

A Influência da Variação da Moagem dos Carbonatos e Tratamento Térmico no Material, nas Características Físicas do Produto Acabado

**Eduardo L. Bittencourt¹, José Celso B. Júnior²
e Mário D. M. Silvestre³**

¹ CEUSA – Cerâmica Urrussanga S.A.

² Eliane Revestimentos Cerâmicos

³ Industrial Conventos - ICON

Resumo: Este trabalho é a segunda etapa de um estudo de formulações e de processo de produção de revestimentos cerâmicos queimados em única queima, também denominada monoporosa. Na primeira etapa foram diagnosticados através de diagrama triaxial e programação linear, uma formulação otimizada segundo critérios específicos. Nesta segunda etapa, aborda-se um estudo a partir da formulação obtida avaliando-se a influência da variação da distribuição do tamanho de partícula dos carbonatos e do tratamento térmico no material. Com isto pode-se identificar, quais foram os parâmetros que mais influenciaram nas características físicas do produto acabado.

Palavras-chaves: *moagem, carbonatos, revestimento cerâmico*

Introdução

O calcário é matéria-prima fundamental na produção de revestimento poroso por monoqueima. Seu percentual na composição da massa, bem como sua granulometria, influenciam diretamente nas características do produto acabado.

O ciclo de queima também tem participação fundamental, pois dependendo de sua duração e temperatura, influenciará diretamente nas propriedades do produto acabado, tanto em aspectos técnicos, quanto nos aspectos estéticos.

Parâmetros como densidade aparente pós-queima, absorção de água e resistência mecânica são sensivelmente influenciados por essas duas variáveis.

Materiais Utilizados

As matérias-primas selecionadas para o trabalho foram: uma argila ilítico caulínica de média plasticidade (Argila 1), uma argila de baixa plasticidade (Argila 2), uma argila de média plasticidade (Argila 3), um talco, um calcário calcítico, um filito, e um anortosito.

As Tabelas 1 e 2 apresentam respectivamente, as análises físicas e químicas das matérias-primas individuais.

Procedimento Experimental

A formulação utilizada foi uma formulação otimizada através da programação linear em um trabalho anterior, denominada formulação “D”, e seu percentual mássico das matérias-primas está representado na Tabela 3.

As características físicas e a análise química da formulação “D” otimizada estão representadas nas Tabelas 4 e 5.

Elaborou-se 3 moagens com ciclos de 50 min da formulação otimizada, sem o calcário. O calcário foi moído separadamente com ciclos de moagens de 60, 105 e 225 min, obtendo respectivamente tamanhos médios de partículas de 9,07, 6,56 e 4,95 μm . As moagens dos calcários foram submetidas a ensaios de distribuições granulométricas a laser e os resultados obtidos estão representados na Fig. 1.

Nas três formulações foram adicionados os calcários moídos separadamente, com o mesmo percentual em massa, variando apenas sua distribuição granulométrica. Estes foram submetidos a três tratamentos térmicos, com ciclos de 35, 39 e 50 min e temperaturas máxima de queima de 1105, 1150 e 1145 °C, sendo representadas respectivamente por curvas de queima 01, 02 e 03, conforme a Fig. 2.

Tabela 1. Análises Físicas das Matérias Primas.

Ensaio Físicos*	Argila 1	Argila 2	Argila 3	Talco	Filito	Anort.
Umidade In Natura (%)	30,0	22,0	21,0	32,0	8,0	11,0
Resíduo In Natura 44 µm (%)	14,0	25,0	30,0	53,0	68,0	72,0
Expansão a cru (%)	0,5	0,5	0,2	0,4	1,0	0,4
M.R.F. a cru (kgf/cm ²)	10,1	6,3	12,8	12,6	5,8	5,6
Retração de secagem (%)	0,0	0,01	0,01	0,2	-0,1	0,1
M.R.F. a seco (kgf/cm ²)	24,1	11,6	22,9	28,1	4,1	8,5
Retração de queima (%)	4,3	-0,9	0,7	2,3	3,9	0,8
M.R.F. queima (kgf/cm ²)	102	29,0	110	29,7	301	30
Absorção d'água (%)	18,2	18,9	18,6	18,0	12,0	18,5

* Parâmetros para a análise: umidade para compactação = 6,5%; pressão de compactação = 250 kgf/cm²; temperatura de secagem = 110 + 5 °C; temperatura máxima de queima = 1140 °C; ciclo de queima = 40 min.

Tabela 2. Análises Químicas das Matérias Primas (% mássico).

Óxidos	Argila 1	Argila 2	Argila 3	Talco	Filito	Anort.	Calcário
SiO ₂	54,96	82,35	76,23	58,94	75,40	51,15	7,13
Al ₂ O ₃	29,15	11,74	14,33	8,09	13,98	32,12	1,15
Fe ₂ O ₃	1,57	0,37	1,70	1,42	1,29	0,87	0,50
TiO ₂	1,58	0,76	0,66	0,29	0,54	0,14	0,05
CaO	0,08	0,06	0,06	3,96	0,07	7,42	46,66
MgO	0,19	0,06	0,51	16,33	1,45	0,16	3,91
K ₂ O	1,68	0,72	1,53	2,11	4,59	0,49	0,24
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,38	0,00
P.F	10,79	3,94	4,98	8,86	2,68	5,27	40,36
Total	100	100	100	100	100	100	100

Tabela 3. % Mássico das Matérias Primas na Formulação "D".

Matéria-prima	Argila 1	Argila 2	Argila 3	Talco	Filito	Anort.	Calcário	Total
Formulação "D"	19,0	26,0	24,9	3,9	11,0	6,3	8,9	100,0

Tabela 4. Análises Físicas da Formulação "D".

Ensaio	F 'D'
Expansão Prensagem (%)	0,7
MRF à Úmido (kg/cm ²)	5,7
Retração Secagem (%)	0,1
MRF à Seco (kg/cm ²)	13,5
Dens. Aparente à Seco (g/cm ³)	1,877
Retração Queima (%)	0,1
MRF Queimado (kg/cm ²)	74,8
Dens. Aparente Queimado (g/cm ³)	1,680
Absorção d'água (%)	20,3
Perda ao fogo (%)	8,89

Tabela 5. Composição Química da formulação "D" (% mássico).

Óxidos	F 'D'
SiO ₂	65,29
Al ₂ O ₃	16,14
Fe ₂ O ₃	1,12
TiO ₂	0,75
CaO	4,82
MgO	1,33
K ₂ O	1,53
Na ₂ O	0,15
P.F	8,88
Total	100,0

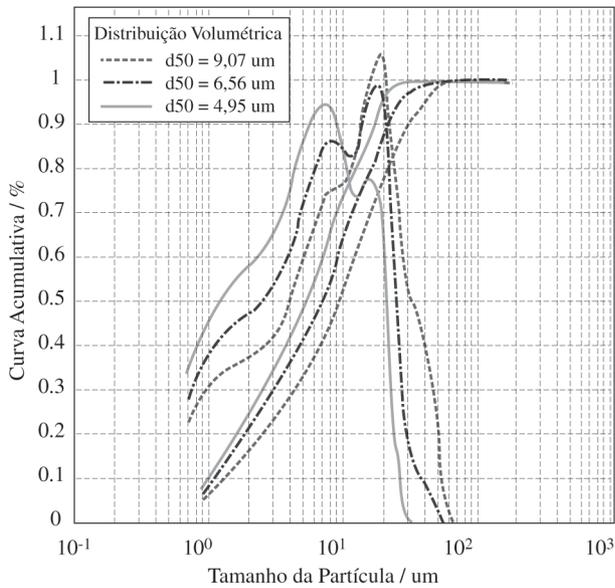


Figura 1. Distribuição Granulométrica dos Calcários.

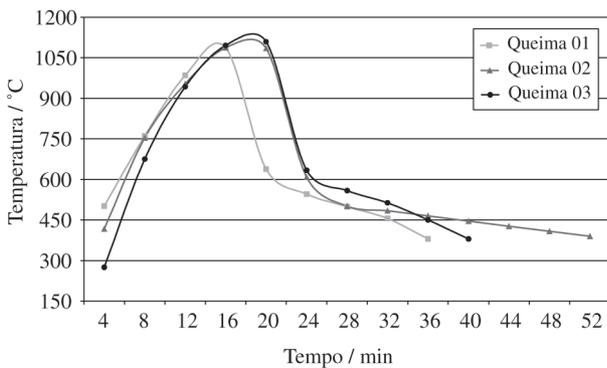


Figura 2. Curvas de Queima.

Resultados

Os resultados apresentados nas amostras antes da queima, demonstraram que a formulação com o calcário de diâmetro médio de 6,56 μm comportou-se melhor. Esses valores já estão melhores que o da formulação padrão que apresentou, por exemplo, módulo de resistência à flexão a cru e a seco de 5,7 e 13,5 respectivamente.

O resultado do pós-queima favoreceu, em sua grande maioria, também a formulação com 6,56 μm de diâmetro médio.

A perda ao fogo, Tabela 7, demonstrou que à medida que se aumenta o ciclo e diminui a distribuição granulométrica dos carbonatos, aumenta a sua desgaseificação. Sendo que seus valores apresentaram pequenas diferenças entre um mínimo de 8,76 a 9,02% e a formulação padrão um valor de 8,89%.

Tabela 6. Análises Físicas.

Ensaio*	Tamanho Médio da Partícula (μm)		
	9,07	6,56	4,95
Resíduo do Calcário (25 μm)	13,72	4,25	0,49
Expansão Prensagem (%)	0,48	0,28	0,54
MRF à Úmido (kgf/cm^2)	4,1	7,5	4,5
Retração Secagem (%)	0,25	0,16	0,27
Dens. Aparente à Úmido (g/cm^3)	1,875	1,944	1,897
MRF à Seco (kgf/cm^2)	10,2	17,3	13,2
Dens. Ap. à Seco (g/cm^3)	1,796	1,830	1,819

* As características de processamento das amostras foram idênticas às mencionadas na caracterização das matérias primas.

Tabela 7. Perda ao fogo (% massa).

Curva de Queima		Tamanho Médio da Partícula (μm)		
Ciclo (min)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	9,07	6,56	4,95
35	1105	8,76	8,83	8,85
39	1150	8,81	8,87	8,91
50	1145	8,81	8,93	9,02

A densidade aparente apresentou-se melhor no ciclo mais longo, com exceção do ciclo de 39 min e diâmetro médio de 6,56 μm que apresentou um dos melhores resultados, superando também a formulação padrão com uma densidade aparente de 1,680 g/cm^3 . Estes valores estão demonstrados na Tabela 8.

O módulo de resistência a flexão demonstrou que é influenciado diretamente pela temperatura máxima de queima, e a formulação com diâmetro médio de 6,56 μm apresentou-se melhor novamente, conforme é visto na Tabela 9.

Na absorção d'água, Tabela 10, notou-se que o melhor resultado tende ao menor diâmetro médio de partícula. Porém, a formulação com diâmetro médio de 6,56 μm e maior temperatura de queima comportou-se melhor novamente.

A retração de queima da formulação "D" padrão foi de 0,1%, e nestas formulações a média esteve aproximadamente em 0,5%. O menor ciclo apresentou as menores retrações, conforme Tabela 11.

Foi realizado um ensaio de expansão por umidade (EPU) a fim de comprovar a eficiência das massas produzidas. Sabendo que a norma exige um valor máximo de 0,6% da expansão por umidade notou-se que todas as formulações estavam dentro dos parâmetros da norma. A formulação padrão apresentou uma EPU de 0,09% queimada no ciclo de 40 min a uma temperatura máxima de 1140 $^{\circ}\text{C}$. Os melhores resultados estão no calcário de menor diâmetro médio e também no ciclo de 39 min que apresentou a

Tabela 8. Densidade Aparente (g/cm³).

Curva de Queima		Tamanho Médio da Partícula (μm)		
Ciclo (min)	Temp. (°C)	9,07	6,56	4,95
35	1105	1,689	1,708	1,690
39	1150	1,712	1,670	1,720
50	1145	1,682	1,670	1,680

Tabela 9. Módulo de Resistência a Flexão (kgf/cm²).

Curva de Queima		Tamanho Médio da Partícula (μm)		
Ciclo (min)	Temp. (°C)	9,07	6,56	4,95
35	1105	57,4	65,0	69,4
39	1150	71,3	81,4	76,1
50	1145	64,8	74,6	74,1

Tabela 10. Absorção d'água (%).

Curva de Queima		Tamanho Médio da Partícula (μm)		
Ciclo (min)	Temp. (°C)	9,07	6,56	4,95
35	1105	21,06	20,50	19,24
39	1150	21,02	19,23	19,66
50	1145	19,98	19,69	19,60

Tabela 11. Retração de Queima (%).

Curva de Queima		Tamanho Médio da Partícula (μm)		
Ciclo (min)	Temp. (°C)	9,07	6,56	4,95
35	1105	0,36	0,24	0,32
39	1150	0,68	0,49	0,56
50	1145	0,52	0,48	0,48

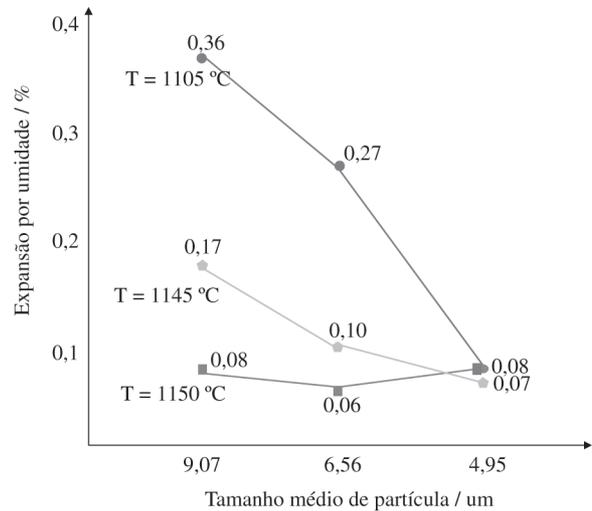
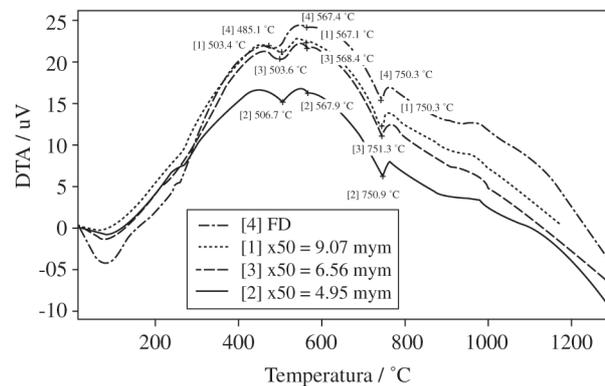
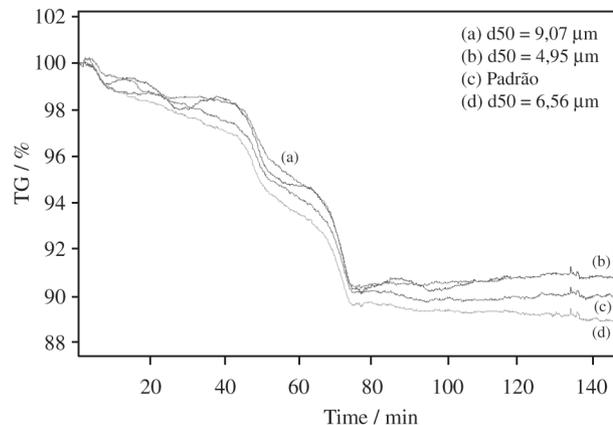
Tabela 12. Expansão por Umidade (%).

Curva de Queima		Tamanho Médio da Partícula (μm)		
Ciclo (min)	Temp. (°C)	9,07	6,56	4,95
35	1105	0,36	0,27	0,08
39	1150	0,08	0,06	0,08
50	1145	0,17	0,10	0,07

maior temperatura de queima. A Tabela 12 mostra os resultados da EPU e a Fig. 3 o seu comportamento.

Foi realizado ainda um ensaio de análise térmica simultânea (ATD e ATG) da formulação padrão e das formulações obtidas com a variação da distribuição granulométrica dos carbonatos. Estes ensaios estão representados nas Figs. 4 e 5 respectivamente.

Os valores obtidos na análise térmica diferencial (ATD)

**Figura 3.** Comportamento da Expansão por umidade.**Figura 4.** Análises Térmicas Diferenciais.**Figura 5.** Análises Termogravimétricas.

demonstram os principais picos solicitados em um produto monoporoso com seus valores não divergindo entre as curvas. Neste caso a influência da distribuição granulométrica não apresentou mudanças significativas.

A análise termogravimétrica (ATG) demonstrou que a formulação com 6,56 µm apresentou uma perda de massa maior, como vemos no gráfico acima, pois apresenta uma maior distância entre o início e o fim de sua curva.

Discussão dos Resultados

Considerando todos os resultados obtidos, o fato da formulação com tamanho médio de partícula de 6,56 µm ter apresentado um resultado superior as outras formulações, demonstra que a distribuição granulométrica desta curva, unida a massa, obteve um melhor rearranjo das partículas na compactação e nas reações da queima.

Outro fator significativo na qualidade do produto acabado está na reação que ocorre com o carbonato de cálcio (CaCO_3) na decomposição em óxido de cálcio (CaO) e gás carbônico (CO_2). Um excesso de CaO livre ou um tratamento térmico ineficiente dificultam a reação do mesmo com a massa, facilitando assim sua hidratação e comprometendo a estabilidade da estrutura. Neste caso curvas de queima com ciclos mais longos e com temperaturas máximas de queima superiores favorecem a um produto de maior qualidade.

Conclusão

Visualizou-se neste trabalho que a curva de queima e a distribuição granulométrica dos carbonatos influenciam diretamente nas características físicas do produto acabado.

Notou-se em geral que a temperatura máxima de queima tem uma grande importância no controle da curva de queima, pois os melhores resultados apresentados situa-

vam-se na curva de queima de 39 min.

Na distribuição granulométrica dos carbonatos notamos que a fração com percentual médio de tamanho de partícula 6,56 µm comportou-se melhor.

O ideal para uma empresa que quer melhorar ainda mais a qualidade do produto acabado, é exigir do fornecedor o calcário com uma menor distribuição granulométrica e procurar manter a sua curva de queima constante no pré-aquecimento e na temperatura máxima de queima.

Agradecimentos

Agradecemos a UNESCO, ao CTC, a Cerâmica Portinari, e seus colaboradores sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. Anais do 39º congresso brasileiro de cerâmica (vol. I e II). 10 a 13 de junho de 1995. Águas de Lindóia – SP.
3. Norton, F.H. Introdução a tecnologia em cerâmica. Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo – SP.
4. Van Vlack. L.H. Propriedades do materiais cerâmicos. Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo – SP.
5. Barba, A.; Feliu, C. (et al.); Materias primas para la fabricacion de soportes de baldosas cerámicas. Castellón, Instituto de tecnologia cerámica – AICE, Graficas Castañ. 1997.
6. Dalla tecnologia alle macchine ai forni per la piastrella Sacmi.; Grafiche Mon-Forli. Edizione 1986.
7. Expansão por umidade. O fenômeno. Revista cerâmica industrial. Número 2. Julho/Agosto de 1996.