

ESTUDO DO EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO DO FELDSPATO A PARTIR DE UMA MISTURA DE VIDRO/SIENITO NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS

J.E. Soares Filho (1); A.O. Feitosa (1); L.L. Santos (1); R.P.S. Dutra (1)

1 – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais –
PPCEM / UFPB

Campus Universitário I, João Pessoa – Paraíba

CEP: 58051-900 Fone: 55 83 3216-7076, Fax: 55 83 3216-7905

E-mail: elsinho@hotmail.com

RESUMO

A obtenção de novas matérias primas para a produção de revestimento cerâmico está cada vez mais em evidência, porém, é desejável manter ou melhorar as propriedades tecnológicas do produto formado. Pensando nisso, e visando o contexto ambiental, a proposta deste trabalho é de estudar o efeito da mistura de vidro reciclado com o sienito, este um fundente alternativo frequentemente usado na produção de cerâmica de revestimento, em substituição ao feldspato. As matérias primas foram caracterizadas e posteriormente foram determinadas as propriedades tecnológicas para a formulação padrão e para as formulações com 5, 10, 15 e 20% da mistura vidro/sienito, em substituição ao feldspato. Os corpos de prova foram preparados por via úmida, e sinterizados em diferentes temperaturas, com taxa de 30 °C/min e patamar de 20 minutos. Resultados indicam que a mistura vidro/sienito tem potencial para ser utilizada como material fundente na composição da massa cerâmica.

Palavras-Chave: cerâmica, matérias primas, revestimento cerâmico.

INTRODUÇÃO

As matérias primas cerâmicas naturais podem ser classificadas como plásticas e não-plásticas. Embora ambas exerçam funções ao longo de todo o processo cerâmico, as matérias primas plásticas são essenciais na fase de conformação, enquanto que as não-plásticas atuam mais na fase do processamento térmico. As principais matérias primas plásticas utilizadas no preparo das massas de revestimentos são argilas plásticas (queima branca ou clara), caulim e argilas

fundentes (queima vermelha). Dentre as matérias primas não-plásticas destacam-se os filitos, fundentes feldspáticos (feldspato, granito, sienito etc.), talco e carbonatos (calcário e dolomito), sendo que o filito e o talco apresentam também características plásticas. O quartzo (material não-plástico) geralmente já está incorporado a outras substâncias minerais (argilas, filitos e fundentes feldspáticos).⁽¹⁾

Alguns técnicos da indústria cerâmica já se deparam com a escassez de reservas de matérias primas de boa qualidade em locais economicamente viáveis de exploração.⁽²⁾

Diante da possibilidade de extinção ou severa redução das nossas fontes de matérias primas faz-se necessário a busca de materiais alternativos que possam substituir ou complementar os materiais presentes nas atuais formulações de massas para revestimento cerâmico. Tais materiais podem ser oriundos da reciclagem de resíduos, como também provenientes de outras fontes primárias de matérias primas. A vantagem mais visível dessa busca de materiais alternativos é a preservação dos recursos naturais, prolongando sua vida útil e reduzindo a destruição da paisagem, fauna e flora.

Baseado no exposto, a proposta deste trabalho foi estudar o efeito da mistura de vidro reciclado e sienito, este um fundente alternativo frequentemente usado na produção de cerâmica de revestimento, em substituição ao feldspato de uma massa padrão, como possíveis componentes das formulações de massas cerâmicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas para a formulação padrão quatro matérias primas: caulim, feldspato, argila e quartzo, denominadas, respectivamente, por CL-A, FEL-A, SR-E, QZ-A, as quais foram obtidas de uma indústria de beneficiamento de matérias primas utilizadas na fabricação de produtos cerâmicos. O vidro utilizado foi proveniente de garrafas de cerveja não retornáveis e denominado apenas por V. Já o sienito utilizado foi obtido de uma indústria de revestimento cerâmico que já o incorpora na formulação de suas massas, como fundente alternativo, sendo aqui denominado de SET-E. Após a coleta, as amostras foram moídas e peneiradas na malha 200 mesh sendo posteriormente colocadas em estufa a temperatura de 110°C por 24 horas, em seguida foram preparadas de acordo com a especificação de cada técnica de caracterização utilizada no presente estudo.

A fluorescência de raios X foi o método utilizado para determinação da análise química, utilizando o equipamento XRF – 1800 da Shimadzu.. Os resultados obtidos estão na forma dos óxidos mais estáveis dos elementos químicos presentes nas composições das fases constituintes das materias primas.

A difração de raios X foi o método utilizado para determinação das fases mineralógicas. O equipamento utilizado foi o XRD-5000 da Siemens, com tensão de 40 KW, corrente de 30 mA, ângulo de varredura de 2° a 52°, velocidade de 2°/min e passo de 0,02°. A avaliação das fases das materias primas foi realizada por comparação entre picos gerados no difratograma e as cartas padrões do software JCPDF cadastradas no ICDD (International Center for Diffraction Data).

Dentre as técnicas de análise térmica foram utilizadas para este trabalho apenas as técnicas de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA). Utilizou-se o analisador termodiferencial DTA - 60H da Shimadzu, com análise simultânea.

A Tabela 1 apresenta as formulações estudadas neste trabalho. Inicialmente foi determinado uma formulação padrão (F.P.) com quatro materias primas com diferentes funções no corpo cerâmico, e a partir dela foi estudado a influência da substituição da mistura de vidro/sienito (1:1) em diferentes porcentagens.

Tabela 1: Formulações Estudadas.

	F.P.	5%	10%	15%	20%
SR-E (%)	40	40	40	40	40
FEL-A (%)	40	35	30	25	20
QZ-A (%)	10	10	10	10	10
CL-A (%)	10	10	10	10	10
V (%)	0	2,5	5	7,5	10
SET-E (%)	0	2,5	5	7,5	10

Com as formulações preparadas foi realizada uma moagem por via úmida, utilizando-se uma relação de 3:1 entre o material a ser moído e os corpos moedores; posteriormente a massa líquida foi colocada em estufa a 110°C por 24 horas, destorroadas e adicionado 7% de umidade nas amostras, através de mistura manual, em seguida foram novamente destorroadas e acondicionadas em recipiente fechado por 24h. A presagem dos corpos-de-prova (5 corpos para cada formulação) foi feita utilizando a matriz 6,0 x 2,0 cm, com 13 gramas de material, e

aplicando 5,0 toneladas (aliviando em 2,0 toneladas). Em seguida, os corpos-de-prova foram numerados e colocados na estufa a 110°C por 24 horas, após este período tiveram suas dimensões e peso aferidos.

As formulações foram queimadas em três temperaturas diferentes, 1120°C, 1240°C e 1260°C, todas utilizando a taxa de aquecimento de 30°C/min e patamar de 20 minutos. Após a etapa de queima os corpos de prova tiveram suas dimensões e pesos aferidos novamente para determinação das propriedades tecnológicas de absorção de água (AA), retração linear (RL), perda ao fogo (PF), porosidade aparente (PA), massa específica aparente (MEA) e tensão de ruptura a flexão (TRF).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados da composição química das seis matérias primas utilizadas.

Tabela 2: Composição química das matérias primas em estudo.

Óxidos presentes	Concentrações em Peso (%)					
	QZ-A	FEL-A	SET-E	CL-A	V	SR-E
SiO ₂	95,73	61,94	72,44	48,17	76,00	66,17
Al ₂ O ₃	2,35	23,67	13,22	47,98	2,50	25,50
Na ₂ O	-	-	6,05	-	13,50	0,15
K ₂ O	0,05	12,77	4,85	1,06	0,39	1,25
SO ₃	1,81	1,47	-	2,08	-	-
CaO	0,03	-	1,37	0,11	6,10	0,70
Fe ₂ O ₃	-	-	0,51	0,58	0,50	2,33
MgO	-	-	0,47	0,02	0,30	0,86
TiO ₂	-	-	0,15	-	0,91	1,63
Outros	0,03	0,20	0,63	0,15	-	0,77

Conforme resultados obtidos e apresentados na Tabela 2, observa-se que os teores de Fe₂O₃ apresentados são considerados baixos na amostra SET-E, na amostra CL-A e relativamente baixo (<3%) na amostra SR-E, o que proporciona um produto de tonalidade clara. Teores inferiores a 3% podem resultar em produtos de queima clara, contudo, nem sempre a uma proporcionalidade na razão direta entre a

cor de queima e quantidade de óxidos de ferro. Isto pode ser atribuído às diversas possibilidades de combinação dos compostos de ferro com outros componentes da matéria-prima.⁽⁵⁾ O Titânio em porcentagem superior 1% também pode ser responsável por variações de tonalidade após queima.

As amostras CL-A e SR-E apresentaram baixos teores de óxidos fundentes (Na_2O , K_2O , CaO e MgO) totalizando um teor de 1,091% e 2,96%, respectivamente. Os teores de SiO_2 variaram nas matérias primas de 60,31 a 76,0%, este óxido contribui, quando submetido a elevadas temperaturas, para o aumento da resistência mecânica da massa, pois combinado com CaO pode formar silicatos de cálcio além de diminuir a retração da massa, já que durante a formação de fase líquida se comporta como se fosse o esqueleto do material.⁽⁶⁾ As amostras, CL-E e SR-E, apresentaram teores elevados de óxido de alumínio (Al_2O_3), 47,98% e 25,50, respectivamente, que geralmente é associado ao mineral caulinita, sendo que a primeira amostra apresentou um maior teor, podendo ser classificada, quimicamente, como um material aluminoso. A amostra QZ-A apresentou um teor mais baixo de Al_2O_3 , 2,35%.

A Figura 1 corresponde a análise mineralógica por difração de raios X das amostras CL-A (a), SR-E (b), QZ-A(c), SET-E (d), FEL-E (e) e V(f) respectivamente.

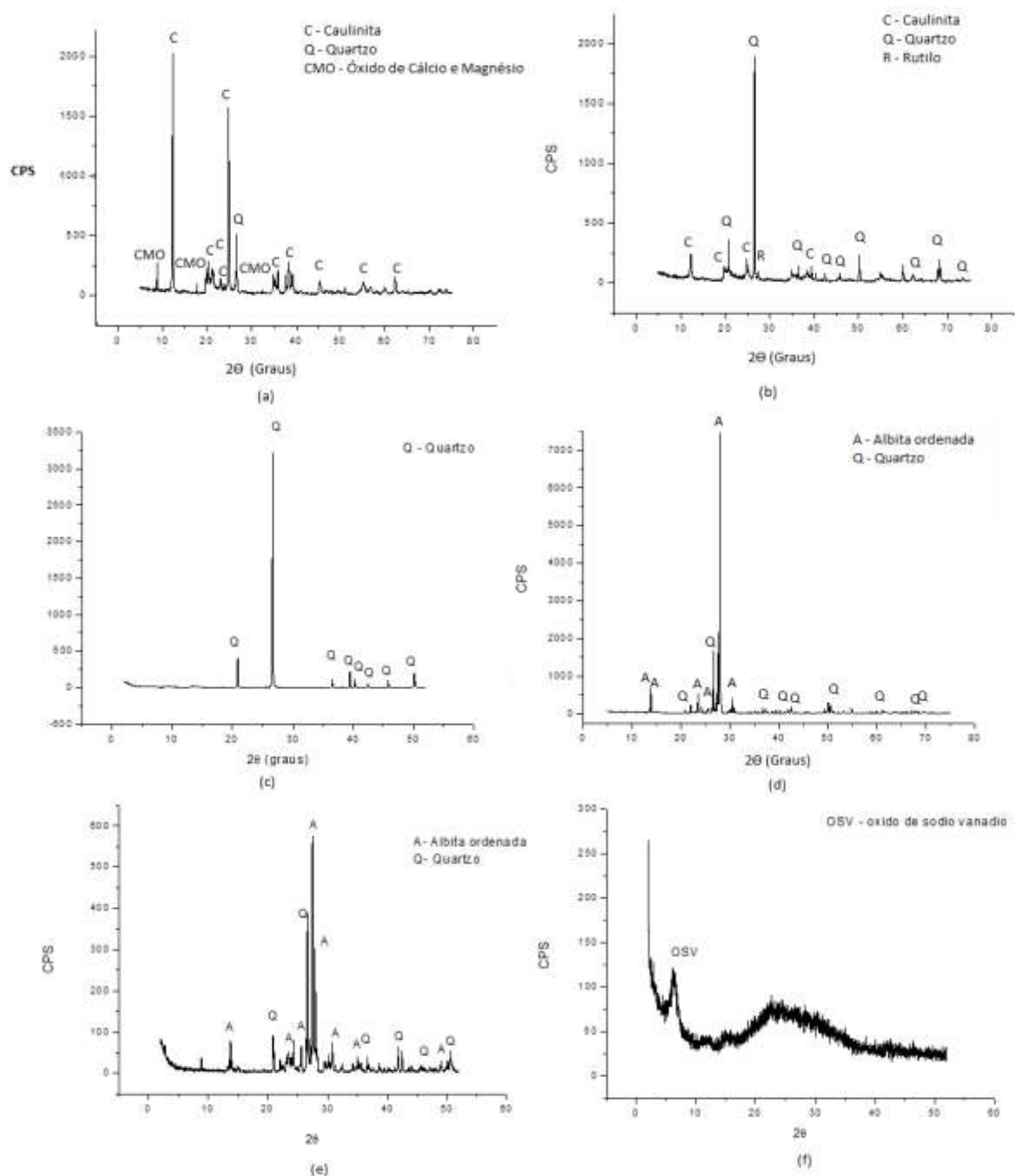


Figura 1: Difratomogramas das amostras estudadas.

De acordo com o difratograma (a), a amostra CL-A é constituída de caulinita ($(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$), quartzo (SiO_2) e óxido de cálcio e magnésio ($\text{Ca}_2\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot x\text{H}_2\text{O}$). O difratograma (b) indica que a amostra SR-E é composta de caulinita ($(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$), quartzo (SiO_2) e óxido de titânio (TiO_2). O resultado do difratograma (c) da amostra QZ-A indica que a amostra é constituída apenas por quartzo (SiO_2), já o difratograma (e) da amostra SET-E, indica que a amostra é constituída por quartzo (SiO_2) e por feldspato sódico, a albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) que atua

como fundente na massa cerâmica. O difratograma (f) da amostra V indica que a mostra é constituída apenas pelo óxido de sódio vanádio e uma banda amorfa na região de 2θ entre 10° e 50° o que está relacionado ao estado amorfo do vidro reciclado. A presença dessas fases nos difratogramas podem ser confirmadas com o resultado da fluorescência de raios X.

A Figura 2 a seguir refere-se às curvas de TG e DTA das amostras CL-A (a), SR-E (b), QZ-A (c), FEL-A (d), SET-E (e) e V(f) respectivamente.

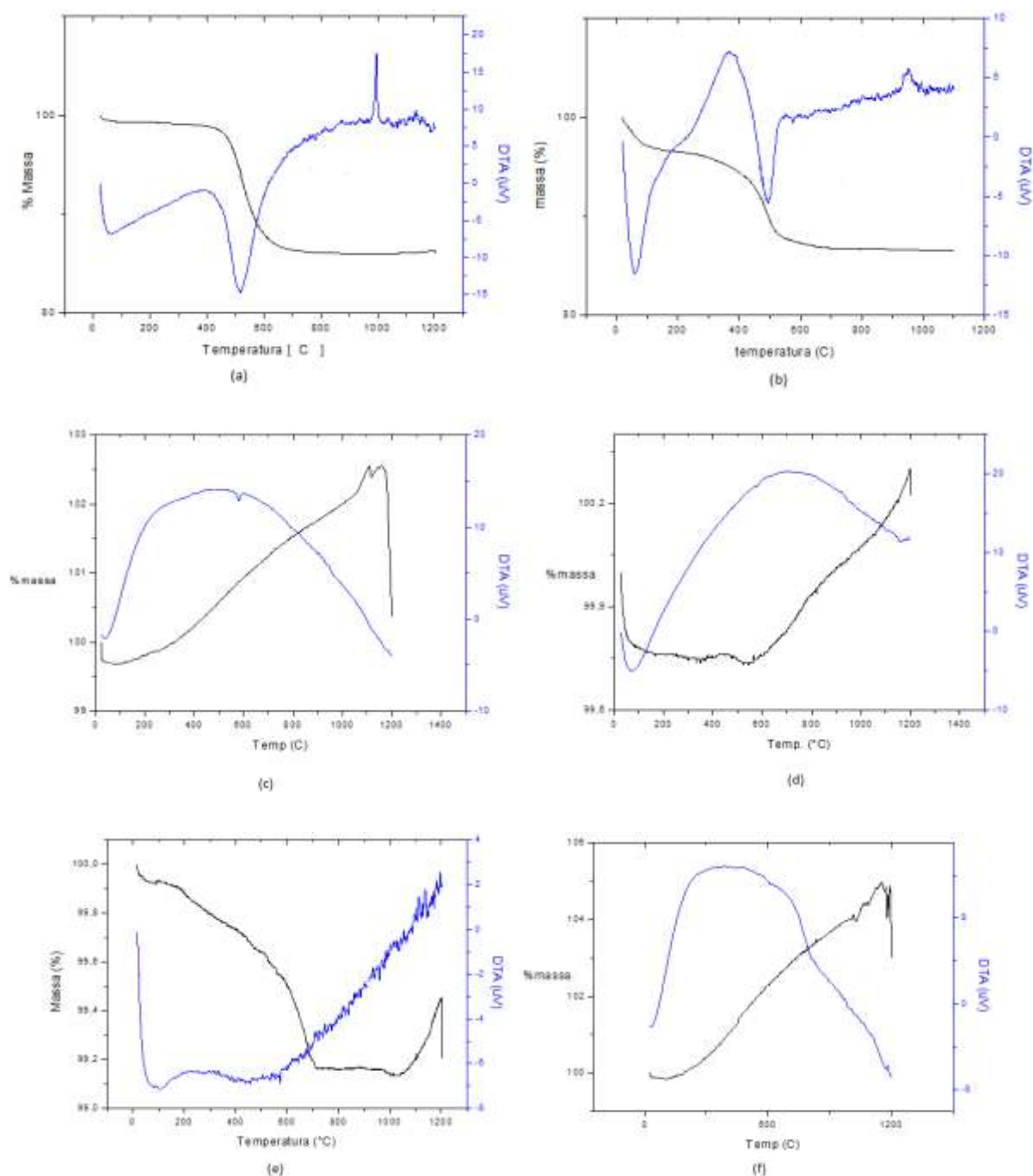


Figura 2: Curvas TG e DTA das amostras estudadas.

As curvas termogravimétricas mostram a estabilidade térmica das matérias primas, enquanto as curvas de DTA possibilitam a detecção de picos endotérmicos e exotérmicos nas matérias primas. Observa-se que todas as matérias primas apresentam um pico endotérmico entre as temperaturas de 30°C a 170°C, referente à eliminação da água adsorvida fisicamente. Nota-se que a amostra V foi o que apresentou menor intensidade deste pico.

Os minerais mais comuns nas argilas são reconhecidos pelos efeitos endotérmicos relativamente forte no intervalo de temperatura de 500°C a 600°C. Assim, entre 500° a 700°C ocorre a maior perda de água estrutural da caulinita.⁽⁷⁾ Para o caulim e argilas cauliniticas, nessa faixa de temperatura, ocorre à transformação da caulinita para a metacaulinita. Isso se pode comprovar ao observar a curva DTA, que apresenta um pico endotérmico nessa mesma faixa de temperatura.

No quartzo, em temperaturas em torno de 570°C ocorre outro pico endotérmico, porem de baixa intensidade. Este pico está associado à transformação alotrópica do quartzo- α para o quartzo- β .

Na faixa de temperatura entre 960°C e 1000°C a metacaulinita sofre mudança de estrutura cristalina, passando para uma estrutura tipo espinélio Si-Al e uma fase amorfa de sílica livre, além da mulita ortorrômbica. Esse comportamento é notório ao observar a curva DTA para as amostras CL-E e SR-E, que apresentam um pico exotérmico nesse intervalo de temperatura.

A Tabela 3 apresenta os resultados da absorção de água das formulações, na qual observa-se que o valor da AA diminui à medida que a temperatura aumenta. No entanto, como a substituição do feldspato pelo vidro-sienito ocorreu uma alternância dos valores, prevalecendo pouca variação da absorção de água.

Tabela 3: Comparativo de absorção de água (AA) das formulações.

Formulação	Absorção de água (%)		
	1220°C	1240°C	1260°C
F.P.	3,18 $\pm$ 0,40	1,84 $\pm$ 0,16	1,56 $\pm$ 0,13
5%	2,65 $\pm$ 0,22	1,99 $\pm$ 0,32	1,35 $\pm$ 0,84
10%	2,74 $\pm$ 0,31	1,71 $\pm$ 0,19	1,24 $\pm$ 0,20
15%	2,86 $\pm$ 0,33	1,72 $\pm$ 0,21	1,03 $\pm$ 0,05
20%	2,48 $\pm$ 0,48	1,81 $\pm$ 0,21	1,11 $\pm$ 0,12

Na Tabela 4 é possível observar um comportamento contrário ao apresentado na Tabela 3, isto é, ocorre um aumento da retração linear com o aumento da temperatura, o valor mais baixo para a retração encontra-se na formulação 20% a 1220°C. Observa-se também que ocorreu pouca variação da retração linear em relação às formulações estudadas.

Tabela 4: Comparativo da retração linear (RL) das formulações.

Formulação	Retração linear (%)		
	1220°C	1240°C	1260°C
F.P	5,41 ± 0,28	5,64 ± 0,37	6,23 ± 0,15
5%	5,43 ± 0,23	6,02 ± 0,23	6,41 ± 0,36
10%	5,32 ± 0,16	5,83 ± 0,19	6,51 ± 0,22
15%	5,59 ± 0,26	6,41 ± 0,16	7,11 ± 0,22
20%	5,26 ± 0,18	5,99 ± 0,20	6,23 ± 0,16

A Tabela 5 apresenta os valores da perda ao fogo na qual observa-se que a formulação com 20% processada à 1240 °C apresentou o menor valor para perda ao fogo. Nota-se também que com o aumento do teor de vidro-sienito provocou uma pequena diminuição da perda de massa, nas três temperaturas.

Tabela 5: Comparativo de perda ao fogo (PF) das formulações.

Formulação	Perda ao fogo (%)		
	1220°C	1240°C	1260°C
F.P	5,91 ± 0,05	5,71 ± 0,14	5,70 ± 0,13
5%	5,73 ± 0,09	5,69 ± 0,17	5,71 ± 0,09
10%	5,43 ± 0,35	5,40 ± 0,03	5,19 ± 0,48
15%	4,99 ± 0,04	4,94 ± 0,13	4,98 ± 0,10
20%	4,92 ± 0,08	4,91 ± 0,08	4,98 ± 0,12

A Tabela 6 apresenta o comparativo da porosidade aparente existente nas formulações estudadas. Pelo fato da porosidade está diretamente relacionada à absorção de água, isto é, quanto menos poros abertos no corpo cerâmico, menor quantidade de água absorvida, já era esperado que a formulação que apresentou uma menor porosidade aparente fosse a mesma que apresentou a menor absorção de água, 15% a 1260°C.

Tabela 6: Comparativo de porosidade aparente (PA) das formulações.

Formulação	Porosidade Aparente (%)		
	1220°C	1240°C	1260°C
F.P	7,32 ± 0,90	4,28 ± 0,36	3,65 ± 0,13
5%	6,14 ± 0,51	4,61 ± 0,71	3,14 ± 0,09
10%	6,28 ± 0,65	3,97 ± 0,43	2,86 ± 0,44
15%	6,45 ± 0,73	3,96 ± 0,44	2,39 ± 0,12
20%	5,64 ± 1,08	4,16 ± 0,51	2,56 ± 0,27

Na Tabela 7 é apresentado o comparativo da massa específica aparente de cada formulação. Essa propriedade não apresentou grandes variações, porém percebe-se que a medida que aumenta-se o teor da mistura V/SET-E ocorre um leve decréscimo na massa específica aparente.

Tabela 7: Comparativo de massa específica aparente (MEA) das formulações.

Formulação	Massa específica aparente (g/cm³)		
	1220°C	1240°C	1260°C
F.P	2,30 ± 0,01	2,33 ± 0,01	2,34 ± 0,02
5%	2,32 ± 0,03	2,32 ± 0,03	2,33 ± 0,01
10%	2,29 ± 0,03	2,32 ± 0,00	2,32 ± 0,02
15%	2,25 ± 0,03	2,30 ± 0,02	2,33 ± 0,01
20%	2,28 ± 0,01	2,31 ± 0,02	2,30 ± 0,00

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos para os ensaios de tensão de ruptura a flexão realizados sobre os corpos de prova confeccionados com todas as formulações estudadas.

Tabela 8: Comparativo de tensão de ruptura à flexão (TRF) das formulações.

Formulação	Tensão de ruptura a flexão (MPa)		
	1220°C	1240°C	1260°C
F.P	2,45	2,42	2,75
5%	2,69	2,40	2,40
10%	2,38	2,32	2,32
15%	1,95	2,38	2,38
20%	1,94	2,16	2,16

Os resultados da TRF obtidos para a formulação padrão e formulação 5% apresentaram maiores valores, sendo equivalentes em todas as

temperaturas, exceto na F.P a 1260° C, que apresentou um valor superior aos outros. À medida que se aumenta a porcentagem de V/SET-E observar-se um decréscimo de TRF, tendo sido verificado os menores valores para as formulações 15% e 20% a 1220°C.

CONCLUSÕES

A mistura de V/SET-E substituindo em pequenas porcentagens, até 15% mostrou-se viável do ponto de vista de propriedades tecnológicas, restando um estudo aprofundado dos demais fatores inerentes a utilização em uma escala maior, tais como fatores financeiros e operacionais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pela bolsa concedida dois dos autores e ao CNPq e ao Laboratório de Solidificação Rápida LSR da UFPB pela realização dos ensaios.

REFERÊNCIAS

1. MARCIANO MOTTA, J.F.; JUNIOR, M.C.; TANNO, L.C. **Panorama das matérias primas utilizadas na indústria de revestimento cerâmicos: Desafios do setor produtivo.** Cerâmica Industrial, v.3, n.4-6 p. 30-38, 1998.
2. MENEZES, R.R.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H.C. **O estado da arte sobre o uso de resíduos como matérias-primas cerâmicas alternativas.** Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.6, n.2, p.303-313, 2002.
3. WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis.** [S. l.]: John Wiley & Sons, 1986. p. 9-86.
4. FIGUEIREDO GOMES, C. S. **Argilas o que são e para que servem.** Fundação Calouste Gulbekian, Lisboa, 1996.
5. DUTRA, R. P. S.; ARAÚJO, P. A. S.; GOPES, U. U.; PASKOCIMAS, C. A. **Estudo da variação de tonalidade de materiais cerâmicos tradicionais.** Parte III: efeito da composição química das argilas. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2005.
6. REED, J. S. **Principles of ceramics processing.** 2. Ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.

7. SÁNCHEZ, E.; BARBA, A.; FELIU, C.; GARCÍA, J.; GINÉS, F.; SANZ, V.; BELTRÁN, V. **Materias primas para La fabricación de soportes de baldosas cerâmicas**. Castellón, instituto de tecnologia cerâmica – AICE, 1997.

STUDY OF THE EFFECT OF SUBSTITUTION OF FELDSPAR FROM A MIXTURE OF GLASS / SYENITE THE TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF CERAMIC

ABSTRACT

Obtaining new raw materials for the production of ceramic coating is increasingly evident, however, it is desirable to maintain or improve the technological properties of the product formed. Thinking about this, and targeting the environmental context, the aim of this work is to study the effect of mixing recycled glass with syenite, a flux this alternative often used in the production of ceramic tiles, replacing feldspar. The study of the effect of mixing was done in comparison to a standard formulation. The raw materials were characterized with the techniques of X-ray diffraction, X-ray fluorescence and thermal gravimetric analysis, and determination of the technological properties of the formulation and substitution pattern on the feldspar 5, 10, 15 and 20% of mixing glass / syenite. Specimens of the formulations were prepared by wet with humidity of approximately 7% and grainy mesh sieve 48 mesh was used at a pressure of 5 tons conformation in hydraulic press. Were sintered at temperatures of 1220 ° C, 1240 ° C and 1260 ° C with a rate of 30 ° C / min and landing 20 minutes. Underwent three points bending test. Results indicate that mixing glass / syenite has the potential to be used as fluxing material in the composition of the ceramic mass.

Key-words:ceramic raw materials, ceramic coating.