

## **Influências do empacotamento de partículas e da composição química na sinterização de porcelânicos: da teoria à prática**

### **Influences of particle packing and chemical composition on sintering of porcelain: from theory to practice**

***E.S .Conceição<sup>1</sup>, D. Gouvea<sup>1</sup>, R.C.O. Romano<sup>2</sup>, R.G.Pileggi<sup>2</sup>,***

*<sup>1</sup>Laboratório de Processos Cerâmicos - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais*

*<sup>2</sup>Departamento 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**

Estudos têm sido realizados utilizando o planejamento granulométrico como ferramenta para obtenção do máximo empacotamento em massas de porcelânicos. Porém, pouca atenção tem sido dada para o tamanho máximo das partículas e o efeito da mesma na sinterização. Como algumas partículas são relativamente grandes, da ordem de 63  $\mu\text{m}$  para alguns óxidos da composição dos porcelânicos, estas podem comprometer a sinterização durante a formação da fase líquida. Neste trabalho foram avaliadas as composições obtidas por planejamento granulométrico que mostraram que um máximo empacotamento a verde nem sempre acarreta máxima densificação na sinterização se não houver o controle do tamanho máximo das partículas.

#### **Abstract**

*Studies have been conducted using the size distribution particles as a tool to obtain maximum packing in porcelain bodies. However, little attention has been given for the maximum size of particles and its effect in the sintering. While some particles are relatively large (63  $\mu\text{m}$ ) for some oxides in the porcelain composition, they could compromise the sintering if a liquid phase is formed during heat processing. In this work, a comparative analysis showed that compositions with a maximum green packing density does not always lead to a maximum final densification in sintering if there is no control of the maximum size of the particles.*

*Key-words: porcelain, chemical composition, particle size, packing, sintering*

## Introdução

A grande maioria dos fabricantes de revestimento cerâmico realiza a moagem em uma única etapa onde todas as matérias-primas, plásticas e não plásticas, são misturadas e cominuadas em conjunto, o que geralmente acarreta super-moagem de materiais finos e menos dúcteis (argilas e caulins) e sub-moagem de materiais mais grosseiros e duros (feldspatos e quartzos)[1], além do custo adicional relacionado a longos períodos de moagem.

Estes fabricantes, bem como a grande maioria dos trabalhos na literatura, levam em conta o empacotamento de partículas em relação ao pó atomizado, sem levar em consideração a distribuição do tamanho de partículas obtida durante o processo de mistura e moagem das matérias-primas[2]. Estudos têm comprovado ser este último o ponto crucial para se obter a máxima compactação do material prensado e da microestrutura desenvolvida durante a sinterização[2-4].

Uma força de compactação elevada aplicada ao pó poderá aumentar baixos índices de empacotamento, mas o sucesso global na fabricação de estruturas de alto desempenho depende da capacidade de trabalhar com sistemas de elevada densidade de empacotamento de partículas[3, 5].

Um método para melhorar a eficiência do empacotamento numa mistura de particulados é obter distribuições de tamanho para os vários componentes de modo que o total do corpo pode ser considerado como uma mistura binária de componentes grossos e finos[2]. Cálculos teóricos e estudos experimentais [2, 6] demonstraram que a distribuição adequada do tamanho de partículas em corpos cerâmicos promove o empacotamento de partículas na forma do objeto, e por consequência aumenta a densidade do corpo cru.

Para massas de porcelânicos em que se pretende a máxima densificação dos corpos cerâmicos, a distribuição do tamanho de partículas que promove o maior empacotamento a cru, pode não ter o mesmo efeito na sinterização, visto que na sinterização, o tamanho máximo das partículas são limitantes na reatividade e formação da fase vítrea, que nesta fase é o principal responsável pelo preenchimento dos espaços vazios gerados no processo[7-9].

Orts e colaboradores[10] comparam o comportamento durante a queima de quatro composições de porcelanato, moídas em diferentes tempos para obter

diferentes tamanhos finais. Estes pesquisadores concluíram que, para uma mesma condição de pressão, uma maior fração de partículas grandes na composição (resíduos de moagem até 40  $\mu\text{m}$ ) gera peças menos porosas, mas com poros maiores. Por outro lado, uma moagem mais intensa (resíduos inferiores 40  $\mu\text{m}$ ) gera peças mais porosas, porém com poros menores. Estes resultados estão de acordo com a literatura[3] e confirmam que o tamanho das partículas está diretamente relacionado com o empacotamento a cru e que o desenvolvimento do tamanho dos poros que ocorrem durante a sinterização depende mais do tamanho que do volume dos poros da peça verde. Lee e Iqbal[11] estudaram o efeito da operação da mistura sobre o efeito da formação de mulita em porcelana, e descobriram que a forma, o tamanho e a composição dos cristais de mulita são amplamente determinados pelo grau de mistura da carga inicial.

Com base nos pontos citados, neste trabalho foram planejadas diferentes distribuições granulométricas de partículas para uma massa porcelânica, mantendo-se fixa a composição química e utilizando a distribuição química/granulométrica como ferramenta auxiliar para explicar variações na sinterização.

## Materiais e Métodos

As matérias-primas utilizadas foram pré-selecionadas em função da composição química das mesmas (onde buscou-se baixos teores de óxidos ferro e de titânio), a qual fora determinada pela técnica de Espectrofotometria de Fluorescência de Raios X (XRF: X-ray Fluorescence).

A formulação base foi estabelecida de acordo com a composição teórica de uma porcelana, ou seja, uma composição típica de 50:25:25, respectivamente caulim:feldspato:quartzo.

As diferentes faixas granulométricas das matérias-primas utilizadas neste trabalho foram obtidas por moagem em moinho planetário de ágata da Fritsch Pulverisette 05.202 nº3286 com rotação de 2000 RPM e com diferentes tempos de moagem, a saber: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45 e 60 min. Amostras destas faixas foram submetidas à análise de área de superfície específica em aparelho Micrometrics Modelo Gemini III 2375 através do método desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller (BET) e à 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 por software particular, 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 por já apresentar granulometria muito fina.

A composição STD (composição padrão) foi preparada por moagem por 25 h com rotação de 30 RPM em moinho com elementos de porcelana com 55% em massa de água deionizada sem mais aditivos. Todas as demais composições, inclusive uma versão da massa STD não moída (M1) foram preparadas em béqueres 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 1000 RPM. A suspensão foi mantida em agitação por 1 hora para garantir a melhor homogeneização possível nestas condições.

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 cru, gresificação, densidade após queima, retração total e para análise de dilatométrica foram preparados com esta amostra do pó umidificado através de prensagem em prensa KRATOS com pressão de 500 kgf/cm<sup>2</sup>. Para pesagem foi utilizado balança analítica e para medidas, paquímetro digital Mitutoyo. O ensaio de densidade real foi realizado em picnômetro de Hélio. A curva de gresificação foi realizada a diferentes temperaturas em forno tubular nas temperaturas de 1325°C, 1350°C e 1400°C.

## Resultados e Discussões

As figuras de 1 a 5 apresentam as curvas granulométricas de cada uma das matérias-primas nos diferentes tempos de moagem.

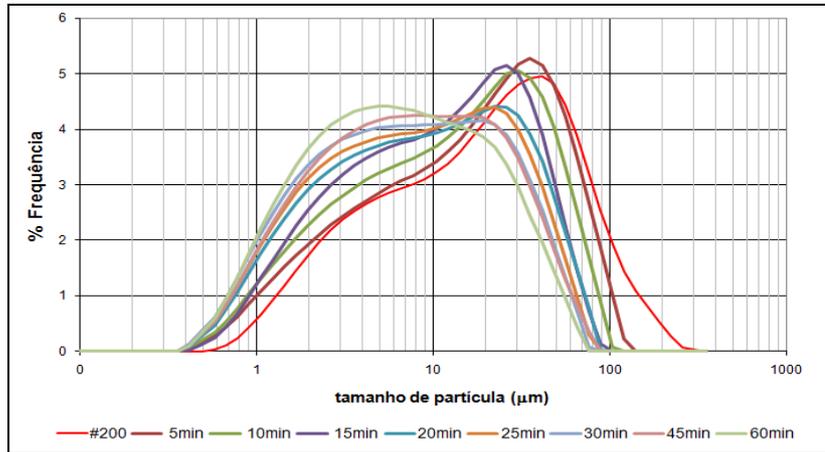


Figura 1: Curvas de distribuição granulométrica do feldspato potássico em diferentes tempos de moagem

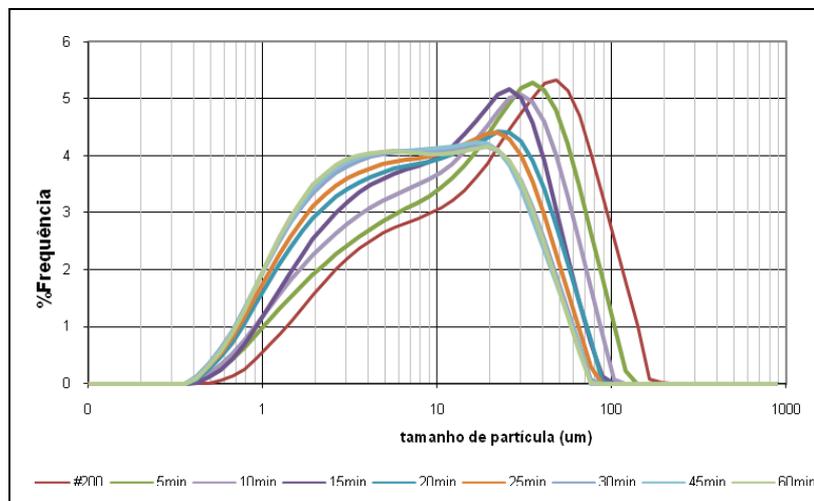


Figura 2: Curvas de distribuição granulométrica do feldspato sódico em diferentes tempos de moagem

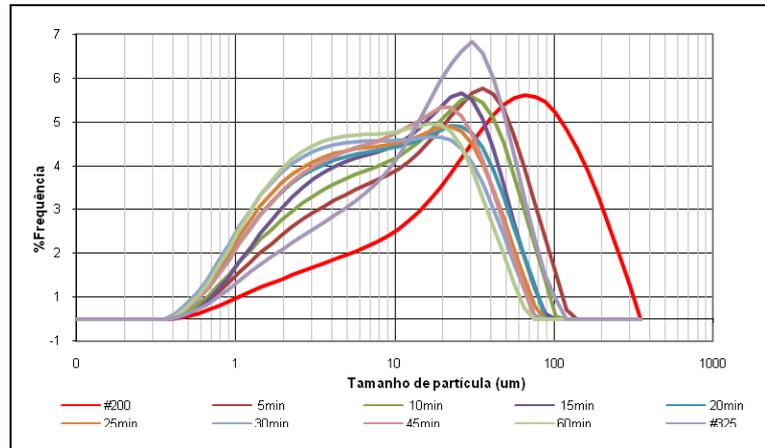


Figura 3: Curvas de distribuição granulométrica do Quartzo em diferentes tempos de moagem

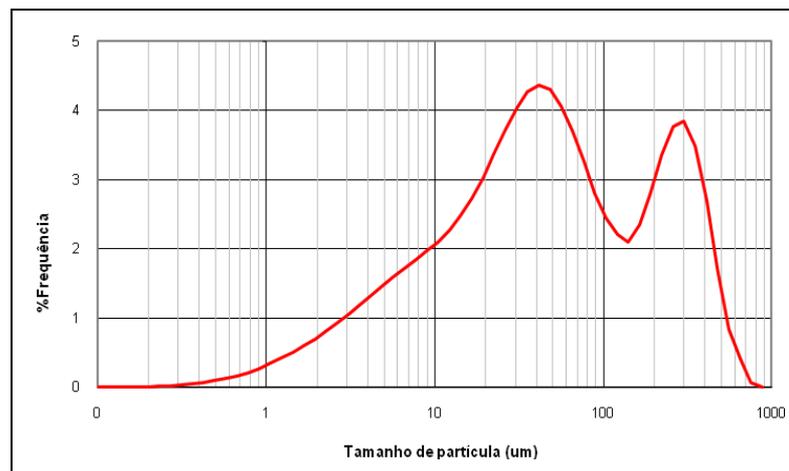


Figura 4: Curvas de distribuição granulométrica do Caulim

Para determinação das composições, foram utilizadas as faixas obtidas nos tempos de moagem equivalentes a 15 min, 30 min e 60 min, além das faixas iniciais (malha #200) de cada uma das matérias-primas e do quartzo na malha #325. Esta seleção foi feita em função das curvas granulométricas apresentadas, as quais apresentaram diferenças consideráveis na curva de distribuição comprovadas pelos valores de áreas superficiais obtidos, conforme figura 5. O caulim que foi utilizado em uma única distribuição granulométrica (malha #200) por já se tratar de um material extremamente fino.

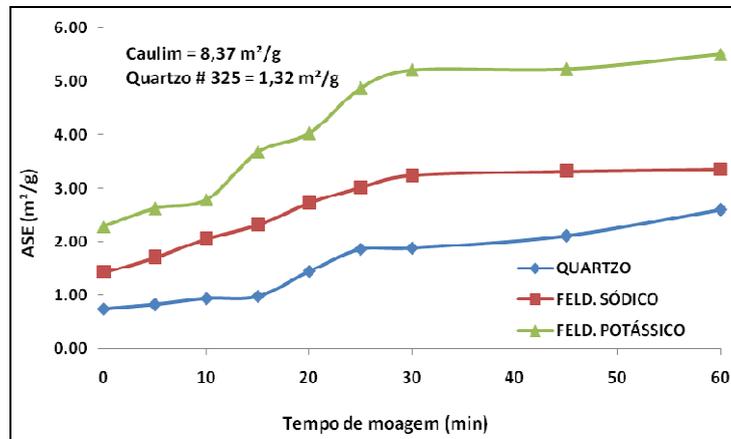


Figura 5: Valores de área superficial obtidos nos diferentes tempos de moagens

Observa-se na Figura 5 que houve pouca variação da área de superfície específica em função do aumento do tempo de moagem. Isso deve-se ao fato de que com o andamento do processo de moagem, as partículas antes de tamanhos maiores e formas irregulares, vão sendo reduzidas ao mesmo tempo em que tomam forma esférica em função do desgaste sofrido com o atrito durante a moagem. Assim, a eficiência inicial da moagem não é a mesma[12], o que, numa escala industrial acarreta longos tempos de moagem (cerca de 10-20h).

A tabela a I apresenta a composição química das matérias-primas selecionadas.

Tabela I: Composição química das matérias-primas determinada por XRF (% de óxidos)

<b>MATÉRIAS-PRIMAS</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>MgO</b>	<b>CaO</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>PF</b>
Caulim	68,30	21,10	<0,10	0,30	0,42	<0,10	0,68	<0,10	0,07	8,89
Feldsp. Sódico	75,60	14,10	7,28	0,44	<0,10	0,89	<0,10	<0,10	<0,10	0,72
Feldsp. Potássico	65,80	19,40	3,23	10,30	<0,10	<0,10	0,20	<0,10	<0,10	0,89
Quartzo	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Observa-se que, como fora dito anteriormente, as matérias-primas selecionadas apresentam baixo teor de óxidos de ferro e de titânio, o que proporciona produtos finais de alvura mais elevada[13, 14].

Foram feitas várias composições e simulados seus respectivos empacotamentos teóricos, das quais foram selecionadas as abaixo referidas. Para seleção, utilizou-se os parâmetros IPS e empacotamento teórico (calculados por software particular), onde optou-se por composições com valores próximos de IPS e diferentes valores de empacotamento, conforme tabela II a seguir.

Tabela II: Composições estudadas

		<b>STD</b>	<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>M3</b>	<b>M4</b>	
QUARTZO	# 200	25	25	25			
	# 325				25		
	15 min					25	
	60 min						
FELDSPATO	SÓDICO	#200	20	20		20	
		60 min			20	20	
		30 min					
	POTÁSSICO	#200	5	5	5		5
		60 min				5	
		30 min					
Empacotamento (porosidade) teórico (%)		-	9,50	6,67	9,05	6,77	
IPS - 50%-v (µm)		-	0, 147	0, 143	0, 139	0, 139	
Densidade aparente a cru (g/cm <sup>3</sup> )		1,70	1,96	1,86	1,96	1,84	
Máxima densidade na queima (g/cm <sup>3</sup> )		2,45	2,35	2,41	2,49	2,40	
Retração total na máxima densificação (%)		15,61	7,08	11,82	9,88	11,44	

Embora as composições STD e M1 apresentem a mesma composição, estas diferem uma da outra pelo fato de a massa STD ter sido preparada pelo método

convencional (moagem de todos os componentes da massa) e a massa M1 fora preparada por mistura e agitação para que fosse mantido inalterado empacotamento teórico. A massa M1 foi preparada com todas as matérias-primas na malha #200, sem qualquer acerto de empacotamento.

Comparando-se as massas STD e as demais composições, observa-se que o simples fato de apenas misturar os componentes da massa, ao invés de efetuar a moagem da composição, mantendo inalterado o tamanho inicial das partículas, obtém-se melhores resultados de empacotamento a cru, com maior densidade aparente a verde, além de reduzir a retração de queima consideravelmente, o que acarreta ganhos de custo pela ausência da moagem e também no tamanho do produto final, fato positivo para o cálculo de empacotamento.

Observa-se, porém, que as massas com melhor empacotamento teórico ou menor porosidade teórica (M1 e M4) não foram as que apresentaram maior densidade aparente a verde e após queima. Isto se deve ao fato de que, embora os diferentes tamanhos das partículas tenham proporcionado bom empacotamento a verde, o tamanho inicial das partículas foi fator limitante para a fusibilidade da composição[3, 15], retratado na maior porosidade. Todas as composições que foram preparadas a partir da mistura e não da moagem da composição apresentaram aumento da densidade aparente a verde[3, 9].

A massa M3 que difere da massa M1 pela granulometria do quartzo e do feldspato potássico (mais finos) apresentou a mesma densidade aparente a verde, porém com maior densidade aparente após queima e porosidade teórica muito menor. Comparando-se os valores de área superficial do quartzo e do feldspato potássico (figura 5) da massa M1 e da massa M3, verifica-se, que eles quase dobraram no caso do quartzo e praticamente triplicaram para o feldspato potássico. Ou seja, o menor tamanho dos grãos do quartzo e feldspato potássico, tornaram a massa M3 mais reativa[1]. Para determinar qual matéria-prima foi mais culminante, efetuou-se a distribuição química granulométrica das massas estudadas. Em relação às duas massas em questão, observa-se nas figura 6 e 7 que ambas tiveram curvas muito similares para os óxidos de silício, porém com diferencial considerável para o óxido de potássio, que na massa M1 apresentou pico e maior concentração na faixa de 10-100 $\mu$ m e na massa M3, uma concentração na faixa de 1-100 $\mu$ m, o que sugere que não somente o tamanho menor da partícula, mas o maior intervalo de granulometria do potássio culminou para o aumento da reatividade desta massa.

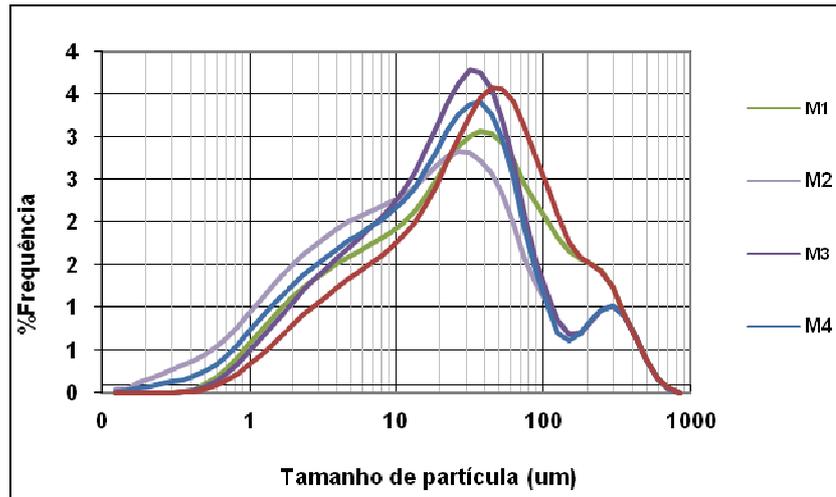


Figura 6: Distribuição química granulométrica do óxido de Silício para composições estudadas

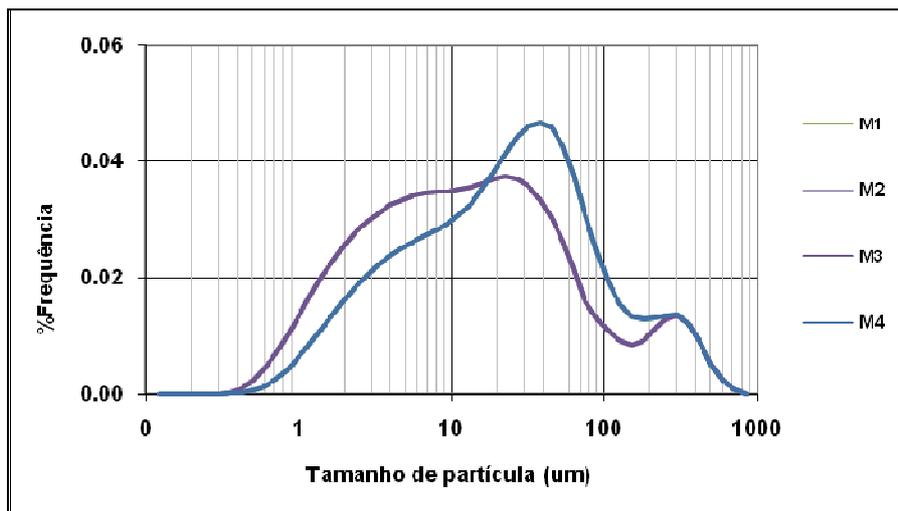


Figura 7: Distribuição química granulométrica do óxido de Potássio para composições estudadas

Comparando-se a massa M1 com a M2 onde a diferença da composição é a alteração do feldspato sódico malha #200 para o moído por 60min, observa-se que a redução do tamanho das partículas do feldspato sódico reduziu a densidade aparente a verde, mas proporcionou um empacotamento após queima muito superior. Comparando-se a distribuição química granulométrica destas duas massas (figura 8), observa-se que a massa M1 moída apresenta maior concentração e pico na faixa de 10-100 $\mu$ m para o óxido de sódio, enquanto que a massa M2, uma

concentração num intervalo maior, de 1-90 $\mu\text{m}$ , o que mais uma vez sugere que não somente o menor tamanho de partícula, mas também uma maior faixa de distribuição contribuiu para a reatividade da massa.

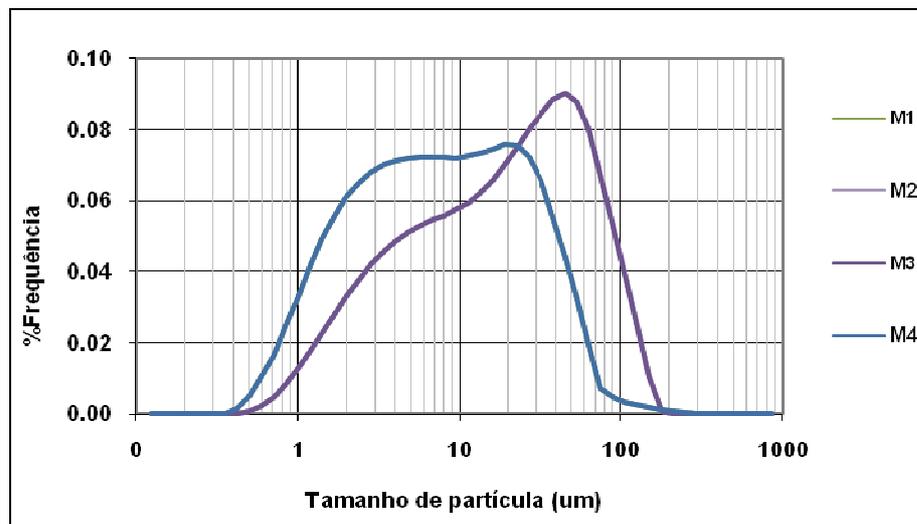


Figura 8: Distribuição química granulométrica do óxido de Sódio para composições estudadas

### Conclusões

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que a substituição da moagem pela mistura de matérias-primas com diferentes granulometrias, não necessariamente seguindo um modelo de empacotamento, propicia maior densidade a cru, além de maiores valores densidade aparente após queima, o que culmina numa menor retração após queima.

Estes fatores por sua vez, acarretam redução de custo na redução do tempo de moagem, que para mistura levaria um tempo muito menor, no caso destas composições 25 vezes menor, além de menor consumo de massa, já que os tamanhos obtidos seriam maiores.

## Referências Bibliográficas

1. Cappi, A., Massara, P.J., *Vantagens da micronização no emprego de feldspatos nas massas de grês porcelanato*, in *Cerâmica e Informação*. 2000. p. 33-41.
2. Taskiran, M.U., Demirkol, N., Capoglu, A., *Influence of mixing/milling on sintering and technological properties of anorthite based porcelainised stoneware*, in *Ceramics International*. 2006. p. 325-330.
3. Sánchez, E., García-Ten, J, Barba, a., Beltrán,V., *Estimation of packing density of raw material mixtures used in tile manufacture*. Brazilian Ceramic, 1988. **4**: p. 149-154.
4. Ries, H., *The importance of mixing technology for the preparation of ceramic bodies*, in *Interceram*. 1971. p. 224-228.
5. German, R.M., *Particle packing characteristics*. 1989.
6. Qbal, Y., *On the glassy phase in tri-axial porcelain bodies*. Journal of Pakistan Materials Society, 2008. **2**: p. 62-71.
7. Dondi, M., Ercolani, G., Melandri, C., Mingazzini, C., Marsigli, M., *The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microestructural and mechanical properties*, in *Interceram*. 1999. p. 75-83.
8. Chatterjee, A.C.S., Kulkarni, M.E., Kaviraj, A.K., *Efeito da razão entre feldspatos sódico e potássico no desenvolvimento de fases e microestrutura de porcelanatos queimados*, in *Cerâmica Industrial*. 2001. p. 23-26.
9. Lorens, F.G., *Matérias-primas fundentes para a fabricação de grês porcelanato*, in *Cerâmica e Informação*. 2000. p. 51-55.
10. Amorós, J.L., Orts, M. J., García-Ten, J., Gozalbo, A., Sánchez, E., *Effect of the green porous texture on porcelain tile properties*. Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**: p. 2295-2301.
11. Mcgeary, R.K., *Mechanical packing of spherical particles*. Journal American Ceramic Society, 1961. **44**: p. 513-522.
12. Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling*. Progress in Materials Science, 2001. **46**: p. 1-184.
13. Sánchez, E., Ortiz, m.J., García-Ten, J., Cantavella,V., *Efeito da composição das matérias-primas empregadas na fabricação de grês porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final*, in *Cerâmica Industrial*. 2001. p. 15-22.
14. Cavalcante, P.M.T., Dondi,M., Ercolani, G., Guarini, G., Melandri, C., Raimondo, M., Almendra, E.R., *The influence of microestructure on the performance of white porcelain stoneware*, in *Ceramics International*. 2004. p. 953-963.
15. Lee, W.E., Iqbal, Y., *Influence of mixing on mullite formation in porcelain*. Journal American Ceramic Society, 2001. **21**: p. 2583-2586.