

Comportamento térmico de uma massa cerâmica de tijolos determinada por meio de análises dilatométricas

Herbet Alves de Oliveira ^{1*} ; Fernanda Martins Cavalcante de Melo ¹ ; Cochiran Pereira dos Santos ² ; Thiago Augusto Remacre Munareto Lima ¹ 

¹ Instituto Federal de Sergipe, IFS, Rua João Café Filho 260, Bairro Cidade Nova, Estância, SE, 49260-000

² Universidade Federal de Sergipe, UFS, Avenida Marechal Rondon s/n, Jardim Rosa Elze, São Cristóvão, SE, 49100-0003

e-mail: herbet.oliveira@ifs.edu.br*

Resumo:

Para definir a curva de queima de tijolos cerâmicos, normalmente em laboratório realizam-se testes produzindo corpos de prova que são queimados em duas ou três temperaturas, e a partir dos resultados de absorção de água, de resistência mecânica e retração, tem-se uma ideia da temperatura ideal de queima. O ensaio de dilatométrica pode ajudar não só a definir a faixa de temperatura em que a massa sinteriza, como pode-se definir um patamar de queima de modo a encontrar o tempo necessário para estabilização das dimensões. Nesse trabalho, foi submetida uma massa de tijolo ao ensaio de dilatométrica e, posteriormente, ao patamar até estabilização das dimensões a 900 e 1000 °C. Observou-se que a 900 °C o tempo necessário para estabilização foi de 120 min, enquanto a 1000 °C foram necessários 180 min, ou seja, um acréscimo de 50%. Sendo assim, quanto maior a temperatura, maior a retração e, conseqüentemente, maior o tempo para estabilização das dimensões, inferindo um gasto energético que pode ser evitado ao se conhecer o comportamento térmico da matéria-prima antecipadamente.

Palavras-chave: Dilatometria; massa cerâmica; tijolos cerâmicos.

1. INTRODUÇÃO:

A curva de queima de um produto cerâmico, principalmente de um tijolo, deve ser ajustada de modo que a taxa de queima garanta a integridade do produto após queima. Grandes variações no ciclo térmico implicam em ruptura ou trinca do produto. O problema torna-se cada vez mais crítico à medida que se aumentam as dimensões da peça e o ciclo desejado seja cada vez mais curto [1]. Uma das ferramentas mais importantes para se definir uma curva de queima é a dilatométrica da massa a verde. Ela pode indicar as reações que estão ocorrendo em cada faixa de temperatura, principalmente a expansão e retração, favorecendo os ajustes necessários na queima para se evitar ruptura [1-3]

O processo de queima de materiais cerâmicos em fornos, contínuos ou não, deve seguir uma curva de queima pré-estabelecida. A curva de queima relaciona a temperatura da peça com o tempo de processamento (ou comprimento do forno para o tipo túnel), indicando a taxa na qual a peça deverá ser aquecida ou resfriada e a temperatura de operação em cada instante. As curvas de queima normalmente são subdivididas em três estágios: pré-aquecimento, queima e resfriamento.

Na fase de pré-aquecimento, os tijolos cerâmicos sofrem expansão devido à ativação térmica das partículas, sobretudo devido à presença do quartzo, que sofre transformação da fase alfa para beta (α para β) em aproximadamente 573 °C, o que contribui para degaseificação da matéria orgânica e eliminação da água higroscópica. Em seguida, na zona de queima é fundamental manter um patamar na temperatura mais alta para se obter o tijolo cerâmico com resistência mecânica e absorção de água desejadas [1,3]. A calcita, que aparece na maioria das argilas, é um mineral que necessita de um cuidado especial em sua utilização devido à sua elevada perda ao fogo. Quando presente em proporção menor que 3%, esse mineral pode atuar como fundente para elevadas temperaturas. No entanto, em proporções superiores, pode provocar aumento na porosidade final do corpo cerâmico [2,3]. De tal forma, o resfriamento deve ser lento o suficiente para evitar rupturas, devido sobretudo à transformação do quartzo beta para alfa (β para α) [4]. Pesquisadores têm investigado a otimização das curvas de queima em formulações cerâmicas com a finalidade de reduzir a temperatura de queima e melhorar suas propriedades [4-5]. Alguns autores têm pesquisado sobre a importância da análise dilatométrica na queima cerâmica. Segundo Pinheiro [6], a análise dilatométrica ajuda a prever as expansões e retrações nas diversas fases da queima, auxiliando na definição de suas zonas críticas.

Nesse trabalho, além de se conhecer o comportamento de retração e expansão, é mostrado o tempo necessário para se chegar às dimensões finais de uma massa de tijolo cerâmico nas temperaturas de 900 e 1000 °C, corroborando na elaboração de curvas de queima mais rápidas e energeticamente mais eficientes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS:

Preparação das amostras: Foram coletados 10 kg de uma massa cerâmica de tijolo de uma indústria cerâmica da cidade de Lagarto (SE), Brasil. A composição argilosa foi seca em estufa a (105 ± 5) °C por 48 h. Posteriormente, foram pesados cerca de 2 kg da mistura que foi submetida à moagem a seco em moinho de bolas de capacidade 5 L utilizando bolas de alumina nas dimensões 5 cm (60%) e 2,5 cm (40%), sendo que as bolas ocuparam 50% do volume do moinho. O tempo de moagem utilizado foi de 30 min e a razão de bolas/massa cerâmica foi de 1,5. Em seguida, a mistura foi passada na peneira nº 40 (0,42 mm) para realização do ensaio de plasticidade e na peneira nº 200 (0,074 mm) para os ensaios de análise química por fluorescência de raios X, DRX e análise dilatométrica.

Índice de plasticidade: Os limites de liquidez e de plasticidade foram obtidos de acordo com a norma ASTM D4318 [7] e NBR 6459 [8]. O índice de plasticidade é o resultado da diferença aritmética entre os limites de liquidez e plasticidade, o qual pode ser expresso pela equação (1), em que IP é o índice de plasticidade, LL é o limite de liquidez e LP é o limite de plasticidade.

$$IP = LL - LP \quad (1)$$

O índice de plasticidade da massa analisada pelo método de Casagrande pode apresentar os seguintes intervalos: quando as argilas apresentam $1 < IP \leq 7$ são consideradas fracamente plásticas; quando apresentam $7 < IP \leq 15$ são consideradas medianamente plásticas e as argilas com $IP > 15$ são fortemente plásticas [9,10]. Assim sendo, as argilas objetos deste trabalho, são classificadas como altamente plásticas (com $IP = 16$) o que é um bom resultado para a indústria cerâmica, que recomenda índices de plasticidade no valor mínimo de 15, apresentando viabilidade de aplicação [11].

Análise química: As composições químicas das matérias-primas foram determinadas por espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDFRX), em um equipamento da marca Bruker modelo S4 Pioneer, no qual se estimaram os percentuais dos óxidos constituintes pelo método semiquantitativo. Para essas medidas, as amostras com massa de 10,0 g eram prensadas em forma de discos com 40,0 mm de diâmetro e 4,0 mm de espessura. Durante as medidas, as amostras eram mantidas em vácuo de 10^{-6} bar e uma mistura P-10 (90% argônio e 10% metano) foi utilizada no contador proporcional [3].

Difratometria de raios X (DRX): Foi usado um difratômetro de raios X Shimadzu 6000, com radiação $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) em modo de varredura contínua, em intervalo angular de 5 a 70° (2θ), com velocidade de varredura 2°/min. A identificação das estruturas cristalinas foi determinada de acordo com os padrões obtidos no banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e analisados pelo software Match, versão Demo

Análise dilatométrica: Foram realizadas para verificar as alterações dimensionais de expansão e retração térmica e o processo de densificação de amostras compactadas em um molde cilíndrico de 12 × 6 mm de dimensão. Foi utilizado um dilatômetro da marca Netzsch DIL 402PC com fluxo de ar sintético e vazão de 130 ml/min da temperatura ambiente até 900 e 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min [3].

Medida da densidade: O processo de evolução da densificação foi determinado a partir dos valores de retração linear obtida nos ensaios de dilatometria, de acordo com a equação (2), em que ρ_0 é a densidade inicial dos corpos de prova, determinada tomando-se as medidas de comprimento, diâmetro e massa. L_0 é o comprimento inicial dos corpos de prova e ΔL é a variação dimensional em função da temperatura [12].

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left(1 - \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} \quad (2)$$

3. RESULTADOS:

A Tab.1 mostra os resultados da análise química da massa investigada. A massa é constituída majoritariamente por SiO_2 e Al_2O_3 , seguidos dos álcalis K_2O e Na_2O , os quais são elementos associados com estruturas de argilominerais, quartzo e feldspatos, típicos de produtos de cerâmica vermelha [13]. A relação ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) foi de 4,43, mais alta do que os valores clássicos para a caulinita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 1,18) ou para a montmorilonita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 2,36) [14], indicando que quanto maior este coeficiente, maior é a porcentagem de quartzo livre e minerais acessórios presentes nas argilas. Os teores de óxidos alcalinos ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) têm ação fundente, mas se apresentam em baixa porcentagem não influenciando de forma significativa na sinterização, de acordo com outros trabalhos [15,16].

Na Figura 1 é apresentado os resultados de difratometria de raios X da massa. A massa é constituída basicamente pelo argilomineral caulinita, além da calcita, quartzo e feldspatos como acessórios [2].

Tabela 1. Composição química da argila

Óxidos	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	CaO	SO_3	PF	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
(%) massa	76,52	17,25	0,34	0,24	0,52	1,10	0,33	3,70	4,43

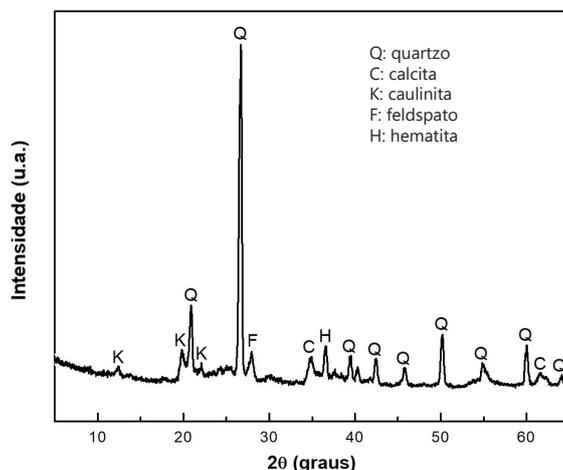


Figura 1. Padrão de difratometria de raios X da massa cerâmica

Na Fig.2a é apresentada a curva dilatométrica de uma massa de tijolo cerâmico. Pode-se observar um comportamento típico de material caulínítico [5]. A massa apresenta uma discreta expansão até 200 °C, devido à eliminação da água higroscópica, seguida de expansão até cerca de 800°C. A dilatação observada se deve fundamentalmente à expansão térmica que os materiais sofrem quando aquecidos, principalmente quando o quartzo passa do estado α para β [17].

Após 840 até 1050 °C inicia-se o processo de sinterização, em que a retração aumenta e, proporcionalmente, a densidade da amostra [3]. De acordo com Formiga [18], neste ponto ocorre liberação da cristobalita, que irá reagir com os óxidos metálicos livres, formando vidro, principalmente os alcalinos, alcalinos-terrosos e ferro, o que pode ser confirmado por outros autores [10;14]. Após atingir a densidade máxima, na temperatura de 1050 °C, ocorreu provavelmente o fenômeno da expansão (ou inchaço) pelo qual uma parte do material fundido retém os gases proveniente da decomposição dos minerais, e a densidade tende a diminuir [19].

Pode-se observar por meio da Fig.2b, que representa a primeira derivada da dilatometria, um pico endotérmico a cerca de 120 °C devido à perda de água adsorvida. Na temperatura próxima de 573 °C, é observada grande expansão devida à transformação alotrópica do quartzo α para β [3;14;17]. Nesta faixa de temperatura é fundamental o cuidado na queima para evitar trincas nas peças, tanto na fase de pré-aquecimento como na fase de resfriamento dos produtos cerâmicos [5]. A aproximadamente 840 °C foi observado o início da sinterização com aumento da densificação, seguida de retração devida à formação de fase vítrea até a temperatura de 1050 °C, quando ocorre fusão das partículas [15;16;20].

Na Fig.3 são apresentadas as isotermas nas temperaturas de 900 e 1000 °C, respectivamente, e mantida essa temperatura até estabilização da retração. A massa queimada a 900 °C apresentou menor retração (0,6%) sendo necessários 20 minutos para estabilização, enquanto a formulação queimada a 1000 °C apresentou retração de 1,6%, sendo necessários aproximadamente 80 minutos para estabilização. A sinterização, propriamente dita, depende das fases formadas, e quanto maior a temperatura, maior a retração, o que influencia diretamente na estabilização das dimensões.

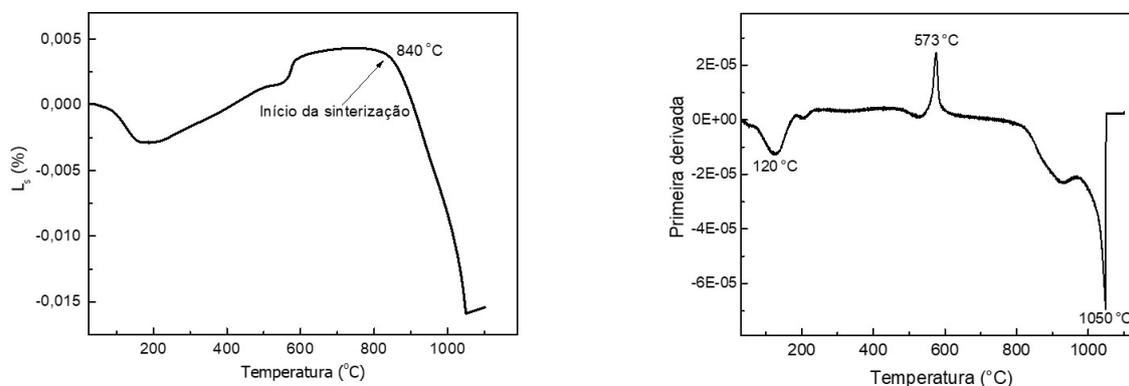


Figura 2. Análise dilatométrica (a); primeira derivada da dilatometria (b)

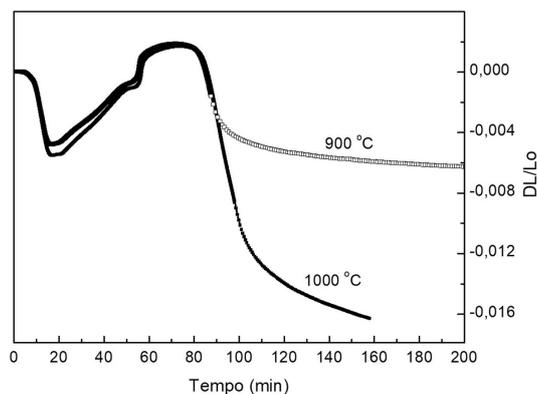


Figura 3. Análise dilatométrica tempo × variação dimensional a 900 e 1000 °C

Na Fig.4 é apresentada a evolução da densificação do material em função da temperatura de sinterização utilizando a fórmula de Raman [12], calculada a partir da relação com a retração linear nas medições de dilatometria (eq. 1: $\rho = \rho_0 / (1 - \Delta L / L_0)^3$), assumindo a contração isotrópica dos corpos. A taxa de aquecimento utilizada foi 10 °C/min, até atingir a temperatura de queima máxima desejada, para em seguida mantê-la até a estabilização da densidade. As massas apresentaram comportamento similar até atingir a temperatura de queima proposta, apresentando aumento da densidade até 200 °C, decorrente da eliminação da água adsorvida, seguida de redução da densidade até 840 °C em função da perda de hidroxilas e expansão volumétrica. A partir de 840 °C ocorreu retração de forma brusca com respectivo aumento da densificação nas duas temperaturas propostas devido ao início da sinterização, à recristalização de novas fases cerâmicas e seguinte formação de fase vítrea até a temperatura de 1050 °C. A partir dessa temperatura, ocorre formação de fase líquida por fusão das partículas [14-16;19].

De acordo com a Fig.5, a massa submetida à tratamento térmico de 900 °C estabilizou depois de aproximadamente 120 min com densidade igual a 2,02 g/cm³, enquanto para a massa submetida à tratamento térmico de 1000 °C a estabilização ocorreu com densidade de 2,08 g/cm³, acréscimo de 3,1% após cerca de 180 min, ou seja, houve um acréscimo de 50% no tempo para estabilizar a massa em relação à temperatura de 900 °C. Fica evidente que se obtêm maiores densidades com temperaturas mais elevadas e que a estabilização ocorre mais lentamente.

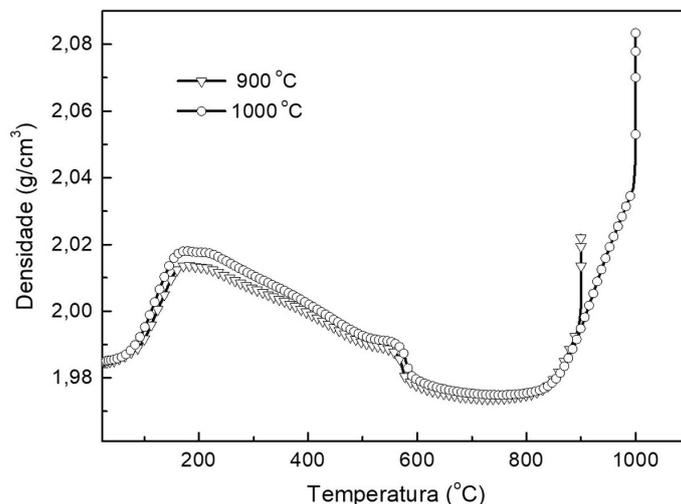


Figura 4. Evolução da densificação do material em função da temperatura.

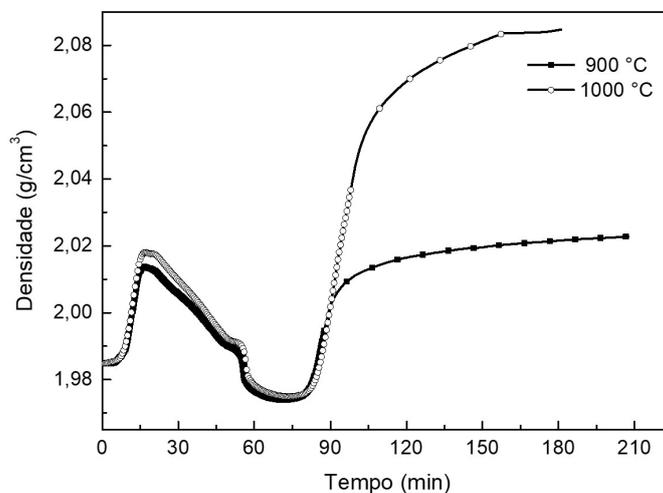


Figura 5. Evolução da densificação do material em função do tempo

4. CONCLUSÕES:

Para a produção de um produto de qualidade é necessário que a massa apresente as dimensões estabilizadas a fim de garantir suas propriedades desejadas. O comportamento térmico da massa cerâmica de tijolos determinada por meio de análises dilatométricas examinadas neste estudo mostra que, a partir dessa análise, pode-se conhecer as reações endo e exotérmicas que ocorrem durante todo o processo de queima, e com isso é possível determinar curvas de queima mais eficientes. A densificação foi mais acentuada a partir de 840 °C, com alterações significativas devido à desidroxilação dos argilominerais, decomposição dos carbonatos e cristalização das fases minerais. Foi observado que na temperatura de 1000 °C a estabilização da massa ocorreu após 180 minutos, ou seja, um tempo 50% maior do que a 900 °C, demandando maior quantidade de energia, o que pode ser evitado ao se conhecer o comportamento térmico da massa cerâmica antecipadamente.

REFERÊNCIAS:

- [1] MELCHIADES F G, QUINTEIRO E, BOSCHI A O, 1996. A curva de gresificação: Parte I. *Cerâmica Industrial* 1, 04/05, 30-31.
- [2] OUAHABI M E, DAOUDI L, FAGEL N, 2014. Mineralogical and geotechnical characterization of clays from northern Morocco for their potential use in the ceramic industry. *Clay Minerals* 49, 35-51, 2014. <https://doi.org/10.1180/claymin.2014.049.1.04>
- [3] DOS SANTOS C P, DOS SANTOS A J, 2021. Estudo do comportamento térmico de materiais argilosos a diferentes taxas de aquecimento. *Termodinâmica: Prática e Sem Mistérios* 1, 1, 129-143. <https://doi.org/10.37885/210504605>
- [4] GOMEZ R S, 2019. Estudo teórico de um forno intermitente a gás natural, para a indústria cerâmica: Modelagem e análise térmica transiente. Paraíba: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Campina Grande. <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/8844>
- [5] ZACCARON A, DE SOUZA NANDI V, BERNARDIN A M, 2021. Fast drying for the manufacturing of clay ceramics using natural clays. *Journal of Building Engineering* 33, 101877.
- [6] PINHEIRO B CA, HOLANDA J N F, 2010. Efeito da temperatura de queima em algumas propriedades mecânicas de cerâmica vermelha. *Cerâmica* 56, 237-243.
- [7] ASTM D4318, 2010. Standard test methods for liquid limit, plastic limit, and plasticity index of soils. ASTM international.
- [8] NBR 6459, 2017. Solo: Determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas.
- [9] MAESTRELLI S C, ROVERI C D, NUNES A G P et al, 2013. Estudo de caracterização de argilas não plásticas da região de Poços de Caldas, MG. *Cerâmica* 59, 350, 242-248.
- [10] ALMEIDA K S D, SOARES R A L, MATOS J M E D, 2020. Characterization of clay deposit in the central region of Piauí for use in the ceramic industry. *Matéria* 25, 4, e-12864, 2020
- [11] BOUSSEN S, SGHADIER D, CHAABANI F, GHAQUIER D, CHAABANI F, 2016. Characteristics and industrial application of the Lower Cretaceous clay deposits (Bouhedma Formation), Southeast Tunisia. Potential use for the manufacturing of ceramic tiles and bricks. *Applied Clay Science* 123, 210-221.
- [12] RAHAMAN M N, 2017. *Ceramic Processing and Sintering*. CRC Press.
- [13] ZAIED F H, ABIDI R, SHIMI N S, SOMARIN A K, 2015. Potenciality of clay raw materials from gram area (Norther Tunisia) in the ceramic industry. *Applied Clay Science* 112-113, 1-9, 2015.
- [14] CHALOUATI Y, BENNOURA, MANNAI F, SRASRA E, 2020. Characterization, thermal behaviour and firing properties of clay materials from Cap Bon Basin, north-east Tunisia, for ceramic applications. *Clay Minerals* 55, 4, 351-365.
- [15] CELIK H, 2010. Technological characterization and industrial application of two Turkish clays for the ceramic industry. *Applied Clay Science* 50, 245-254.
- [16] SANTOS C P, OLIVEIRA H A, OLIVEIRA R M P B et al, 2016. Characterization of calcareous clay used in the production of ceramic tiles in Sergipe State, Brazil. *Cerâmica* 62, 362, 147-156. <https://doi.org/10.1590/0366-69132016623621983>
- [17] DE OLIVEIRA HA, DOS SANTOS C P, 2020. Limestone clays for ceramic industry. In: *Clay Science and Technology*. IntechOpen, p 83-98, <https://doi.org/10.5772/intechopen.92506>
- [18] FORMIGA F L, ARAÚJO P A S D, DUTRA R P S, VARELA M L, NASCIMENTO R M D, PASKOCIMAS C A, 2008. Uso da técnica de dilatométrica no estudo do efeito da adição de resíduo de caulim na massa de porcelanato. *Cerâmica Industrial* 13, 6, 38-42.
- [19] CHRISTOGEROU A, KAVAS T, ANGELOPOULOS G N, 2014. Synergy of boron containing solid wastes and fructose for the production of lightweight aggregates: microstructure and properties. *Waste and Biomass Valorization* 5, 733-741. <https://doi.org/10.1007/s12649-013-9269-0>
- [20] ARAB P B, PEJON O J, 2015. Identification of clay minerals in mixtures subjected to differential thermal and thermogravimetry analyses and methylene blue adsorption tests. *Applied Clay Science* 114, 133-138.