MONOQUEIMA RÁPIDA APLICADA À CERÂMICA VERMELHA

F.C. Zanelatto^a, J. Botega^b, G. Luckmann^c, E. Uggioni^a, A.M. Bernardin^{a,b,c} <u>amb@unesc.net</u>

 ^aEngenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Avenida Universitária 1105, Bairro Universitário, Criciúma, Santa Catarina, 88806-000, Brazil
^bTecnologia em Cerâmica, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Avenida Universitária 1105, Bairro Universitário, Criciúma, Santa Catarina, 88806-000, Brazil
^cTecnologia em Cerâmica, Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, Rodovia BR 101 km 163, Centro, Tijucas, Santa Catarina, 88020-000, Brazil

O trabalho visou a obtenção de cerâmica vermelha utilizando monoqueima rápida por via seca. Quatro amostras de argilas foram caracterizadas por análise química (FRX) e mineralógica (DRX), sendo utilizado planejamento de misturas para a formulação de oito composições. As composições foram homogeneizadas a seco e então umedecidas com 15% de água e processadas em uma extrusora de laboratório. Após secagem (110°C, 24h), as formulações foram queimadas em forno a rolos elétrico de laboratório (900°C, 2h) e então caracterizadas (absorção de água e resistência à compressão). A temperatura de máxima taxa de sinterização de cada formulação foi determinada por dilatometria ótica (10°C/min). Os resultados mostram o efeito da composição química e mineralógica das argilas sobre as propriedades finais das composições.

Palavras-chave: cerâmica vermelha, monoqueima rápida, sinterização, microestrutura.

1. INTRODUÇÃO

Os produtos cerâmicos, após o processo de secagem, são submetidos à queima em fornos a temperaturas próximas a 750°C (tijolos), até 1.200°C (tubos cerâmicos). Normalmente, os produtos provenientes do processo de secagem apresentam determinado conteúdo de água residual, dependendo da eficiência deste processo. A fração mássica de água residual é, então, eliminada no forno até a temperatura de 110°C (FACINCANI, 1992; JAHN et al., 2002; NICOLAU, 2002).

As reações que ocorrem nos produtos cerâmicos durante o processo de queima são diferentes em função do tipo de argila utilizada na sua fabricação. O primeiro fenômeno que ocorre no forno é a eliminação da água residual, quase exclusivamente físico, com perda de peso, sem retração, pois é eliminada a água presa nos poros da peça. Entre 200°C e 300°C tem-se a eliminação da água zeolítica dos minerais montmoriloníticos. Em temperaturas superiores, dos 250°C aos 300°C, pode-se ter a liberação das oxidrilas dos hidróxidos (como o hidróxido de alumínio) e, dos 400°C aos 500°C, a eliminação da água de cristalização dos diversos minerais argilosos. Entre 450°C e 650°C dá-se a decomposição das argilas, com liberação, sob forma de vapor, da água de constituição (quimicamente combinada na caulinita, constituinte fundamental da argila, contendo sílica e alumina) (JAHN et al., 2002; NICOLAU, 2002).

As reações acima são todas endotérmicas, absorvendo energia. Entretanto, também podem acontecer reações exotérmicas, liberando energia, devidas à combustão de substâncias orgânicas presentes naturalmente ou adicionadas. Em temperaturas em torno de 570°C dá-se a transformação do quartzo na sua forma cristalina α para quartzo β , acompanhada de significativa expansão (durante o resfriamento, nessa temperatura, ocorre contração (FACINCANI, 1992).

Se a argila contém carbonatos, por volta de 550°C a 600°C, estes começam a se dissociar. Primeiramente ocorre a dissociação do carbonato de magnésio e em temperaturas mais elevadas, cerca de 800°C, ocorre a dissociação do carbonato de cálcio, bem mais abundante. Deve-se lembrar que estas reações são influenciadas pela velocidade de aquecimento e que a dissociação dos carbonatos libera CO₂ e absorve calor. É necessário tempo para que as reações se completem e sejam uniformes, tanto nas pilhas como em cada uma das peças cerâmicas. Acima dos 700°C também se desenvolvem as reações químicas da sílica e da alumina com os elementos fundentes, havendo formação de complexos sílico-aluminosos, que são

exatamente os que trazem a dureza, a resistência física e química e estabilidade à peça cerâmica (JAHN et al., 2002; FACINCANI, 1992).

Próximo a 800°C tem-se, normalmente, a máxima dilatação. A essa temperatura pode-se estabelecer um patamar de queima ou sinterização, mais ou menos amplo, que engloba um intervalo de temperaturas até 900°C ou 950°C, quando se inicia a retração de sinterização e, portanto, as transformações mineralógicas. Nas ilitas, a retração ocorre após o pico de dilatação, por volta dos 800°C. Tem-se, então, uma retração brusca e rápida, em um intervalo de temperatura muito curto; muitas vezes, às ilitas estão ligados os carbonatos, que se dissociam à temperatura mais alta e dão origem a uma expansão, resultando na inflexão característica, por volta dos 920°C (JAHN et al., 2002; FACINCANI, 1992).

Depois de obtida a temperatura máxima que, para a cerâmica vermelha pode chegar a 1.000°C, o material começa a se retrair e elimina-se a alimentação de combustível. O material continua a se retrair e a ceder calor ao ambiente do forno, o que ocorre de maneira inversa ao preaquecimento e à fase inicial da queima. É muito interessante determinar as diferentes tendências que se percebem nos diversos intervalos de temperatura, sobretudo na fase de retração (FACINCANI, 1992; MENDES, 1998; GESICKI, 2002; KAWAGUTI, 2002).

Todas estas reações são bem conhecidas para a convencional técnica de queima em fornos intermitentes, de ciclo lento, que em alguns casos pode durar até 24h somente a sinterização, sem contar aquecimento e resfriamento do forno (SANTOS, 2001). Deste modo, o objetivo deste trabalho foi verificar a influência do tipo de matéria-prima sobre a sinterabilidade e propriedades como absorção de água e resistência mecânica à flexão de cerâmica vermelha submetida aos ciclos rápidos dos fornos a rolos de monoqueima.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Quatro argilas da região de Morro da Fumaça (SC) foram selecionadas para o estudo. As argilas foram caracterizadas por difração de raios X (Phillips, CuK α (λ =1,5418Å), operação a 30kV e 15mA, 20 de 0° a 70°, passo de 0,05° e tempo de residência de 1s) e fluorescência de raios X (Phillips, CuK α (λ =1,5418Å)). Após caracterização, as argilas foram secas (90°C, 24h) e misturadas segundo um

planejamento experimental por misturas a quatro fatores com restrições, resultando em oito formulações.

As formulações foram preparadas a seco em moinhos excêntricos (300mL, esferas de alumina); em seguida foram extrudadas em uma extrusora de laboratório (amostras com 3cm×1cm×10cm e 15% de umidade) e secas (110°C, 24h). Também foram preparadas amostras de cada formulação para ensaio de dilatometria ótica (Misura, 10°C/min, 20°C a 1200°C). Finalmente, 10 amostras de cada formulação foram queimadas em forno a rolos elétrico de laboratório (900°C, 2h de ciclo).

As amostras queimadas foram então submetidas aos ensaios de absorção de água (NBR13818) e resistência mecânica à compressão (Emic, 1mm/min).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises químicas e de fases são mostradas na tabela 1. A argila 3L provavelmente é um pouco fundente devido aos teores de Fe₂O₃ e álcalis presentes, mas seu teor de alumina é elevado; a argila VD pode ser fundente também em função dos teores de Fe₂O₃ e álcalis e do menor teor de Al₂O₃; a argila M, na verdade um taguá, é bastante fundente em função dos teores de álcalis e Fe₂O₃. Finalmente, a argila SA aparenta ser a mais refratária, pelo menor teor de álcalis e maior teor de s

Argila	SiO ₂	AI_2O_3	TiO ₂	Fe_2O_3	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P_2O_5	PF	Fases
SA	72,2	14,4	1,3	3,3	0,4	0,9	0,2	0,0	7,2	Q, C, A, R
3L	60,8	19,8	1,0	8,2	0,6	1,7	0,1	0,1	8,1	Q, C, I, H
VD	67,8	15,3	1,3	5,8	0,7	1,5	0,9	0,1	7,1	Q, C, M
Μ	55,8	19,5	0,8	9,0	2,8	4,7	0,6	0,4	6,6	Q, C, I, CI, R

Tabela 1. Composição química e de fases minerais das argilas em estudo

Onde: PF=Perda ao fogo; Q=Quartzo; C=Caulinita; A=Anatásio; R=Rutilo; I=Ilita; H=Hematita; CI=Clinocloro; M=Microclínio.

Com relação aos minerais presentes, todos minerais apresentam as fases quartzo e caulinita, minerais refratários. As argilas 3L e o taguá M apresentam ilita em sua composição, o que daria maior plasticidade, principalmente à argila 3L, mas esta propriedade não foi determinada neste trabalho. Percebe-se que a argila 3L apresenta também hematita em sua composição, o que caracteriza sua forte coloração avermelhada, mesmo não sendo a de maior composição em óxido de ferro, o que pode indicar que nas argilas parte deste óxido estaria como ilita ou clinocloro (taguá M), ou mesmo como fase amorfa (argilas SA e VD). A argila VD é composta por microclínio e o taguá M por clinocloro, mineral composto por Mg e Fe.

A partir da análise das matérias-primas foi desenvolvido um planejamento de misturas com 4 variáveis, as argilas AS, 3L e VD e o taguá M, com restrição na formulação, resultando em 7 vértices e um ponto central, tabela 2.

Formulação (%)	SA	VD	М	3L
1V	0,4	0,0	0,0	0,6
2V	0,4	0,2	0,0	0,4
3V	0,4	0,0	0,2	0,4
4V	0,0	0,2	0,2	0,6
5V	0,4	0,2	0,2	0,2
6V	0,2	0,2	0,0	0,6
7V	0,2	0,0	0,2	0,6
8C	0,3	0,1	0,1	0,5

Tabela 2. Planejamento experimental por misturas (4 fatores, com restrições)

Onde: V=vértices; C=ponto central.

Os resultados para a temperatura de máxima taxa de sinterização podem ser observados na tabela 3 e na curva de nível da figura 1. Pelo planejamento escolhido, quatro fatores com restrições, somente o modelo linear pode ser analisado: percebe-se claramente a grande confiabilidade dos resultados (96%, p=0,04) e o bom ajuste ao modelo ideal (R²=86%).

Tabala O An álian da	! • !				!
Laneia X Analise de	variancia nar	a a temperatura	a de maxima fa	va ne s	Interizacao
	vananoia pai	a a temperature			nnonzayao

Modelo	SQ _{efeitos}	Yefeitos	MQ _{efeitos}	SQ _{erros}	Yerros	MQ _{erros}	F	р	R²
Linear	1168	3	389,2	196,5	4	49,1	7,9	0,04	0,86
Total	1364	7	194,9						

Onde: SQ=Soma dos quadrados; γ=Graus de liberdade; MQ=Médias dos quadrados.

A curva de nível da figura 1 mostra claramente o efeito do taguá M na redução da temperatura de queima, medida pela temperatura de máxima taxa de sinterização, obtida por dilatometria ótica: o taguá tende a reduzir a máxima taxa de sinterização para menos de 1010°C. A composição química do taguá justifica seu comportamento (tabela 1). Deve-se perceber, entretanto que estas temperaturas são muito maiores que àquelas habitualmente empregadas nos fornos intermitentes.



Figura 1. Curva de nível para a temperatura de máxima taxa de sinterização, modelo linear

Com relação à absorção de água, tabela 4, pode-se perceber uma baixa confiabilidade dos resultados (60%, p=0,40) e um péssimo ajuste ao modelo ideal (R²=48%). Este fator não é de se estranhar, pois a absorção de água é uma das características mais variáveis dos cerâmicos porosos.

Tabela 4. Análise de variância para a absorção de água

Modelo	SQ _{efeitos}	Yefeitos	MQ _{efeitos}	SQ _{erros}	Yerros	MQ _{erros}	F	р	R²
Linear	10,7	3	3,55	11,4	4	2,86	1,24	0,40	0,48

I OTAI 22,1 7 3,15	Total	22,1	7	3,15	
--------------------	-------	------	---	------	--

Onde: SQ=Soma dos quadrados; γ=Graus de liberdade; MQ=Médias dos quadrados.

A curva de nível da figura 2 mostra o efeito da argila VD na redução da absorção de água, observando-se a baixa confiabilidade dos resultados. Apesar do taguá M ser o mais efetivo em relação à velocidade de sinterização, figura 1, aparentemente a argila VD é a que mais reduz a absorção de água, pelo menos para a temperatura de 900°C, utilizada no ensaio. Provavelmente a ação do taguá M evidencia-se somente em temperaturas próximas a 1000°C.



Figura 2. Curva de nível para a absorção de água

Finalmente, para a resistência mecânica à compressão, tabela 5, a confiabilidade dos resultados é novamente elevada (95%, p=0,05) e o ajuste ao modelo ideal é bom R²=83%).

Modelo	SQ _{efeitos}	Yefeitos	MQ _{efeitos}	SQ _{erros}	Yerros	MQ _{erros}	F	р	R²
Linear	19011	3	6337	3827	4	957	6,62	0,05	0,83
Total	22839	7	3263						

Tabela 5. Análise de variância para a resistência mecânica à compressão

Onde: SQ=Soma dos quadrados; γ=Graus de liberdade; MQ=Médias dos quadrados.

A curva de nível da figura 3 mostra novamente o efeito da argila VD na resistência mecânica à compressão, observando-se que esta propriedade também foi determinada a 900°C, temperatura utilizada pela empresa que forneceu as matérias-primas utilizadas no estudo. As mesmas considerações que foram feitas para a absorção de água devem ser feitas para a resistência à compressão, ou seja, o efeito da argila VD na densificação das amostras mesmo em temperaturas mais baixas (<1000°C).



Figura 3. Curva de nível para a resistência mecânica à compressão

4. CONCLUSÃO

Os resultados mostram o efeito da composição química e mineralógica das argilas sobre as propriedades finais das composições. As composições cauliníticas apresentaram-se mais refratárias, com menor resistência à compressão e maior absorção de água. Com o aumento da fração ilítica e de microclínio, fases mais fundentes, as composições sinterizam em temperaturas mais baixas, tornando-se mais resistentes e menos porosas. As fases cristalinas presentes nas argilas antes

da queima são fundamentais para o desenvolvimento das cerâmicas após queima, pois afetam diretamente tanto na conformação das amostras quanto na microestrutura final. A caracterização microestrutural das amostras queimadas ainda está sendo realizada, mas percebe-se a total viabilidade de utilização da monoqueima rápida para a cerâmica vermelha.

5. REFERÊNCIAS

FACINCANI, E. Tecnologia ceramica: I laterizi. Faenza: Faenza Ed., 1992.

GESICKI, A.L.D. Panorama produtivo da indústria de cerâmica vermelha em Mato Grosso do Sul. São Paulo: ABC, Cerâmica Industrial, v.7, n.01, p.44-50, 2002.

JAHN, T.J. et al. Influência da temperatura e velocidade de queima nas propriedades de tijolos comuns. São Paulo: 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2002.

KAWAGUTI, W.M. Análise numérica e experimental de um forno intermitente para a queima de produtos cerâmicos. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2002.

MENDES, R.J.K. Resistência à compressão de alvenarias de blocos cerâmicos estruturais. Florianópolis: Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.

NICOLAU, V.P. Análise numérica e experimental de um forno túnel utilizado em cerâmica vermelha. IX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências Térmicas, CIT02-0533, 2002.

SANTOS, G.M. Estudo do comportamento térmico de um forno túnel aplicado à indústria de cerâmica vermelha. Florianópolis: dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UFSC, 2001.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade do Extremo Sul Catarinense, pelas bolsas de estudo concedidas, e ao Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial de Santa Catarina, pelos recursos disponíveis pelo edital Pró-Pesquisa 2008, sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

FAST SINGLE FIRING APPLIED TO CLAY CERAMICS ABSTRACT

This work aimed to obtain clay ceramics using fast single firing by dry processing. Four clay samples were characterized by chemical (FRX) and mineralogical (XRD) analyses and mixture design was used for the formulation of eight compositions. The compositions were dried and homogenized to 15% moisture and processed in a laboratory extruder. After drying (110°C, 24h), the formulations were fired in a laboratory roller kiln (900°C, 2h) and then characterized (water absorption and resistance to compression). The temperature of maximum sintering rate of each formulation was determined by optical dilatometry (10°C/min). The results show the effect of chemical and mineralogical composition of clays on the properties of the final compositions.

Keywords: clay ceramics, fast single firing, sintering, microstructure.