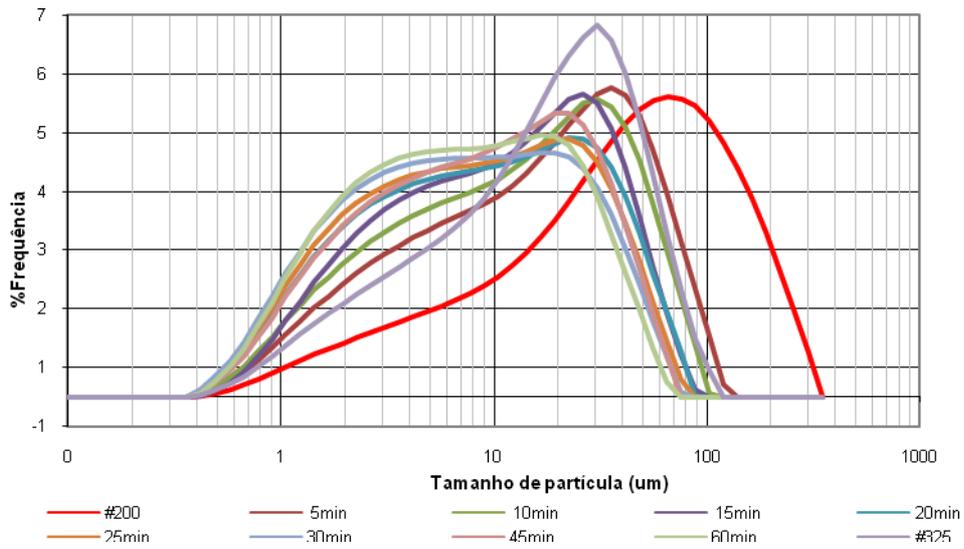


Figura 3: Curvas de distribuição granulométrica do Quartzo em diferentes tempos de moagem

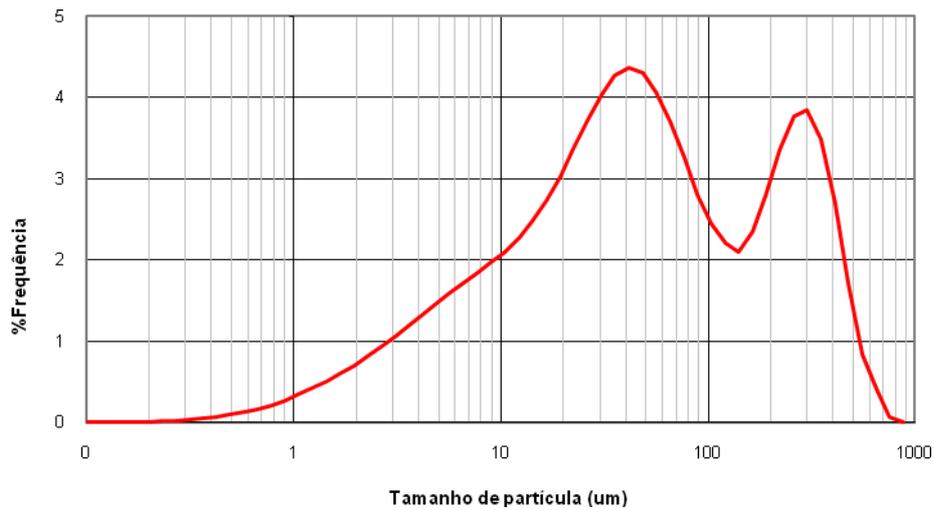


Figura 4: Curvas de distribuição granulométrica do Caulim

Com o aumento do tempo de moagem, houve redução do diâmetro de partículas devido à maior desagregação. Observou-se que as matérias-primas moídas apresentaram redução da distribuição entre 10-100µm e incremento no intervalo entre 1-10µm.

A tabela I apresenta os valores de densidade real e de área de superfície específica obtidos nos diferentes tempos de moagem. Comparando-se os valores de área de superfície específica na malha #200, observa-se uma grande diferença entre as matérias-primas, sendo que o aumento do tempo de moagem reduziu esta diferença consideravelmente.

Tabela I: Área superficial e densidade real das matérias primas

Faixas granulométricas/Tempos de moagem	QUARTZO	FELD. SÓDICO	FELD. POTÁSSICO	CAULIM
	Área Superficial Específica (m ² /g)			
#200	0.75	1.43	2.29	8.37
# 325	1.32	-	-	-
5 min	0.94	1.71	2.63	-
10 min	0.83	2.06	2.79	-
15 min	0.98	2.32	3.68	-
20 min	1.45	2.73	4.03	-
25 min	1.86	3.02	4.87	-
30 min	1.88	3.24	5.21	-
45 min	2.11	3.32	5.23	-
60 min	2.60	3.36	5.50	-
Densidade Real (g/cm³)	2.60	2.58	2.53	2.63

Para determinação das composições com melhor empacotamento, foram utilizadas as distribuições granulométricas e as áreas superficiais. As matérias-primas escolhidas foram as moídas em 15 e 60 min, além das faixas iniciais (#200) para todos os casos. Como o caulim não sofreu tratamento por moagem, foi utilizado “in natura”.

A tabela II apresenta as diferentes combinações de composição estudadas neste trabalho e a figura 5 apresenta as curvas de distribuição granulométrica para as diferentes combinações. Observa-se no detalhe da figura 5 que a distribuição granulométrica resultante da combinação das matérias-primas é descontínua entre 100 e 200µm o que contribui para o aumento do empacotamento⁷. Isto foi comprovado em função dos valores de densidade aparente a verde apresentados na tabela III.

Tabela II: Combinações das diferentes granulometrias

		M1	M1-A	M1-B	M1-C	M1-D	
CAULIM		50	50	50	50	50	
QUARTZO	# 200	25	25				
	# 325				25		
	15min					25	
	60min			25			
FELDSPATO	SÓDICO	#200	20	20	20		
		60min		20		20	
	POTÁSSICO	#200	5	5			5
		60min			5	5	

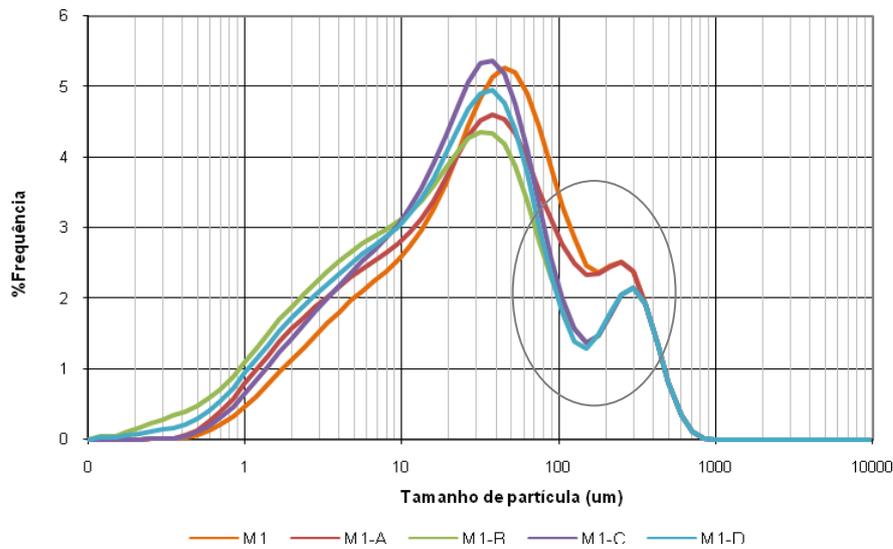


Figura 5: Curvas de distribuição granulométrica das composições

A tabela III apresenta os valores de densidade aparente a verde e após queima e de retração de queima para as diferentes combinações obtidos da curva de dilatométrica Figura 5.

Tabela III: Valores de densidade a verde das composições

Propriedades	M1	M1-A	M1-B	M1-C	M1-D
Densidade aparente a verde (g/cm ³)	1,77	1,88	1,86	1,95	1,86
Densidade aparente após queima a 1200 °C (g/cm ³)	2,45	2,43	2,17	2,49	2,38
Retração de Queima (%)	20,99	16,81	18,24	17,36	17,73

Comparando-se a massa M1 com a M1-A onde a diferença da combinação é a alteração do quartzo malha #200 para o moído por 60 min respectivamente, observa-se que a redução do tamanho das partículas de quartzo proporciona um melhor empacotamento a verde com praticamente a mesma densidade após queima.

Comparando-se as massas M1-B com M1-C onde a diferença também é do quartzo, porém a alteração é respectivamente do quartzo malha #325 para o também moído por 60 min, observa-se que a redução da granulometria também proporcionou um melhor empacotamento a verde.

Ao se comparar as massas M1-A e M1-D, onde a diferença da combinação é a respectiva substituição do quartzo malha #200 para o moído por 15min, observa-se que uma pequena evolução do empacotamento a verde da densidade após queima na massa M1-A. Os dados de retração são referentes à figura 6.

Podemos ainda notar que a massa M1-C, além de apresentar máxima densificação a verde, apresentou maior densificação também após queima, e com menor retração, o que é indicativo de melhor empacotamento.

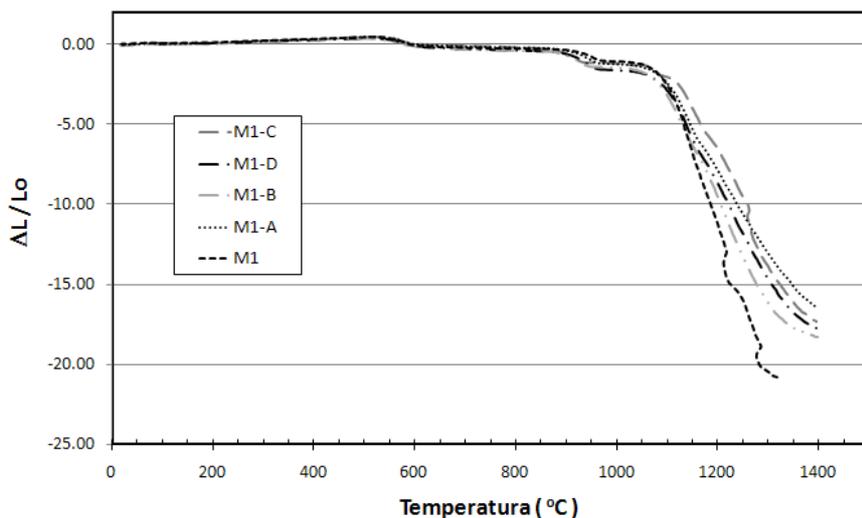


Figura 6: Curvas de dilatométrica das diferentes composições (5 °C/min em ar).

Conclusões

Os resultados obtidos mostram que a distribuição granulométrica tem grande influência no empacotamento de partículas a verde e na sinterização do produto queimado. A adição de partículas mais finas funciona melhorando o arranjo das partículas e diminuindo os espaços vazios. Contudo a mudança das granulometrias pode afetar a temperatura de início de queima.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Colorminas Mineração e Coloríficos, Mineração Jundu, Mineralli do Brasil e Marc Mineração pela doação de matérias-primas para pesquisa.

Referências Bibliográficas

1. Sánchez, E., Orts, M. J., Ten, J. G. and Cantavella, V., Porcelain tile composition: effect on phase formation and end products. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 2001, **80**, 43–49
2. Manfredini, T., Pellacani, G. C. and Romagnoli, M., Porcelainized stoneware tile. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1995, **74**, 76–79.
3. Romero, M., Marquez, J. M. and Rincón, J. M., Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**, 1647–1652.
4. Bragança, S. R., Bergmann, C. P. and Hubner, H., Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**, 3761–3768
5. De Noni, J. A., Hotza, D., Soler, V.C., Vilches, E.S., Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particles in porcelain tile. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, **28**, 2629–2637
6. Hamano, K., Wu, Y. H., Nakagawa, Z. and Hasegawa, M., Effect of grain size of quartz on mechanical strength of porcelain bodies. *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed.*, 1991, **99**, 149–153.
7. Oliveira, I.R., Studart, A.R., Pileggi, R.G., Pandolfelli, V.C., Dispersão e empacotamento de partículas. *Princípios e aplicações em Processamento Cerâmico*, 2000, 119-137