

INFLUÊNCIA DA TAXA DE AQUECIMENTO, COMPACTAÇÃO E ESPESSURA SOBRE A PERDA DE MASSA EM PLACAS CERÂMICAS DURANTE A QUEIMA.

C.M. MACHADO²; M. CARGININ¹; A. DE NONI JR.^{1,2}; R.TASSI¹; I. HOFFMAN¹; R. DE BONNA¹.

¹Instituto Maximiliano Gaidzinski, R. Edson Gaidzinski 352, Cocal do Sul, SC 88845-000.

²Universidade do Extremo Sul Catarinense, Av. Universitária 1105, Bairro Universitário, Criciúma, SC 88806-000.

Rua São João Batista, N.25 –Ed. Nona Catina Ap. 201 Cep:88805365 Bairro Universitário – Criciúma SC.

E-mail: carolinamilcharek@hotmail.com

RESUMO

A operação de queima é a etapa primordial na produção de placas cerâmicas, no qual uma sucessão de reações dá origem às propriedades definitivas das peças. Um procedimento experimental foi aplicado para avaliar três variáveis durante o processo de queima e sua influência sobre a perda de massa das placas cerâmicas. Os corpos-de-prova foram confeccionados com dimensões de 80mmx20mm, variando seu carregamento em 10g e 20g e sua compactação entre 25MPa e 30MPa. As peças foram avaliadas sob diferentes taxas de aquecimento o que permitiu observar que a 30°C.min⁻¹ a perda da água adsorvida terminou em 240°C, entretanto para a taxa de 10°C.min⁻¹, a perda terminou em 200°C, mostrando uma uniformidade térmica mais eficiente na peça. A compactação a 30MPa apresentou uma menor porosidade entre as partículas contribuindo para uma perda de massa a 500°C de 2,60%, enquanto para uma pressão de 25MPa, a perda foi de 2,27%. As peças com 10g aquecem uniformemente, acelerando assim as reações químicas e ocasionando uma perda de massa de 4,55%, enquanto as peças de 20g perderam 2,91% numa temperatura de 600°C. Este estudo mostrou que estas variáveis influenciam nas velocidades de reação, o que pode acarretar em futuros defeitos na superfície esmaltada.

PALAVRAS CHAVE: *placas cerâmicas; perda de massa; reações químicas, uniformidade térmica.*

INFLUENCE OF HEATING RATE, AND COMPRESSION ON THE THICKNESS OF MASS LOSS DURING FIRING CERAMIC PLATES.

ABSTRACT

The burning operation is the primary step in the production of ceramic tiles in which a sequence of reactions gives rise to the final properties of the parts. An experimental procedure was applied to evaluate three variables during the firing process and its influence on the mass loss of the tiles. The bodies -specimens were prepared with dimensions of 80mm x 20mm, varying load in 10g and 20g and compaction between 25 MPa and 30 MPa. The specimens were evaluated under different heating rates which allowed us to observe that the 30°C.min⁻¹ loss of adsorbed water ended at 240 ° C , however for the rate of 10°C.min⁻¹ , the loss ended at 200°C, showing a thermal uniformity more efficient in number . The compaction 30MPa showed lower porosity between the particles contributing to a loss at 500 ° C of 2,60 % , while for a pressure of 25MPa , the loss was 2,27 % . The pieces 10g heat evenly , thus speeding up the chemical reactions and causing a mass loss of 4,55 % , while the pieces of 20g lost 2,91 % at a temperature of 600°C. This study showed that these variables influence the reaction rates, which may result in future defects in the enamel surface.

KEYWORDS: *ceramic plates, mass loss, chemical reactions, thermal uniformity.*

INTRODUÇÃO

A modernização do setor industrial cerâmico nos últimos anos gerou uma mudança nas características das peças produzidas. As placas cerâmicas tradicionais foram aprimoradas, e dentre uma série de alterações duas características referem-se a redução do ciclo de queima e ao aumento nas dimensões das peças, estando este último associado ao consequente aumento de sua espessura. Desde então, foi necessário avaliar melhor as variáveis que influenciam no processo de fabricação, principalmente na etapa final, durante o ciclo de queima. Segundo Vieira (2002), a etapa final consiste em um tratamento térmico no qual a massa cerâmica sofre diversas alterações micro estruturais como transformações alotrópicas, reações no estado sólido, formação de fase líquida, entre outras, em diversos intervalos de temperatura⁽¹⁾.

A preocupação dos fabricantes de revestimentos cerâmicos está em manter as características estéticas das placas e garantir produtos de uma mesma categoria dimensional. Embora grande parte dos problemas referentes a perda de qualidade não estejam associados a etapa de queima, é neste momento que eles podem ser minimizados ^(1,2,3). A etapa de queima (tratamento térmico) é determinante na obtenção das propriedades desejadas ao produto final, pois será transferida a energia térmica necessária para promover uma série de reações químicas e físicas como, por exemplo, decomposições térmicas, transformações alotrópicas, formação de fase líquida, sinterização entre outras^(3,4,5). A temperatura de queima é um dos fatores determinantes para a obtenção das propriedades técnicas das placas cerâmicas. Além da influência da temperatura, o tempo de queima também afeta as características das placas cerâmicas, principalmente, em ciclos rápidos, pois a troca de calor entre o ambiente e a peça faz com que a superfície seja aquecida mais rapidamente que o seu interior, dando origem a gradientes de temperatura⁽⁶⁾.

Investimentos em ciclos de queima mais rápidos geram maior produtividade e redução de custos energéticos dentro das plantas industriais. No entanto para uma completa eficiência, o ciclo rápido deve ser associado a uma taxa de aquecimento capaz de promover menores gradientes de temperatura, uma vez que a desuniformidade térmica pode gerar atrasos nas reações químicas no interior das placas, e ocasionar defeitos superficiais por conta da incompleta desgaseificação e decomposição dos minerais presentes nas placas cerâmicas⁽⁷⁾.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é avaliar a influência da taxa de aquecimento, do grau de compactação e da espessura da placa cerâmica na perda de massa durante a etapa de queima através de uma medida em tempo real da temperatura e da massa perdida.

MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, foram confeccionados corpos-de-prova por prensagem uniaxial a seco utilizando pó atomizado para fabricação de revestimento poroso por monoqueima com a utilização de uma prensa hidráulica laboratorial. A cavidade da caixa matriz tinha as dimensões de 80 mm x 20 mm e as pressões específicas de compactação utilizadas foram de 25 MPa e 30 MPa. A umidade do pó atomizado era de 7% e os corpos-de-prova foram confeccionados com 10g e 20g para obter

espessuras da ordem de 3 mm e 6 mm, respectivamente. Após a conformação, os corpos-de-prova foram medidos com um paquímetro analógico, marca Mytutoyo, de resolução de 0,05 mm e pesados em uma balança digital, marca Marte, de resolução de 0,01g.

A secagem dos corpos-de-prova foi realizada em uma estufa laboratorial De Leo modelo (DL-SE-03) com temperatura de $110^{\circ}\text{C}\pm 10^{\circ}\text{C}$ até sua completa secagem. Em seguida, os corpos-de-prova foram medidos e pesados com os mesmos equipamentos e foi determinada sua densidade aparente a seco com empuxo de mercúrio, com o objetivo de avaliar o grau de compactação e a estabilidade da prensagem. Desta forma, os corpos-de-prova estão prontos para a etapa de queima.

Para a avaliação da influência da espessura, taxa de aquecimento e pressão de compactação, foi necessário a montagem de um aparato experimental para realizar a leitura e coleta dos dados durante a queima dos corpos-de-prova. Este aparato consiste de um forno de queima rápida para simulação do ciclo de queima, sendo acoplada uma balança analítica com resolução de 0,0001g sobre o mesmo e ambos eram conectados a um computador através de cabos conversores de comunicação serial para USB. Preso a balança analítica, na parte inferior, foi fixada uma haste metálica com cesto para deixar o corpo-de-prova suspenso dentro do forno. Dessa forma os dados da massa dos corpos-de-prova e da temperatura do forno eram transferidos sequencialmente para o computador a cada segundo pelo software ScadaBR e posteriormente os dados foram analisados no software Microsoft Excel. A coleta dos dados de temperatura era realizada por meio de um controlador de temperatura, marca Novus, modelo (N1100) ao qual era adaptada uma fonte de alimentação de energia e um conversor digital de comunicação serial para USB, modelo (USB-i485).

As taxas de aquecimento utilizadas para a queima dos corpos-de-prova foram de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com temperatura máxima de 1000°C .

Com o objetivo de analisar a capacidade de detecção do experimento, uma amostra de pó atomizado foi encaminhada para análise em DSC/TGA para terminar a perda de massa e alguns corpos-de-prova foram submetidos a um tratamento térmico inicial na temperatura de 200°C para eliminação de água adsorvida, a uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e patamar de 15 minutos a 200°C .

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A capacidade de detecção do experimento elaborado em laboratório é muito importante para o estudo e desta forma, com o objetivo de garantir que as perdas de massa registradas são confiáveis foi realizada uma análise de DSC/TGA de uma amostra de 0,1 gramas de um dos corpos-de-prova utilizados no experimento. A Figura 1 apresenta os resultados do DSC/TGA e podem-se perceber três variações de massa, uma com 0,2694% acontecendo da temperatura ambiente até a temperatura de 310°C, outra de 3,193% entre as temperaturas de 310°C e 590°C e a última de 5,285% entre as temperaturas de 590°C e 750°C, resultando numa perda de massa total de 11,25% até a temperatura de 1000°C.

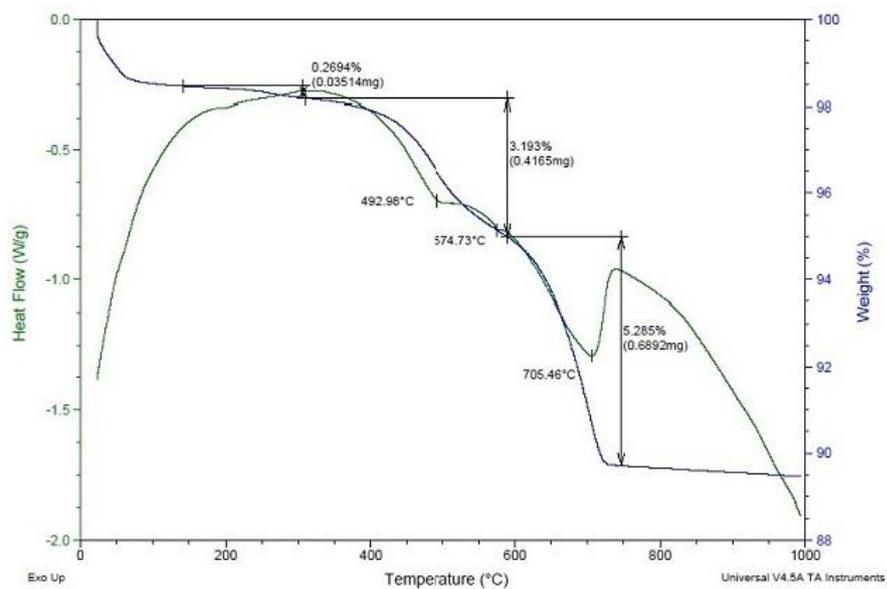


Figura 1 - Análise de DSC/TGA de uma amostra de 0,1g de um corpo-de-prova.

A pressão de compactação é uma variável que pode influenciar na perda de massa dos revestimentos cerâmicos, já que é responsável por dar forma a um pó atomizado e desta forma acaba por diminuir os espaços vazios no interior da placa cerâmica. A redução dos espaços vazios faz com que a capacidade dos gases, originados na queima, em sair do interior da placa cerâmica seja dificultada. A Figura 2a apresenta a perda de massa percentual de amostras de placas cerâmicas com espessura de 3 mm (10g) compactadas com pressões de compactação de 25 MPa e 30 MPa. Nota-se que para a primeira perda de massa significativa que ocorre em 325°C (0,67%) e 290°C (0,43%), respectivamente, a variação das curvas é grande,

mas a medida que aumenta a temperatura esta diferença tende a diminuir. Neste caso as placas cerâmicas compactadas a 30 MPa aquecem mais rapidamente em função do maior grau de compactação e com o aumento da temperatura ativam as reações de desidroxilação dos argilominerais e a decomposição da calcita ocasionando as perdas de massa entre as temperaturas de 290°C a 600°C e 600°C a 860°C, respectivamente. Na Figura 2b pode-se perceber uma boa correlação dos resultados obtidos pela análise de DSC/TGA com os dados experimentais obtidos em laboratório através dos valores do R² e do coeficiente angular das linhas de tendência. Nota-se que a perda de massa total, em 1000°C, para as placas compactadas com 25 MPa de pressão foi de 10,69%, enquanto para 30 MPa foi de 10,18% demonstrando que o grau de compactação interfere na desgaseificação das placas cerâmicas e o experimento em laboratório foi capaz de detectar estas variações.

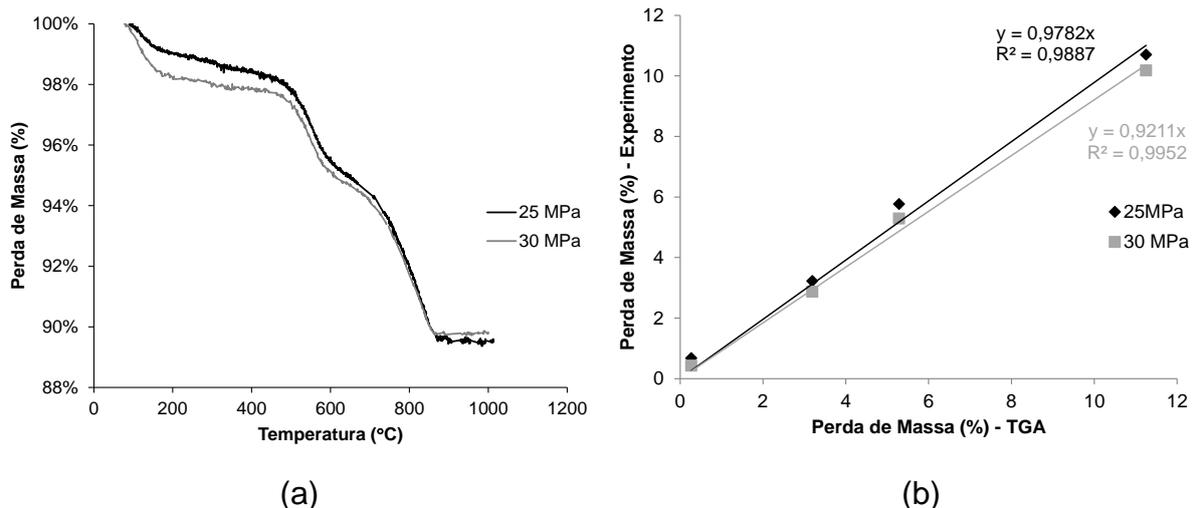


Figura 2 – Influência da pressão de compactação na perda de massa (%) de corpos-de-prova com espessura de 3 mm (10 g).

A influência da pressão de compactação ainda pode ser avaliada em placas cerâmicas com maior espessura, neste caso, foram avaliadas placas com espessuras de 6 mm (20g) para as mesmas pressões de compactação. Na Figura 3a as amostras foram queimadas com a mesma taxa de aquecimento das placas com espessura de 3 mm (10g), ou seja, a 10°C.min⁻¹. Assim como as amostras da Figura 2a, estas apresentaram uma perda de massa significativa no início da queima, sendo representada pela perda da água adsorvida que é uma reação endotérmica que ocorre de maneira violenta. Nesta condição de maior espessura faz

com que as placas cerâmicas prensadas com a pressão de 30 MPa percam massa depois das placas cerâmicas prensadas com a pressão de 25 MPa, devido ao maior grau de compactação da placa cerâmica dificultando a saída dos gases, pois a perda de massa total em 1000°C foi de 10,45% e 11,51% respectivamente, demonstrando que nesta última aproximou-se ainda mais da análise de DSC/TGA. Na Figura 3b pode-se perceber um aumento na correlação dos resultados entre a análise de DSC/TGA com os dados experimentais, já que os coeficientes angulares das linhas de tendência se aproximaram ainda mais de 1. Demonstrando assim a capacidade do experimento laboratorial conseguir detectar com certa confiança a perda de massa das amostras testadas.

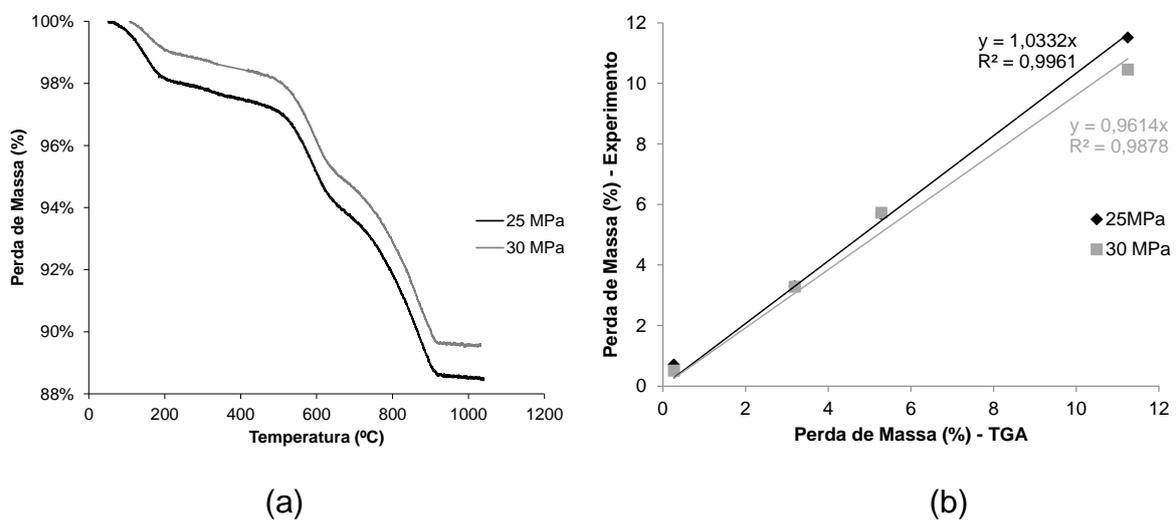


Figura 3 – Influência da pressão de compactação na perda de massa (%) de corpos-de-prova com espessura de 6 mm (20 g).

Um tratamento térmico foi realizado para eliminação de água adsorvida a uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e patamar de 15 minutos em 200°C em placas cerâmicas de espessura de 6 mm (20g) e conformada com uma pressão de compactação de 25 MPa. Em seguida estas placas cerâmicas foram submetidas a queima com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Com a eliminação da água adsorvida das amostras nota-se que a primeira perda de massa significativa não ocorre, mas as placas cerâmicas sem o tratamento térmico apresentaram uma perda de massa inicial de 1,71% até a temperatura de 180°C , conforme apresentado pela Figura 4a. Nota-se que não existem mais diferenças significativas em relação aos intervalos de temperatura que ocorrem as perdas de massa, já que a água adsorvida foi retirada inicialmente, tanto que a

segunda perda de massa, que é mais suave, ficou em 0,71% para ambas as curvas e a perda de massa para a decomposição da calcita sem tratamento foi de 11,51% e com tratamento foi de 10,10%. Na Figura 4b apresenta a correlação dos resultados entre a análise de DSC/TGA e os dados experimentais, demonstrando que os dados sem tratamento térmico representam melhor as perdas de massa obtidas pelo DSC/TGA, desta forma não é necessário realizar qualquer tipo de tratamento térmico antes do ensaio.

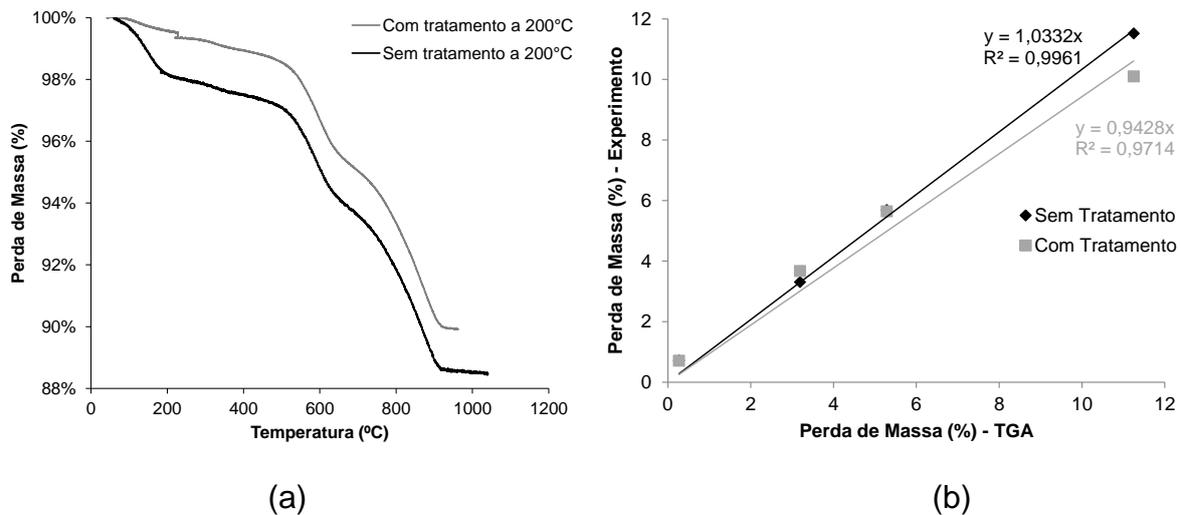


Figura 4 – Influência de um pré-tratamento térmico a 200°C na perda de massa.

A Figura 5a representa a influência da taxa de aquecimento na perda de massa de placas cerâmicas de espessura de 6 mm (20g) compactadas com pressão de 25 MPa. A taxa de aquecimento é uma das variáveis que controla o gradiente de temperatura nas placas cerâmicas, ou seja, para taxas muito altas este gradiente é cada vez mais intenso retardando o início das reações químicas endotérmicas⁽⁷⁾. As placas cerâmicas submetidas à taxa de aquecimento de 30°C.min⁻¹ apresentaram perdas de massa em temperaturas mais elevadas do que as placas queimadas com uma taxa de 10°C.min⁻¹. A perda da água absorvida para a taxa de 30°C.min⁻¹ foi de 1,88% e ocorreu na temperatura de 235°C, enquanto para a taxa de 10°C.min⁻¹ foi de 1,71% na temperatura de 180°C. Outra evidência deste atraso é para a perda de massa na temperatura de 1000°C que foi de 11,28% e 11,51%, respectivamente. A uma taxa de aquecimento menor 10°C.min⁻¹ a transferência de calor na placa é uniforme permitindo uma maior absorção de energia auxiliando com eficiência as reações químicas.

Apesar do atraso na perda de massa em relação a taxa de aquecimento, os resultados obtidos comparados com a análise de DSC/TGA, apresentados pela Figura 5b, demonstram que a taxa de aquecimento não tem influência significativa, pois as reações químicas irão acontecer, mas numa temperatura maior do que se fosse utilizado uma taxa menor.

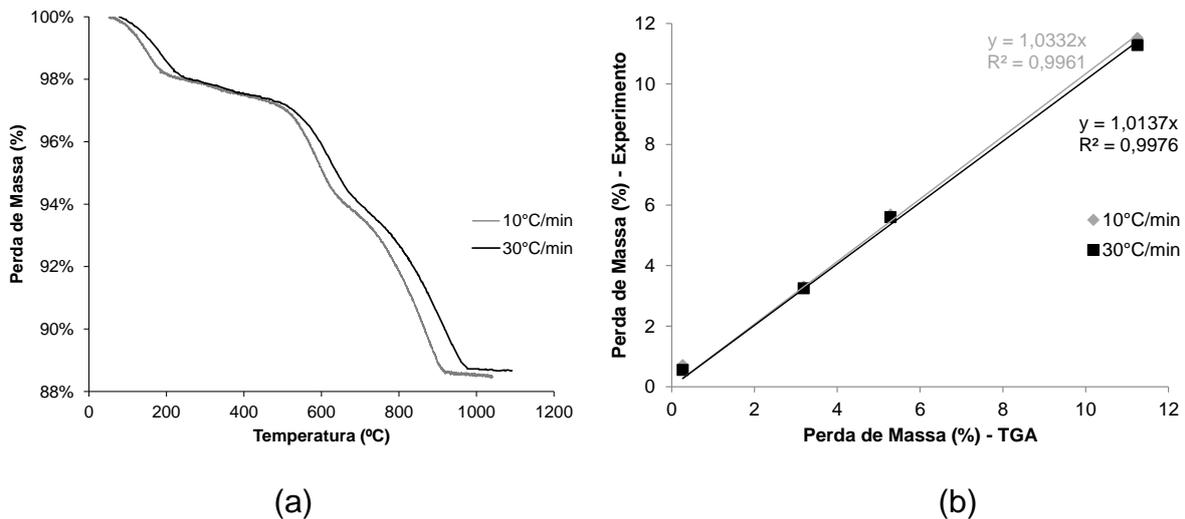


Figura 5 – Influência da taxa de aquecimento na perda de massa de corpos-de-prova de espessura de 6 mm (20g).

Os resultados apresentados pela Figura 6a apontam que a perda de massa ocorre mais rapidamente nas placas cerâmicas com espessura menor, pelo fato que nestas não existem um gradiente de temperatura significativo no seu interior, acelerando as reações químicas de desidratação, desidroxilação dos argilominerais e a decomposição da calcita. A perda de água adsorvida para a espessura de 3 mm termina em 145°C (0,79%) enquanto para a espessura de 6 mm termina em 180°C (1,71%). A decomposição da calcita termina em 870°C (5,76%) para a espessura de 3 mm e em 915°C (5,68%) para a espessura de 6 mm, evidenciando a existência de um gradiente de temperatura e demonstrando a necessidade de um maior tempo para realizar todas as reações químicas. Apesar deste atraso, as perdas de massa apresentadas pelas placas cerâmicas de maior espessura (6 mm) correlacionaram-se melhor com a análise de DSC/TGA, o que pode ser uma informação importante, não necessitando de uma amostra pequena para determinar a perda de massa de amostras de massas cerâmicas.

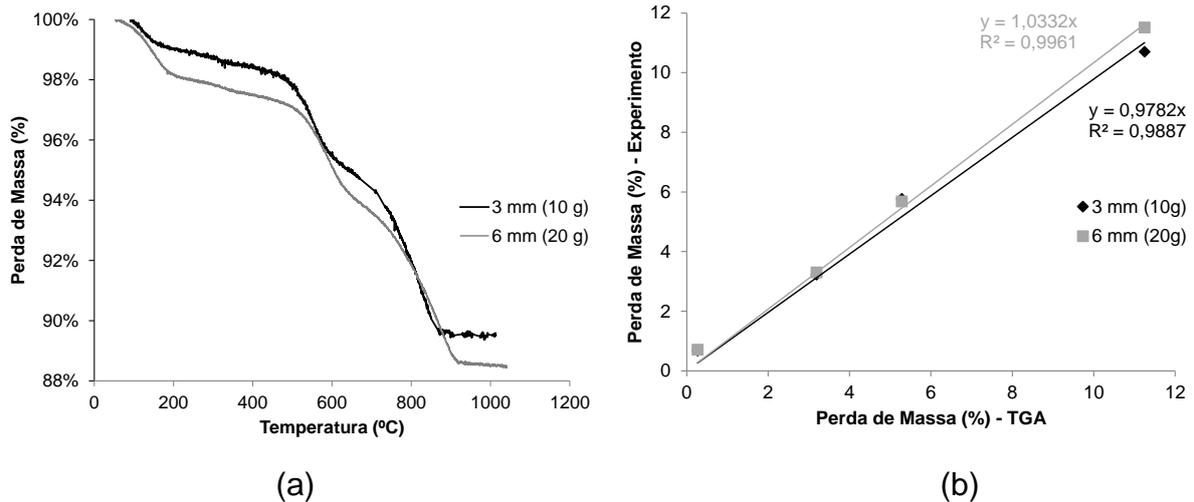


Figura 6 – Influência da espessura dos corpos-de-prova na perda de massa.

CONCLUSÃO

Os resultados para a perda de massa das placas cerâmicas apontam que os experimentos realizados no laboratório representam bem os resultados obtidos pela análise de DSC/TGA.

A pressão de compactação demonstrou ser uma variável pouco influente na perda de massa para as placas cerâmicas com espessuras de 3 mm (10g), mas tornou-se significativa para as placas cerâmicas com espessuras de 6 mm (20g).

As perdas de massa apresentadas pelas placas cerâmicas que passaram por um tratamento térmico antes do monitoramento da sua perda de massa não tiveram uma influência significativa, já que os corpos-de-prova não continham mais a água adsorvida. Este tratamento não alterou as propriedades e estrutura da amostra, não contribuindo para uma alteração na perda de massa das demais reações químicas.

A taxa de aquecimento não demonstrou alterações na perda de massa final dos corpos-de-prova, mas apenas interferiu no gradiente de temperatura no interior da placa cerâmica retardando o início das reações químicas.

Da mesma forma que a taxa de aquecimento, a espessura dos corpos-de-prova produziram um atraso na desgaseificação das placas cerâmicas, pela ocorrência de um gradiente de temperatura, necessitando de um maior tempo para completar as reações químicas.

REFERÊNCIAS

- [1] VIEIRA, L. E. Avaliação do comportamento térmico de uma placa cerâmica ao longo do processo de monoqueima em forno a rolos.2002, 88p . Dissertação (mestrado em ciência e engenharia dos materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina,UFSC/SC, Santa Catarina.
- [2] DE NONI JR, A. Modelagem matemática aplicada ao controle dimensional de placas cerâmicas de monoqueima processadas por via úmida. 2005, 92p. Dissertação (mestrado em ciência e engenharia dos materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC/SC, Santa Catarina.
- [3] CARGNIN, M; DE SOUZA, S. M. A. G. U.; DE SOUZA, A. A. U.; DE NONI JR, A. Determinação de parâmetros cinéticos da sinterização de revestimentos cerâmicos de monoqueima do tipo BIIa. Cerâmica, v.57, n.344, p.461-466, 2011.
- [4] CALLISTER JR, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- [5] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R. Introduction to ceramics. Cambridge: John Wiley & Sons, 1975.
- [6] FERRER, C.; LLORENS, D.; MALLOL, G.; MONFORT, E.; MORENO, A. Optimización de las condiciones de funcionamiento en hornos monoestrato. III Medida de gradientes transversales de temperatura. Técnica Cerámica. n.227, p.653-662, 1994.
- [7] ENRIQUE, J.E.; CANTAVELLA, V.; MONFORT, E.; MALLOL, G. Estimación del perfil interno de temperatura en baldosas cerâmicas durante la cocción. Recopilatorio Qualicer 1990-2006. Castellón. v. 1, p. 767-771. 1996. CD-ROM.