

PORCELANATOS UTILIZANDO NEFELINA COMO FONTE ALTERNATIVA DE ÁLCALIS

C.M. da CRUZ¹; D.C. de OLIVEIRA¹; FAUSTINO, L.M.¹; S.C. MAESTRELLI¹; C.D.
ROVERI¹

Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG – *Campus* Poços de Caldas
Rodovia José Aurélio Vilela, 11999 – Cidade Universitária – Poços de Caldas
e-mail: carolmoraescruz@yahoo.com.br

RESUMO

O porcelanato apresenta boas propriedades estéticas, baixa absorção de água e elevadas resistência mecânica e ao ataque químico. O feldspato, uma das matérias primas, atua diminuindo a porosidade e aumentando sua resistência mecânica. As empresas normalmente o importam, o que encarece a produção. Nesse trabalho investigou-se a substituição de feldspato por nefelina sob o ponto de vista reológico, determinando-se a quantidade ótima de defloculante e concentração de sólidos máxima de suspensões. Foi avaliada também a diferença de coloração, bem como sua densidade e porosidade aparente. Os resultados mostraram um comportamento reológico similar, havendo apenas uma pequena redução na quantidade máxima de sólidos conforme a proporção de nefelina aumentou. As peças com nefelina são mais escuras que as peças com feldspato; no entanto, a separação magnética resultou em clareamento da peça com nefelina. As formulações contendo nefelina como fonte fundente apresentaram um aumento significativo da densidade das peças após queima.

Palavras-chave: Porcelanato, feldspato, nefelina, reologia, densidade.

1. INTRODUÇÃO

O porcelanato é uma placa cerâmica de revestimento, que possui excelentes características técnicas ⁽¹⁾, e recebe este nome por apresentar semelhanças nas características técnicas com relação à porcelana ⁽²⁾. A crescente procura por esse material é devida às suas propriedades técnicas, como resistência mecânica, e estéticas, por poder apresentar uma superfície decorada conforme a aplicação desejada.

O porcelanato é constituído de diferentes matérias primas, sendo que a principal delas é o feldspato, responsável pelo estabelecimento das fases vítrea e líquida durante a queima, o que garante sua baixa porosidade e alta resistência, característica fundamental ao porcelanato. No entanto, o feldspato adequado à produção de porcelanato é encontrado, principalmente, no Nordeste (Paraíba e Rio Grande do Norte), resultando em alto preço devido ao frete. Como alternativa, tem-se a possibilidade de utilização da nefelina em substituição ao feldspato, devido às propriedades serem similares.

A nefelina pertence ao grupo dos feldspatóides, é um mineral aluminossilicato de sódio, um constituinte importante na formação de rochas com baixa quantidade de sílica, do grupo das rochas alcalinas, e apresenta propriedades se assemelham às propriedades do feldspato ⁽³⁾. Geralmente, a obtenção de nefelina é feita a partir de nefelina sienito, que é uma rocha ígnea com grande quantidade de feldspatos sódicos e potássicos (álcalis), apresenta uma quantidade praticamente nula de quartzo livre e possui minerais ferromagnesianos ⁽⁴⁾.

A nefelina sienito é um substituto importante do feldspato na indústria cerâmica, a grande quantidade de álcalis presente gera a redução da fusibilidade e possibilita a sinterização das peças a temperaturas mais baixas. Contudo, a presença de óxidos de ferro e magnetita é uma dificuldade da utilização da nefelina sienito pois são os responsáveis por uma coloração indesejada para as peças de porcelanato, assim é preciso que os teores destes compostos sejam baixos e que seja feita a separação magnética ⁽⁵⁾. Desta forma, torna-se interessante a análise das propriedades das massas cerâmicas de porcelanato substituindo total ou parcialmente o feldspato por nefelina, visando a manutenção da qualidade atual do

produto. A análise das propriedades das formulações tem início no estudo da reologia da massa do porcelanato.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Para as formulações analisadas, utilizou-se como matérias primas: quartzo, feldspato, nefelina, argila branca, calcita e zircônio. Tais matérias primas são comumente utilizadas na formulação de porcelanatos e as mesmas já estavam beneficiadas, tendo sido obtidas por doação pela Mineração Curimbaba e Endeka Ceramics.

A análise química das matérias primas foi realizada pela técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX), teste realizado na Mineração Curimbaba. A granulometria das matérias primas foi determinada pelo ensaio de Determinação de Tamanho de Partícula, usando para tal o equipamento Malvern Mastersizer 2000. Esse ensaio foi realizado na Endeka Ceramics.

2.2. Formulações

Estudou-se o efeito da adição de nefelina em substituição ao feldspato, tendo sido elaboradas 5 formulações diferentes, fixando-se os percentuais dos outros componentes: 100% Feldspato (Formulação 1), 75% Feldspato e 25% Nefelina (Formulação 2), 50% Feldspato e 50% Nefelina (Formulação 3), 25% Feldspato e 75% Nefelina (Formulação 4) e 100% Nefelina (Formulação 5). Os cálculos foram feitos com base em formulações encontradas em bibliografia ⁽⁶⁾; as formulações obtidas estão relacionadas na Tabela 1.

Para a realização da caracterização reológica básica das suspensões estudadas foram realizados os ensaios de Curva de Consumo de Defloculante ou Curva de Defloculação e ensaio de Determinação da Concentração Crítica de Sólidos ou Curva de Concentração de Sólidos.

Foi também avaliada a diferença de coloração de três formulações de porcelanato, como segue: 100% Feldspato, 100% nefelina natural e 100% nefelina

após a separação magnética. Por fim, avaliou-se as características físicas das formulações através dos valores de densidade e porosidade aparente.

Tabela 1 - Fórmulas Analisadas (Fonte: autores, 2016)

Matéria Prima	Formulações				
	1	2	3	4	5
Quartzo	35,0 %	35,0 %	35,0 %	35,0 %	35,0 %
Feldspato	35,0 %	26,3 %	17,5 %	8,8 %	0,0 %
Nefelina Sienito	0,0 %	8,8 %	17,5 %	26,3 %	35,0 %
Argila	25,0 %	25,0 %	25,0 %	25,0 %	25,0 %
Calcita	3,0 %	3,0 %	3,0 %	3,0 %	3,0 %
Zircônio	2,0 %	2,0 %	2,0 %	2,0 %	2,0 %

2.3. Curva de Defloculação

Inicialmente foram efetuados os cálculos para a obtenção do valor das massas dos componentes a serem utilizados nas suspensões cerâmicas, bem como o volume de água a ser acrescentado e as porcentagens reais de sólidos contidas nas mesmas. O volume total estabelecido para as suspensões foi de 300 ml; foram adotados como valores de massa específica real e massa específica aparente os valores de 2,65 g/cm³ e 1,70 g/cm³, respectivamente (valores usuais para uma massa de porcelanato industrial) ⁽⁷⁾. A porcentagem real de sólidos contida nas suspensões foi 66,13%.

Os componentes da formulação foram pesados em uma balança analítica Digimed modelo DG-5000. Após a pesagem, os componentes receberam a quantidade previamente calculada de água para a obtenção da suspensão, além de 9 gotas de defloculante (0,46%) a fim de possibilitar a extração da suspensão do moinho, e seguiram para um moinho tipo periquito (moinho planetário) modelo MA360/P, onde passaram por uma homogeneização pelo período de aproximadamente 10 minutos.

Uma vez homogeneizada, a suspensão foi retirada do moinho e uma fração foi separada e acomodada em um béquer de 100 ml, sendo levada a um viscosímetro rotacional Fungilab para a realização da primeira parte dos ensaios. Foi utilizado o *spindle* R6 do equipamento e o viscosímetro foi ajustado para 100 rpm, em medições de 2 minutos.

Foi realizada a medição da viscosidade inicial da suspensão analisada, em seguida, cada medição foi obtida adicionando-se uma gota do defloculante silicato de sódio à suspensão. As medidas foram realizadas até a estabilização dos valores obtidos pelo equipamento. O procedimento foi repetido duas vezes para cada formulação.

2.4. Curva de Concentração de Sólidos

Para a segunda parte da caracterização reológica, foi preparada uma suspensão contendo os mesmos valores em massa e água utilizados na primeira parte do experimento, sendo acrescentada a quantidade de defloculante silicato de sódio considerada ótima de acordo com a análise realizada no mesmo (0,71%). A suspensão foi levada ao viscosímetro, onde foi medida sua viscosidade inicial e, posteriormente, as viscosidades contendo um aumento na ordem de 3% por vez na porcentagem de sólidos. O procedimento foi repetido até que a viscosidade da suspensão não pudesse mais ser medida pelo aparelho, sendo realizado para as cinco formulações analisadas e anotando-se todos os dados para as análises posteriores. O procedimento foi repetido duas vezes para cada formulação.

2.5. Caracterização Física

A fim de avaliar as características físicas das formulações com 100% feldspato e 100% nefelina, foram prensadas barrinhas de 7 x 2 x 0,8 cm, secas e queimadas à 1100°C, 1150°C e 1180°C, com patamar de 120 minutos e taxa de aquecimento de 7°C/min. Foi então avaliada a densidade aparente das peças queimadas após cada temperatura, bem como a sua coloração.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Materiais

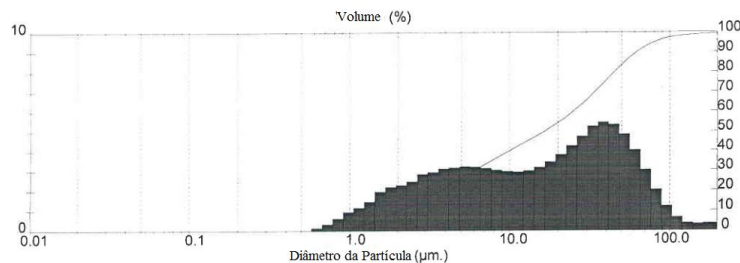
A Tabela 2 mostra a análise química das matérias primas utilizadas nesse estudo. A nefelina apresenta comumente um teor um pouco inferior de potássio, frente ao feldspato, porém mostra um teor mais elevado de sódio. Na somatória, o

teor de fundentes (potássio e sódio) é bastante similar para a ambos. Além desses óxidos, a titânia e óxido de ferro presentes é muito superior na nefelina, em comparação ao feldspato, o que pode afetar o processo de defloculação do sistema.

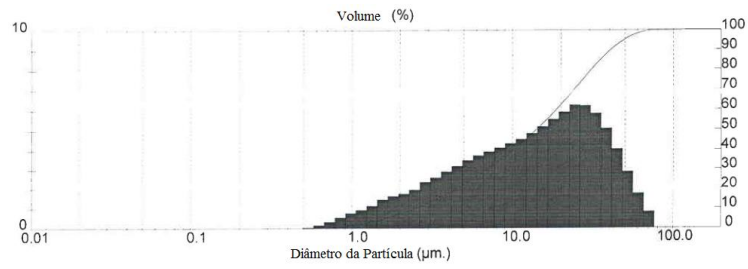
Tabela 2 - Análise química das matérias primas (Fonte: autores, 2016)

Componentes	Matérias Primas (%)					
	Quartzo	Feldspato	Nefelina	Argila	Calcita	Zirconita
Perda ao Fogo	0,11	0,44	1,80	15,0	40,2	2,68
SiO ₂	99,2	71,7	58,7	40,3	6,64	55,0
TiO ₂	0,02	0,03	1,25	2,52	-	0,57
Fe ₂ O ₃	0,03	0,19	4,92	2,11	0,01	3,82
K ₂ O	0,03	8,36	13,9	0,83	0,01	8,24
Al ₂ O ₃	0,30	15,5	18,1	38,3	0,18	20,7
CaO	0,05	0,20	0,02	0,04	50,6	1,72
P ₂ O ₅	0,01	0,27	0,11	0,14	0,05	0,07
MnO	-	-	0,05	0,03	-	0,23
ZrO ₂	0,05	0,04	0,24	0,29	0,01	0,15
MgO	0,03	0,06	0,01	0,27	2,23	0,33
Na ₂ O	-	2,93	0,64	0,01	0,01	6,23
Cr ₂ O ₃	-	-	0,01	-	-	0,02

Na Figura 1 encontram-se os gráficos obtidos de Distribuição de Tamanho de Partícula para o Feldspato e para a Nefelina, uma vez que nestas matérias-primas concentram-se as principais diferenças observadas. Observa-se que a distribuição do tamanho de partícula para as duas matérias primas é bastante distinta, sendo que a nefelina apresenta maior tamanho médio de partículas que o feldspato, além de uma tendência monomodal.



(a)



(b)

Figura 1 - Distribuição de Tamanho de Partícula do (a) Feldspato e (b) Nefelina
(Fonte: autores, 2016)

3.2. Curva de Defloculação

As curvas obtidas estão relacionadas na Figura 2.

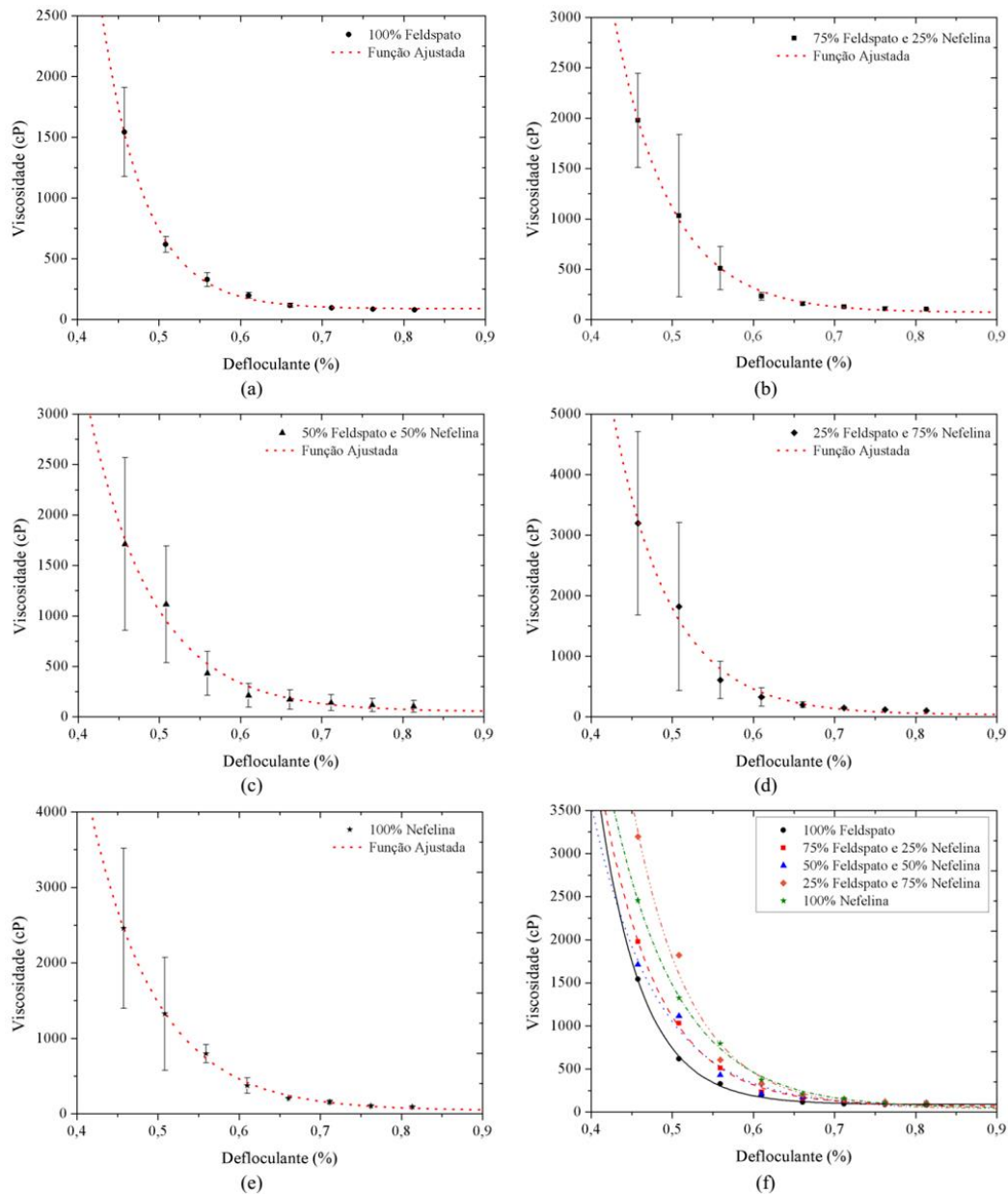


Figura 2 - Curva de Defloculação para: (a) 100% Feldspato, (b) 75% Feldspato e 25% Nefelina, (c) 50% Feldspato e 50% Nefelina, (d) 25% Feldspato e 75% Nefelina, (e) 100% Nefelina e (f) Todas as formulações (Fonte: autores, 2016).

Pode-se observar que, considerando-se os limites de confiança, todas as curvas apresentam comportamento similar, principalmente considerando-se o ponto de defloculante ótimo. Tal fato é um bom indicativo da compatibilidade da nefelina em substituição parcial ou total ao feldspato.

Apesar de as curvas apresentarem-se bastante semelhantes, observa-se uma tendência na diminuição da viscosidade das composições com maior teor de feldspato, o que pode estar relacionada à composição química (teor de sílica), como já apresentado.

Foi possível observar que, para todas as formulações testadas, houve sedimentação da suspensão após 0,76% de adição de defloculantes. Assim sendo, foi escolhido como ponto ótimo de defloculante o ponto com adição de 0,71% de silicato de sódio, pois ele oferece a menor viscosidade sem sedimentação. Foi possível observar também que, à medida em que a concentração de nefelina aumenta na suspensão, a sedimentação ocorre de maneira mais abrupta e acentuada quando a adição de silicato de sódio é igual ou superior a 0,76%.

É possível que, devido à alteração de pH (conforme indicado na Tabela 3) causada pela adição de silicato de sódio, a suspensão tenha saído do intervalo isoelétrico, e qualquer adição de defloculante poderia causar efeito contrário; ou seja, causar a floculação ou sedimentação da suspensão. Ainda, analisando-se os resultados de Distribuição de Tamanho de Partícula, pode-se observar que a nefelina utilizada possui granulometria mais grossa que o feldspato. Tal fator pode ter contribuído para a maior sedimentação observada nas formulações com maiores teores de nefelina.

Tabela 3 - pH das Formulações Antes e Depois da Sedimentação (Fonte: autores, 2016)

Defloculante (%)	pH				
	1	2	3	4	5
0,46	6,8	7,1	7,1	6,9	6,9
0,76	9,4	8,7	8,6	9,0	9,0

3.3. Curva de Concentração de Sólidos

As curvas obtidas são mostradas na Figura 3. É notável que à medida em que a porcentagem de nefelina na formulação aumenta há o consequente aumento da viscosidade, contudo, mesmo diante de tal aumento, as formulações apresentam o mesmo comportamento à adição de sólidos da formulação. Este aumento de viscosidade se deve ao fato de que a nefelina apresenta uma menor quantidade de sílica em sua composição química quando comparada ao feldspato e à maior presença de óxido de titânio e de óxido de ferro, que dificultam a defloculação do sistema.

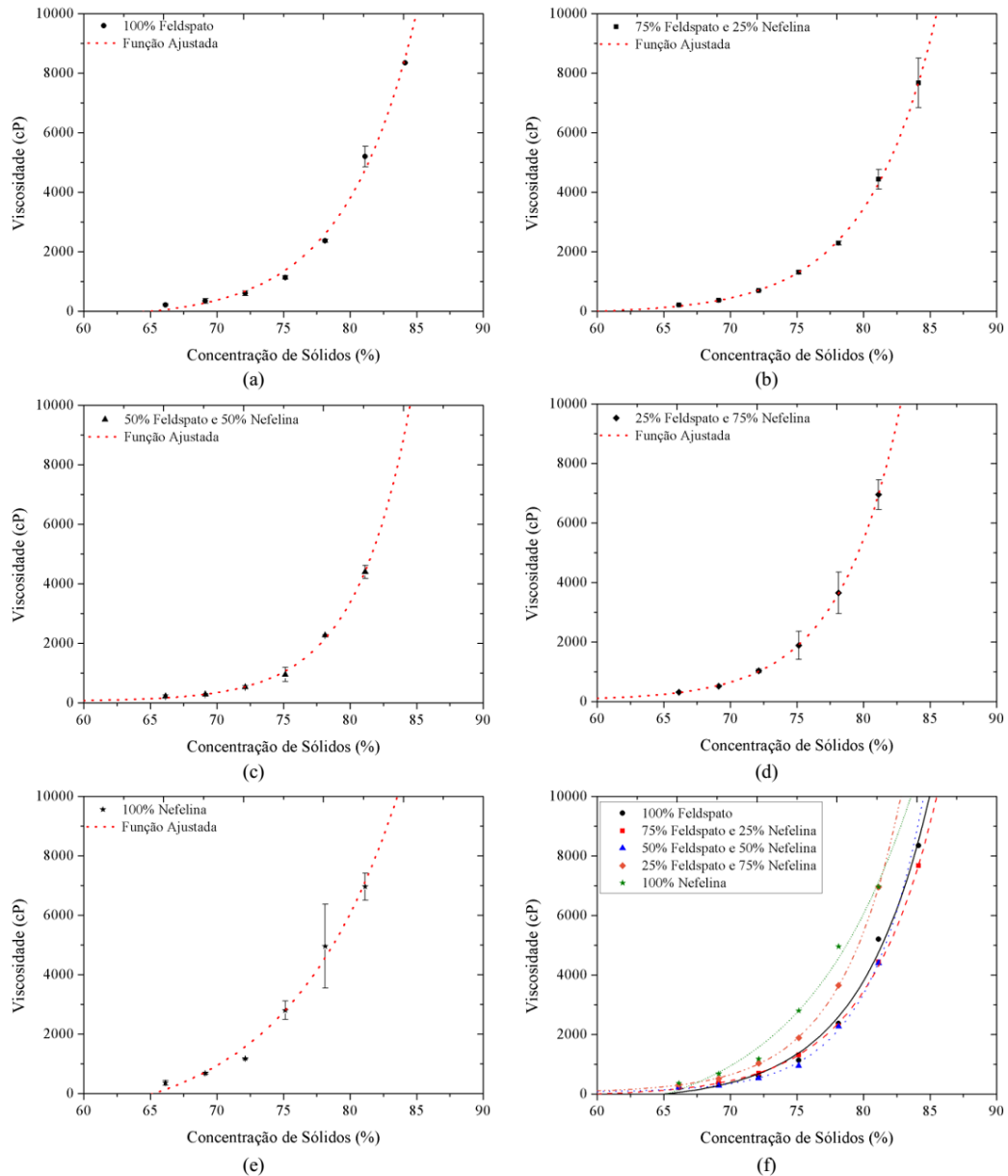


Figura 3 - Curva de Concentração de Sólidos para: (a) 100% Feldspato, (b) 75% Feldspato e 25% Nefelina, (c) 50% Feldspato e 50% Nefelina, (d) 25% Feldspato e 75% Nefelina, (e) 100% Nefelina e (f) Todas as formulações (Fonte: autor).

3.4. Caracterização Física

Foi observado que a coloração das peças com feldspato é mais clara, devido à argila utilizada, e vai adquirindo tons mais escuros de marrom até que haja a substituição total do feldspato pela nefelina. Porém, quando realizada a separação magnética na nefelina, tem-se um clareamento na peça, conforme indicado na Figura 4, sendo: F1 (100% feldspato), F2 (100% nefelina natural) e F3 (100% nefelina após separação magnética).



Figura 4 - Corpos de prova (de cima para baixo) F2, F3 e F1 após queima (a) à 1100°C; (b) à 1150°C e (c) à 1180°C (Fonte: autores, 2016)

Ainda, notou-se que as formulações contendo nefelina são mais efetivas no desenvolvimento dos mecanismos de sinterização, conforme pôde ser concluído pelo aumento significativo da densidade aparente das peças, vide Figura 5.

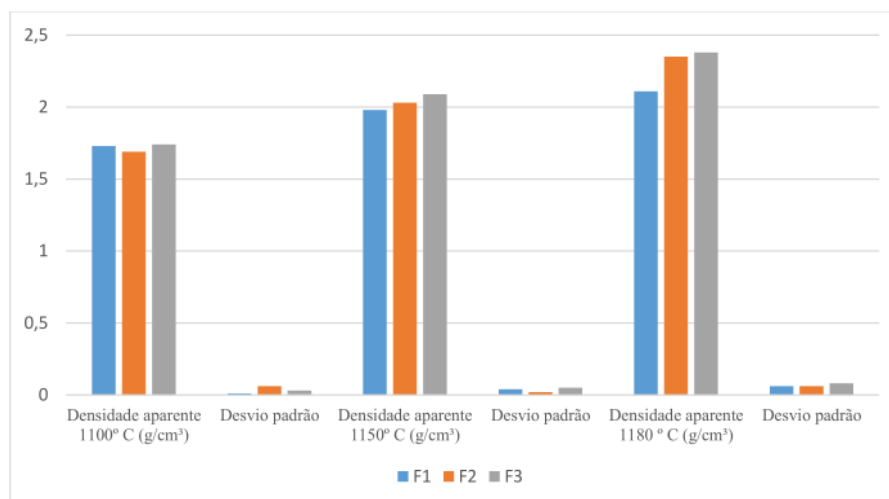


Figura 5 - Densidade aparente dos corpos de prova queimados ⁽⁸⁾

4. CONCLUSÕES

Com este estudo foi possível analisar as características da suspensão de porcelanato em 5 formulações distintas, desde o feldspato puro até a sua substituição total por nefelina. Foi observado que independentemente da quantidade de nefelina presente na suspensão o comportamento da curva de defloculação foi o mesmo, e todas tiveram um ponto ótimo de defloculante em 0,71%. O comportamento semelhante também ocorreu para a curva de concentração de

sólidos, contudo foi observado que à medida que a proporção de nefelina presente na suspensão aumenta, há uma redução na quantidade máxima de sólidos que pode ser utilizado, reduzindo de 84,13% das formulações com uma maior quantidade de feldspato para 81,13% quando há a mesma proporção entre os dois ou uma maior proporção de nefelina. É notório também que à medida que se acrescenta nefelina à formulação há um aumento da viscosidade devido à quantidade de sílica presente, que é inferior ao feldspato.

As características de coloração, embora diferentes, podem ser controladas através da separação magnética na nefelina. Quanto à sinterização das peças, notou-se que as peças com nefelina apresentam bom mecanismo de sinterização, sendo obtidas peças com densidade aparente ainda mais elevadas que àquelas com feldspato. Dessa forma, fica indubitavelmente posto que a nefelina apresenta um grande potencial para substituir o feldspato por garantir características semelhantes ao porcelanato tradicional.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Mineração Curimbaba e à Endeka Ceramics pelo fornecimento das matérias primas utilizadas nesse estudo, e também pela realização dos ensaios de FRX e Distribuição de Tamanho de Partículas das matérias primas.

6. REFERÊNCIAS

[1] SANCHEZ, E., ORTS, M.J., GARCÍA-TEM, 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. **Revista Cerâmica Industrial**, v.6, n.5, p.15- 22, 2001.

[2] A.P.M. Menegazzo, Estudo da correlação entre a microestrutura e as propriedades finais de revestimentos cerâmicos do tipo grês porcelanato. 2001. 291f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear). Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo (2001).

[3] DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J. *Minerais constituintes das rochas: uma introdução*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2008.

[4] ROVERI, C.D., GODOY, L.H., ZANARDO, A., SILVA, L.L., MORENO, M.M.R., NAVARRO, F.C. Caracterização tecnológica para aproveitamento de matéria-prima sienítica com nefelina. **Revista do Instituto Geológico**, v.34, p. 27-39, 2013.

[5] SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A.; BRAGA, P.F.A. Rochas e Minerais Industriais: nefelina sienito. Centro de Tecnologia Mineral. 2 Ed. Rio de Janeiro. 2008.

[6] BAUCIA JR., J.A., KOSHIMIZU, L., GIBERTONI, C., MORELLI, M.R. Estudo de Fundentes Alternativos para Uso em Formulações de Porcelanato. **Revista Cerâmica**, v.56, p.262-272, 2010.

[7] BIFFI, G. O grês porcelanato: manual de fabricação e técnicas de emprego. Faenza Editrice, São Paulo, Brasil, (2002).

[8] FAUSTINO, L.M. Beneficiamento de rocha potássica da região de Poços de Caldas como fonte alternativa de álcalis para formulação de porcelanato. 2015. 48f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Minas). Universidade Federal de Alfenas. Poços de Caldas (2015).

PORCELAIN TILES USING NEPHELINE AS ALTERNATIVE SOURCE OF ALKALIES

ABSTRACT

Porcelain tiles present good aesthetical properties, low water absorption and high mechanical and chemical attack resistance. The feldspar, one of its raw materials, is responsible for diminishing porosity and enhance mechanical resistance. It is normally imported, making the production more expensive. In this paper, it was studied the substitution of feldspar by nepheline under the rheological point of view, determining the optimum amount of defloculant and the maximum concentration of solids of the suspensions. The results showed similar rheological behaviour, with a small reduction on the maximum concentration of solids as the proportion of nepheline increases. The pieces made with nepheline are darker than the ones made of feldspar; however, the magnetic separation results in lighter pieces. The formulations with nepheline as alkalies source presented a high increase of the density after heating.

Key-words: Porcelain, feldspar, nepheline, rheology, density.