

EFEITOS DA TEMPERATURA DE QUEIMA NAS PROPRIEDADES DE CERÂMICAS PRODUZIDAS A PARTIR DE UM REJEITO ARGILOSO

V. M. C. A. Oliveira ⁽¹⁾; A. B. Vidal ⁽¹⁾; S. Ribeiro ⁽¹⁾
Escola de Engenharia de Lorena ⁽¹⁾
Pólo Urbo-Industrial Gleba AI-6, Fazenda Mondezir - Lorena/SP
CEP: 12.600 970. Caixa Postal: 116.
sebastiao@demar.eel.usp.br

RESUMO

O objetivo desse trabalho foi avaliar as propriedades de cerâmicas produzidas pela queima de um rejeito argiloso proveniente de uma mineração de areia de quartzo visando sua aplicação na construção civil, principalmente no setor de pisos e revestimentos. O rejeito foi prensado e os compactos foram queimados a 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 e 1500°C. Os resultados mostraram retração linear (RL) e absorção de água (AA) variando de 0,5 a 6,5% e de 16,4 a 0,5%, respectivamente. Constatou-se ainda diminuição da porosidade aparente e aumento da massa específica aparente com o aumento da temperatura de queima. Nas análises de fratura observou-se aumento de coesão das ligações entre partículas e redução da porosidade com o aumento da temperatura de queima. A amostra que demonstrou melhor conjunto de propriedades foi a amostra tratada a 1300°C, além de apresentar a melhor aparência.

Palavras-chave: argila, queima, greisificação

INTRODUÇÃO

As argilas são conhecidas por apresentarem boas propriedades como plasticidade, composição mineral, resistência mecânica e refratariedade depois da queima. Por este motivo são bastante utilizadas em diversos campos como agricultura, geologia, construção, etc. Em especial em construção civil é aplicada na produção de tijolos, pisos e revestimentos, pois, quando queimada, apresenta coloração, resistência mecânica e baixa absorção de água. Em virtude de sua utilização em grande escala faz-se necessário a busca de novos depósitos e/ou de novas soluções capazes de atender a demanda da indústria cerâmica. Neste contexto, a utilização de rejeitos industriais aponta para novas fontes de matéria-prima argilosa e, além disso, para uma solução em questões de impacto ambiental e de diminuição de custos de produção ^(1,2).

As normas ISO 13006/NBR13818 estabelecem os padrões de qualidade de um revestimento certificado pelo INMETRO, dividindo os vários produtos em classes segundo suas características de conformação, coloração e estrutural. Os revestimentos prensados, por exemplo, são classificados em função da absorção de água da seguinte forma: i) Porcelanato (grupo BIa), $\% AA \leq 0,5$; ii) Grês (BIb), $0,5 < \% AA \leq 3$; iii) semi-grês (BIIa), $3 < \% AA \leq 6$; iv) Semi-porosa (BIIb), $6 < \% AA \leq 10$ e v) Poroso (BIII), $\% AA > 10$. Cada grupo classificado segundo seu grau de absorção de água é destinado para alguma função característica determinada pela norma ISO 13006/NBR13818, por exemplo, os revestimentos do grupo BIII são utilizados em revestimentos de parede e fachadas por apresentarem alta porosidade e baixa resistência mecânica, já o grupo dos porcelanatos é bastante utilizado em ambientes de banheiros, piscinas e saunas ^(3,4,5). A curva de gresificação é um gráfico da variação simultânea da absorção de água (% AA) e retração linear (% RL) com a temperatura; e apresenta-se como uma ferramenta bastante útil por permitir a previsão das características de uma cerâmica a partir da temperatura de queima ou ainda a partir de variações de composição e densidade da peça cerâmica ⁽⁶⁾.

Existem três regiões em uma curva de gresificação, numeradas de I a IV, divididas entre si por três temperaturas importantes do processo de queima: T_f (temperatura de formação de fase fundida), T_o (temperatura ótima de queima) e T_p (temperatura de perda da estabilidade dimensional). A Figura 1 mostra uma curva de gresificação típica ⁽⁶⁾.

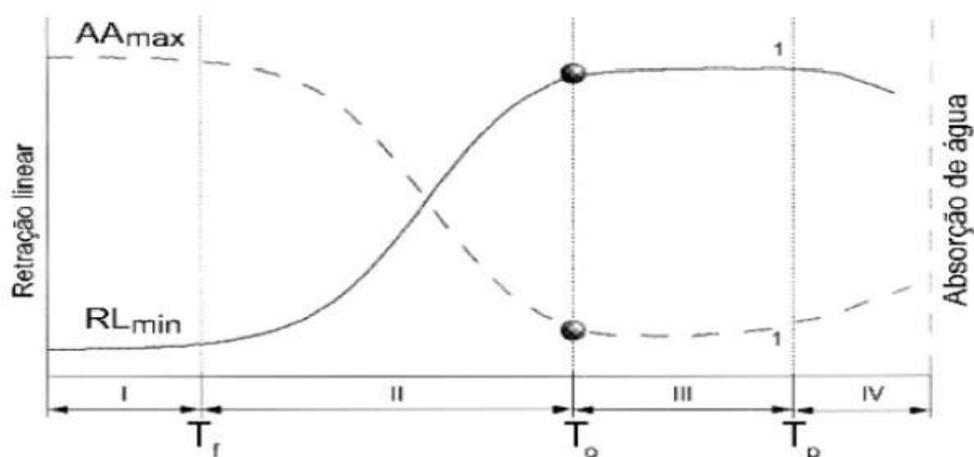


Figura 1. Desenvolvimento de uma curva de gresificação para uma massa ideal em que a máxima retração linear corresponde a mínima absorção de água ⁽⁶⁾.

Na região I, antes de T_f , ocorre transformações como desidratação, desidroxilação, transformação parcial da fração caulínica em mulita. Contudo os fundentes ainda não são afetados e, portanto, a peça cerâmica apresenta neste ponto máxima porosidade aberta e, conseqüentemente, máxima absorção de água. Na região II, em que $T_f < T < T_o$, forma-se os primeiros fundidos que podem ser de dois tipos: alta viscosidade (material argiloso rico em Na e K) e baixa viscosidade (feldspatos). O fundido de alta viscosidade é responsável por fechar progressivamente os poros do material cerâmico. Como sua propagação é lenta, os gases conseguem escapar pelos poros abertos da peça cerâmica. Já o fundido de baixa viscosidade, é responsável pela formação da porosidade fechada. Quando $T = T_o$, atinge-se o ponto ótimo do processo de queima onde há máxima retração linear e mínima absorção de água, ou seja, o processo de sinterização chega ao seu final. Na região III, para $T_o < T < T_p$, o material começa a sofrer problemas de estabilidade dimensional. Este comportamento é devido a presença de gases de decomposição dos feldspatos que permanecem presos nos poros fechados. Com o aumento da temperatura os gases tendem a expandir enquanto que a peça cerâmica tende a retrair pela densificação. Na região IV, com o aumento da pressão interna dos gases presos, a porosidade que, até o momento era fechada, começa a se comunicar formando uma porosidade grosseira na forma de bolhas superficiais visíveis ⁽⁶⁾.

O objetivo deste trabalho é, portanto, avaliar as propriedades de cerâmicas produzidas pela queima de um rejeito argiloso visando sua aplicação na construção civil, mais especificamente na produção de pisos e revestimentos.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras do rejeito argiloso foram obtidas de uma mineração de areia de quartzo, Mineração e Moagem São João Batista – Queluz SP. As amostras foram homogeneizadas, peneiradas em peneira de 3 mm para a eliminação de pedregulhos e restos vegetais, prensadas a 32 MPa formando um compacto retangular de volume médio igual a 12,5 cm³ e massa média igual a 25 g. Os corpos-de-prova foram queimados a 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 e 1500°C, ao ar, por 3 horas, com taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min, na quantidade de cinco barras em cada queima.

A caracterização das amostras queimadas foi feita via análises de difratometria de raios X para identificação de fases; pelo método geométrico para determinação de massa específica aparente; e pelo método da imersão em água para o cálculo da porosidade aparente. Foi elaborado também um diagrama de gresificação com base nas medidas de retração linear (%RL) e de absorção de água (%AA). A retração linear foi calculada medindo-se a diferença de comprimento do corpo-de-prova antes e depois da queima, já absorção de água mede-se na diferença de peso do corpo-de-prova antes e depois de ser imerso em água fervente.

A análise química da amostra foi feita via fluorescência de raios X e os constituintes do rejeito argiloso estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Análise química do rejeito argiloso

ÓXIDOS	%
SiO ₂	43,71
Al ₂ O ₃	31,77
Fe ₂ O ₃	11,05
K ₂ O	1,97
TiO ₂	1,50
ZrO ₂	0,18
SO ₃	0,06
SrO	0,02
P.F.	9,74

O estudo, ainda, foi complementado com análises da superfície de fratura em um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Para este ensaio as amostras foram fraturadas em flexão a 3 pontos com aplicação de carga de 50 kg/s, sendo a carga máxima aplicada as amostras de 250 kg. Desta forma pode-se padronizar a fratura das amostras. As amostras foram recobertas com uma camada superficial de 10 nm de ouro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difratometria de raios X

A Figura 2 apresenta o difratograma do rejeito argiloso antes da queima.

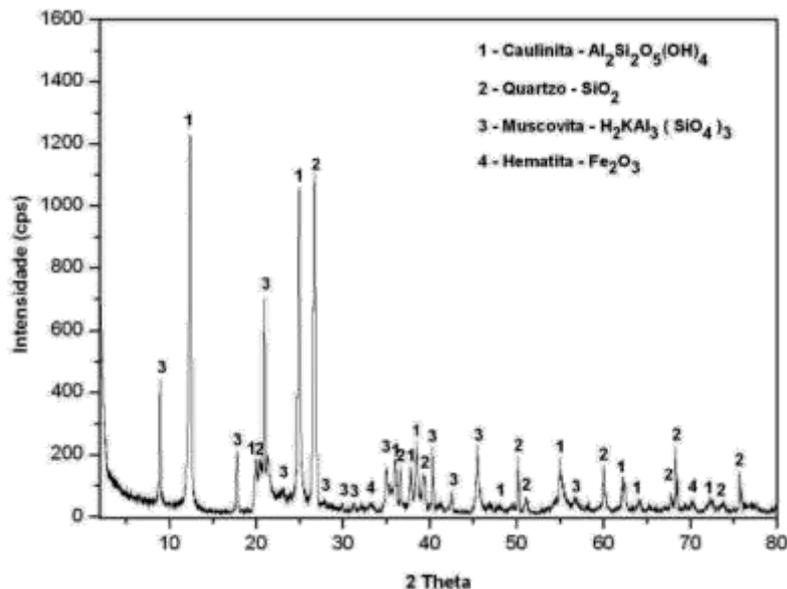


Figura 2. Difratoograma de raios X do rejeito argiloso: identificação de fases.

Foi observada a presença da hematita que é a responsável por conferir a coloração avermelhada do rejeito depois do tratamento de queima; do quartzo, presente em grandes quantidades segundo a análise química, que confere menor plasticidade e maior refratariedade; e a caullinita e a muscovita, dois argilominerais.

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios X das amostras queimadas em todas as temperaturas estudadas.

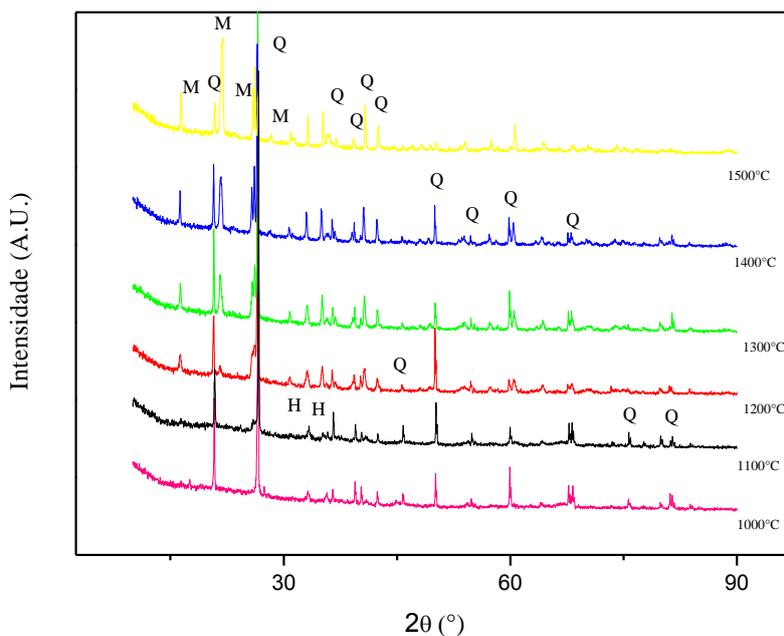


Figura 3. Difratoograma de raios X do rejeito argiloso, depois da queima: M – mulita, Q – quartzo, H - hematita.

Para uma melhor visualização fez-se aumentos em algumas regiões onde se constatou formação e/ou degradação de alguma fase presente no rejeito argiloso verde. A Figura 4 mostra estes aumentos e a evolução da formação e/ou degradação das fases conforme o aumento da temperatura de queima.

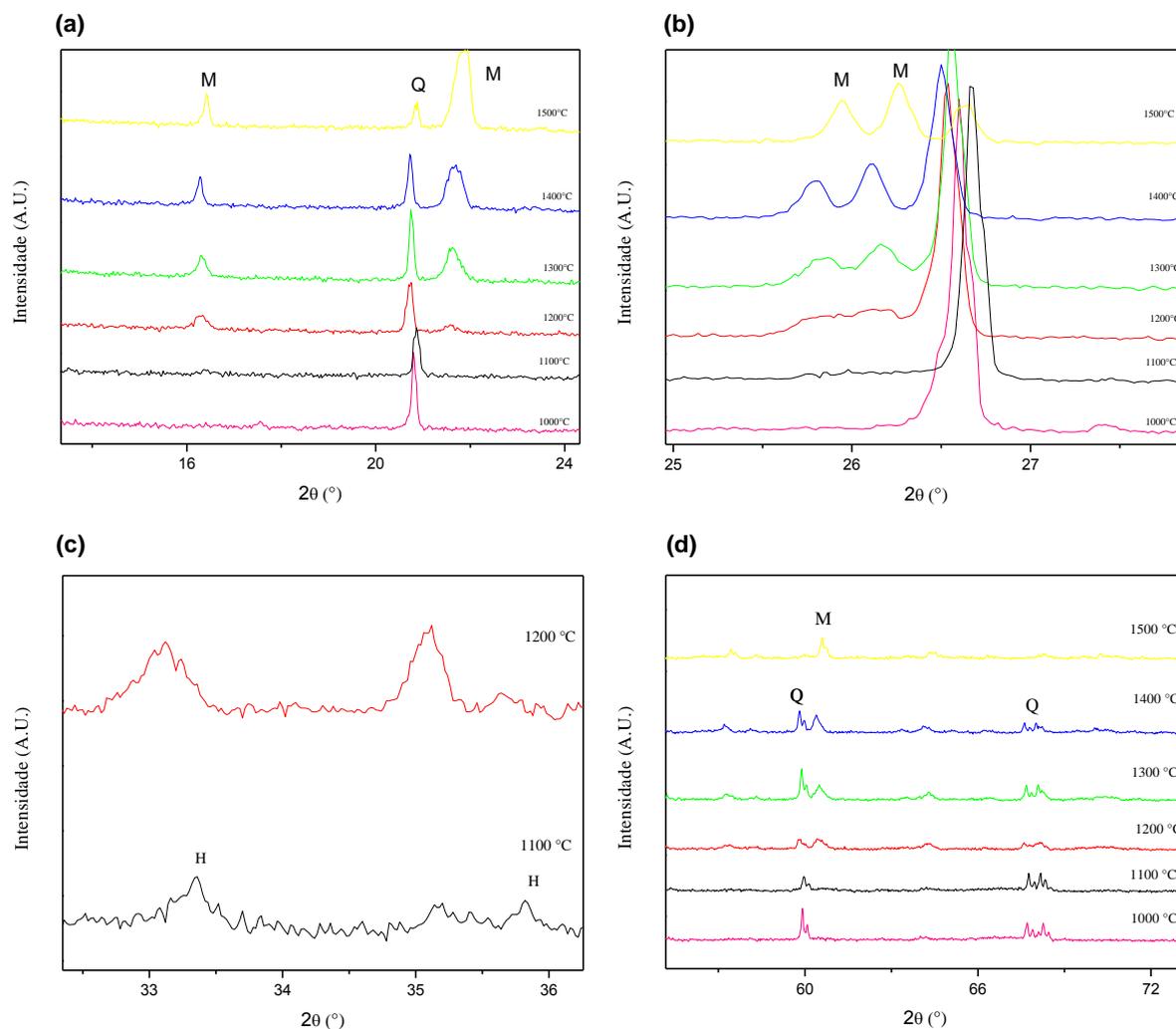


Figura 4. Difratoograma de raios X: (a) $14^\circ < 2\theta < 24^\circ$, aparecimento de mulita (M), desaparecimento de quartzo (Q); (b) $25^\circ < 2\theta < 28^\circ$, aparecimento de mulita (M); (c) $32^\circ < 2\theta < 37^\circ$, desaparecimento de hematita (H); (d) $57^\circ < 2\theta < 72^\circ$, aparecimento de mulita (M), desaparecimento de quartzo (Q).

Pode-se observar, como comportamento geral, que a fase mulita aumenta em quantidade na medida em que a temperatura de queima aumenta e que, a fase quartzo diminui com o aumento da temperatura de queima. Os resultados estão de acordo com Mangliano e Pandolfelli que estudaram a reação de mulitização. Segundo os autores, a reação de mulitização começa ocorrer em temperaturas a partir de 960°C e é possível detectar o aumento do número de picos relacionados com a fase mulita na medida em que a temperatura de reação aumenta⁽⁷⁾. De fato, a

multitização depende exclusivamente de dissolução e difusão de íons na estrutura, este último é um fenômeno termicamente ativado. Estes resultados também estão de acordo com os resultados obtidos por Mendonça e colaboradores que avaliou as propriedades tecnológicas do mesmo rejeito argiloso em função da temperatura ⁽⁸⁾.

A Figura 5 mostra a fotografia dos corpos-de-prova queimados nas seis diferentes temperaturas. A diferença de coloração é também um indicativo da mudança de composição das fases com o aumento da temperatura de queima.



Figura 5. Corpos-de-prova queimados: 1500, 1400, 1300, 1200, 1100, 1000°C (da direita para a esquerda).

Curva de gresificação

A Tabela 2 mostra os valores dos principais parâmetros obtidos do processo de queima do rejeito argiloso.

Tabela 2 – Principais parâmetros obtidos do processo de queima do rejeito argiloso.

Temperatura (°C)	ρ_{verde} (g/cm ³)	ρ_{queima} (g/cm ³)	RL (%)	AA (%)	DA (g/cm ³)	PA (%)
1000	2,03±0,07	1,88±0,04	0,5±0,1	16,4±0,2	2,19±0,05	47,7±1,0
1100	2,03±0,07	1,85±0,06	0,8±0,1	16,3±0,1	2,16±0,06	45,4±1,0
1200	2,05±0,07	1,91±0,07	2,1±0,1	14,2±0,2	2,18±0,07	40,7±1,0
1300	2,06±0,08	2,02±0,06	3,0±0,2	12,0±0,1	2,27±0,07	32,8±0,8
1400	2,04±0,02	2,11±0,05	5,0±0,5	8,4±0,3	2,29±0,05	22,4±0,5
1500	1,99±0,03	2,24±0,04	6,5±0,3	0,5±0,1	2,26±0,01	1,1±0,2

A Figura 6 mostra a curva de gresificação do rejeito argiloso que foi obtida através do cálculo dos parâmetros RL e AA, apresentados na Tabela 2.

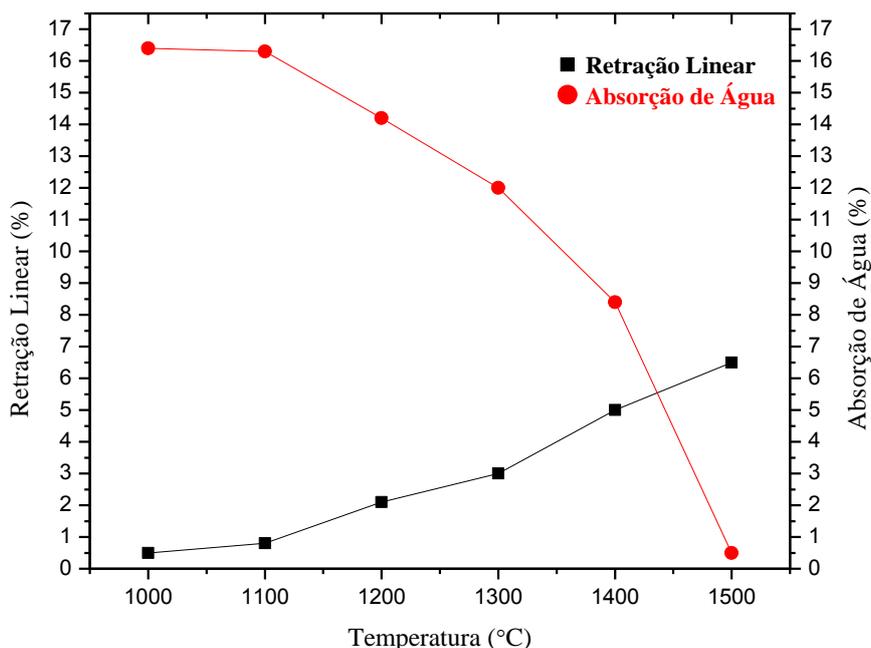


Figura 6. Desenvolvimento da curva de gresificação da massa cerâmica queimada nas temperaturas de 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 e 1500°C.

O rejeito argiloso comportou-se como uma massa ideal, mantendo sua estabilidade dimensional. O ponto de grés, onde as curvas interceptam-se, é em $T = 1437$ °C. O gráfico de gresificação mostra retração linear (RL) e absorção de água (AA) variando de 0,5 a 6,5% e de 16,4 a 0,5%, respectivamente. A faixa de % AA calculada para os corpos-de-prova tratados encontra-se dentro da faixa determinada pelas normas ISO 13006/NBR13818. As queimas conduzidas nas temperaturas de 1000 a 1300 °C aplicam-se para os revestimentos do grupo BIII, a % AA calculada depois do tratamento de 1400 °C encaixa-se no grupo BIIB e a 1500 °C a % AA encontra-se na faixa característica do grupo BIIa. Contudo, qualquer uma das cerâmicas pode passar por um processo de vidragem e/ou esmaltação a fim de se diminuir a % AA e, assim, aplicá-las nos ambientes que forem mais convenientes. Visto que, todos os tratamentos produziram peças de coloração atraente no âmbito comercial para pisos e azulejos.

Pode-se observar ainda que, nas queimas de 1000 e 1100°C, a amostra se comporta segundo a região I do desenvolvimento de um processo de gresificação, e entre as temperaturas de 1200 e 1500°C observa-se um comportamento de consumo de fundentes, característico da região II. As regiões III e IV da curva de gresificação do rejeito argiloso não foram atingidas e, portanto, o material manteve sua estabilidade dimensional, sem aparecimento trincas ou bolhas, até a temperatura de 1500°C.

Os cálculos de massa específica aparente e porosidade aparente foram feitos para complementar os estudos de gresificação. Constatou-se, através dos dados da Tabela 2, diminuição da porosidade aparente e aumento da massa específica aparente com o aumento da temperatura de tratamento. Estes resultados estão de acordo com a curva de gresificação que indica um processo de densificação da amostra com o aumento da temperatura. Estão também de acordo com os resultados encontrados por Silva e colaboradores que estudaram o comportamento de uma argila a base de quartzo, mica, haloisita, muscovita e hematita ⁽⁹⁾.

Análises Fractográficas

A Figura 7 mostra as micrografias dos corpos-de-prova, em todas as temperaturas de queima, fraturados.

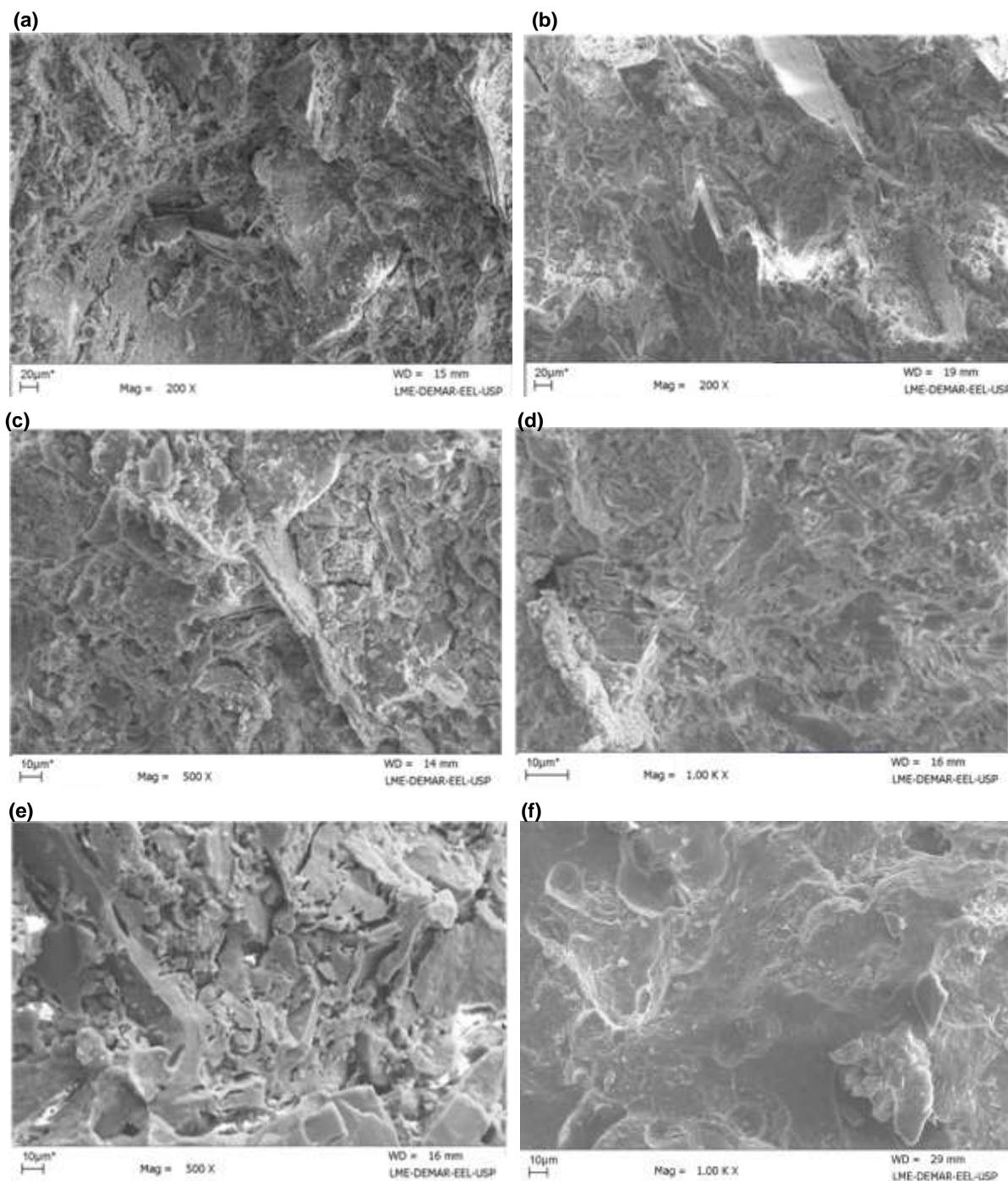


Figura 7. Micrografia da cerâmica queimada: a) 1000°C, b) 1100°C, c) 1200°C, d) 1300°C, e) 1400°C, f) 1500°C.

Por meio deste ensaio foi possível avaliar a evolução da microestrutura, principalmente por aumento da coesão das ligações entre as partículas, redução da porosidade pela densificação das amostras e aparecimento de fase vítrea. A 1000°C vê-se uma grande fração de partículas finas e uma superfície de fratura com muitas cavidades, e alta porosidade. Com o aumento da temperatura de queima para 1100°C a superfície torna-se mais plana, há uma menor fração de grãos finos, e

começa um discreto aparecimento de massa vítrea, o que significa maior densificação. A amostra queimada a 1400°C possui sua matriz praticamente vítrea, e assim como a amostra queimada a 1500°C que apresentou fraturas na forma de concavidades, bastante típica de massas vítreas. A amostra que demonstrou melhor compactação, melhor distribuição de fase vítrea e maior uniformidade de tipo de fratura foi a amostrada queimada a 1300°C. Muñoz e colaboradores que estudaram a influência da composição da matéria-prima no processo de gresificação, queimaram as amostras a temperaturas que variaram de 1115°C a 1220°C. Os autores observaram, via microscópio eletrônico de varredura, a evolução da microestrutura com a temperatura de queima e concluíram que o aumento da temperatura interfere na estrutura de poros do material ⁽¹⁰⁾.

CONCLUSÃO

A amostra que demonstrou melhor conjunto de propriedades para aplicação na fabricação de pisos e revestimentos foi a queimada a 1300°C. Pois apresentou melhor compactação, distribuição de fase vítrea e maior uniformidade do tipo de fratura, além de ter boa aparência o que é fundamental do ponto de vista comercial. As amostras apresentaram boa coloração do ponto de vista comercial e, para que respeitem as normas ISO 13006/NBR13818 e melhorem suas propriedades de absorção de umidade, sugere-se posterior tratamento de vidragem e/ou esmaltação.

REFERÊNCIAS

- (1) NGUN, B. K.; MOHAMAD, H.; SULAIMAN, S. K.; OKADA, K.; AHMAD, Z. A. Some ceramic properties of clays from central Cambodia. *Applied Clay Science*, v. 53, p. 33-41, 2011.
- (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. 9, n. 2, p. 303-313, 2002.
- (3) ROSSO, J.; CUNHA, E. S.; ROJAS-RAMÍREZ, R. A. Características Técnicas e Polimento de Porcelanatos. *Cerâmica Industrial*, v. 10, n. 4, p. 11-14, 2005.
- (4) MEDEIROS, J. S.; SABBATINI, F. H. Tecnologia e Projeto de Revestimentos Cerâmicos de Fachadas de Edifícios. São Paulo: EPUSP, 1999, 28 p. (Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Construção Civil, BT/PCC/246).
- (5) INMETRO. Revestimentos Cerâmicos (pisos e azulejos). 1998. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/revestimentos>. Acesso em: 17/abr/2012.

- (6) SÁNCHEZ-MUÑOZ, L.; CAVA, S. S.; PASKOCIMAS, C. A.; CERISUELO, E.; LONGO, E.; CARDA, J. B. Modelamento do processo de gresificação de massas cerâmicas de revestimento. *Cerâmica*, v. 48, n. 308, p. 217-222, 2002.
- (7) MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Multitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras – revisão. *Cerâmica*, v. 56, p. 368-375, 2010.
- (8) MENDONÇA, M.; LAURINDO, J.P.R.; GARCIA, G. C. R.; RIBEIRO, S. Avaliação das propriedades tecnológicas de amostras queimadas a partir de um rejeito argiloso em função da temperatura. In: 55 ° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas – PE, 2011.
- (9) SILVA, M. A. P.; MACEDO, D. A.; ANDRADE, J. C. S.; SILVA, J. B.; DUTRA, R. P. S.; PASKOCIMAS, C. A. Estudo da Matéria-Prima do Polo Cerâmico de Santo Antônio do Potengi (RN) Visando sua Aplicação em Cerâmica Artística. *Cerâmica Industrial*, v. 16, n. 1, p. 21-24, 2011.
- (10) SÁNCHEZ-MUÑOZ, L.; CAVA, S. S.; PASKOCIMAS, C. A.; CERISUELO, E.; LONGO, E.; CARDA, J. B. Influência da composição das matérias-primas no processo de gresificação de revestimentos cerâmicos. *Cerâmica*, v. 48, n. 307, p. 137-145, 2002.

EFFECTS OF FIRING TEMPERATURE ON THE PROPERTIES OF CERAMICS PRODUCED FROM A CLAY TAILINGS

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the properties of ceramics produced by the firing of a tailing from a clay mining of quartz sand for their application in construction, primarily in the floors and walls. The waste was pressed and the compacts were fired at 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 and 1500°C. The results showed linear shrinkage (RL) and water absorption (AA) ranging from 0.5 to 6.5% and 16.4 to 0.5%, respectively. It was also decreased porosity and bulk density increased with increasing treatment temperature. In the analyzes of fracture was observed increase cohesion between particles and connections of the reduction in porosity with increasing firing temperature. The sample showed a better set of mechanical properties of the sample was fired at 1300°C, and present the best appearance.

Keywords: clay, heat treatment, vitrification