

EFEITO DA TEMPERATURA DE QUEIMA SOBRE AS PROPRIEDADES DE MATERIAIS CERÂMICOS

W. P. Gonçalves^{1,a}, V. J. Silva¹, L. K. S. Lima¹, G. A. Neves¹, H. L. Lira¹,
L. N. L. Santana^{1,b}

¹Unidade Acadêmica de Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de
Campina Grande, Av. Aprígio Veloso 882, Campina Grande, PB, Brasil

^awherllyson@yahoo.com.br, ^blisiane@dema.ufcg.edu.br

Resumo: Durante o processo de queima, os materiais cerâmicos exibem mudanças significativas em suas propriedades. O objetivo deste trabalho é analisar a influência do tratamento térmico sobre as propriedades físico mecânicas de corpos de prova obtidos a partir de argilas. As amostras foram beneficiadas e caracterizadas através de: análise química, mineralógica e granulométrica, posteriormente foram conformados corpos de prova, utilizando o processo de prensagem uniaxial, estes foram secos (110°C) e sinterizados a 1100, 1200 e 1300°C, com taxa de aquecimento 5°C/min e tempo de permanência de 60min. Foram avaliadas as seguintes propriedades: absorção de água, retração linear e resistência à flexão. Observou-se que a amostra AVI apresentou maior valor de módulo de ruptura à flexão em três pontos em torno de 44MPa e a amostra ACI apresentou menor valor em torno de 32MPa, para tratamento térmico a 1300°C.

Palavras chave: Tratamentos térmicos, transformações de fases, propriedades mecânicas.

INTRODUÇÃO

Argilas são utilizadas em uma vasta gama de aplicações na cerâmica branca, refratária e de produtos estruturais, tais como blocos e telhas, a mistura dos diferentes tipos de argilas proporciona as propriedades desejadas

(MCCONVILLE e LEE, 2005), tanto no processamento como após a queima, alcançando as propriedades requeridas para o produto final.

Esmectitas são materiais naturais resultantes da mistura de diferentes minerais, incluindo argilominerais cujas partículas têm um diâmetro esférico equivalente inferior a $2\mu\text{m}$ (DELAVERNHE et al., 2015). As esmectitas contêm argilominerais que podem ocorrer em qualquer forma, pura ou mista, e em várias proporções com outros minerais não argilosos, matéria orgânica e outras impurezas. Os principais argilominerais que podem aparecer na forma mista são feldspato, mica, calcita e hematita (SILVA et al., 2014; CAGLAR et al., 2016).

A estrutura cristalina das esmectitas é caracterizada por folhas de silicato octaédricos (O) entre duas camadas tetraédricas (T) resultando em uma estrutura na forma TOT (BANKOVIC et al., 2013; JONG et al., 2014; RATHNAYAKE et al., 2015).

Caulinita é um silicato de alumínio hidratado, com a fórmula estrutural $[\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$, dando uma composição química teórica de 46,3% de SiO_2 , 39,8% de Al_2O_3 e 13,9% de H_2O , é um filossilicato dioctaédrico do tipo 1:1 formado pela superposição de tetraedros de silício e folhas de alumínio octaédricos (BACCOUR et al., 2014).

Durante a queima os argilominerais sofrem modificações estruturais (desidratação, desidroxilação, decomposição e formação de novas fases, vitrificação) transformando profundamente o material argiloso original. Este processo ocorre através de alta temperatura, onde as transformações minerais de baixa pressão são influenciadas, principalmente, pela composição química e mineralógica da argila original, a sua distribuição granulométrica, a temperatura máxima de aquecimento, a taxa de aquecimento, tempo de queima e a atmosfera oxidativa do forno (TRINDADE, 2009). A grande diversidade de novas fases formadas ocorre devido às condições de queima, a composição química, particularmente substituições tetraédricas e octaédricas e também pela natureza dos minerais associados (KHALFAOUI, 2009).

O tratamento térmico de esmectitas sob altas temperaturas pode conduzir a um completo colapso das camadas, ou mesmo a deformação da estrutura cristalina das camadas da esmectita (ZHU et al., 2015). Durante o processo de queima de filossilicatos ocorrem uma série de transformações

ocasionando o surgimento de novas fases, como a mulita e cordierita, que promovem excelentes propriedades finais aos produtos cerâmicos que são fabricados a partir argilas (BACCOUR et al., 2009; ZIVICA e PALOU, 2015; VIANI et al., 2016).

A mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) é a única fase cristalina estável no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ que apresenta grande importância para as cerâmicas tradicionais e avançadas. Isto é principalmente devido às suas propriedades, tais como: estabilidade térmica elevada, baixa expansão térmica, elevada resistência à deformação, estabilidade à corrosão, boa resistência mecânica e tenacidade à fratura (MANDIC et al., 2016; SERRA et al., 2016; SILVA et al., 2016).

O objetivo deste trabalho é analisar a influência do tratamento térmico sobre as propriedades físico mecânicas de corpos de prova obtidos a partir de argilas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento da pesquisa foram utilizadas três argilas bentoníticas, provenientes do município de Cubati do estado da Paraíba. Os materiais foram denominados da seguinte forma: Argila Verde Superior (AVS), Argila Verde Inferior (AVI) e Argila Cinza Inferior (ACI). O processo de beneficiamento das argilas consistiu-se na secagem em estufa a 110°C , moagem em moinho de discos, peneiramento em peneira vibratória ABNT nº 200 e posterior caracterização química, mineralógica e granulométrica. Os corpos de prova foram conformados pelo método de prensagem uniaxial, utilizando uma prensa da marca Servitech, modelo CT-335, molde retangular de dimensões $50\text{mm} \times 15\text{mm} \times 15\text{mm}$. A força aplicada nos corpos de prova foi de $13,8\text{MPa}$ por 10 segundos e $20,7\text{MPa}$ por 20 segundos. Foram confeccionados 10 corpos de prova para cada formulação de massa cerâmica. Após conformação os corpos de prova foram secos em estufa na temperatura de 110°C por 24h e posteriormente, queimados em forno de laboratório tipo mufla da marca Fortelab, modelo ME-1700, em temperaturas de 1100, 1200 e 1300°C , taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e permaneceu na temperatura máxima durante 60min. Após tratamento térmico foram determinadas as seguintes propriedades: absorção de água, retração linear e resistência mecânica à flexão em três pontos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 01 está apresentada a análise química das argilas.

Tabela 01: Composição química das argilas.

Amostras/ Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	Outros Óxidos	PF
AVS	44,05	19,49	2,72	1,84	9,97	0,40	0,69	0,53	20,31
AVI	43,64	24,00	2,36	0,61	6,46	0,59	0,71	0,36	21,27
ACI	47,67	20,66	2,64	0,36	5,26	1,17	0,73	0,37	21,14

Observou-se que o teor de SiO₂, para as argilas, variou de 43,64 a 47,67%, estando entre os encontrados para as bentonitas brasileiras e americanas (GOMES, 2012). A argila que possui maior relação alumina/sílica é amostra AVI (0,54), sendo a amostra ACI a que teve menor relação (0,43). A argila com maior quantidade de óxido de ferro é a AVS (9,97%), e com menor percentual desse óxido é a amostra ACI (5,26%). A quantidade de óxidos fundentes presentes nas amostras foi maior na amostra AVS. As amostras apresentaram perda de massa de 20,31 a 21,27%, que está relacionada à perda de água adsorvida e das hidroxilas dos argilominerais, bem como, queima de matéria orgânica. A maior perda ao fogo, dentre as argilas estudadas, foi a da amostra AVI (21,27%).

A Figura 01 apresenta o DRX das argilas. Analisando os difratogramas de raios x observar-se que as argilas apresentaram as mesmas fases mineralógicas: esmectita (JCPDS 13-0135), quartzo (JCPDS 46-1045) e caulinita (JCPDS 79-1570).

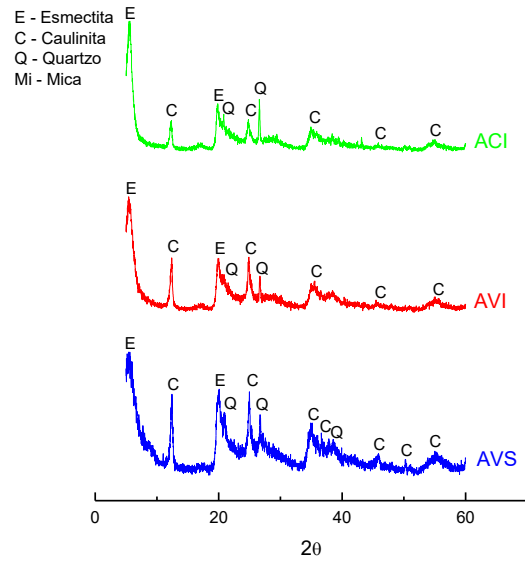


Figura 01: Análise mineralógica das argilas.

Na Figura 02 está apresentada a análise granulométrica das argilas.

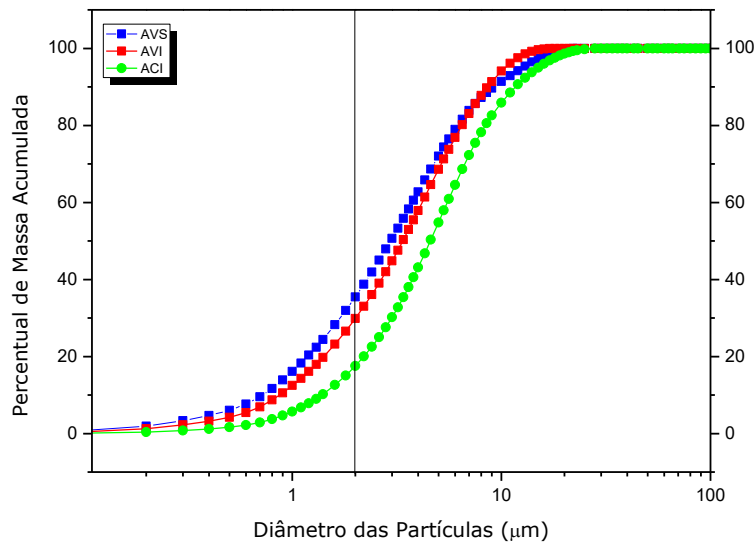


Figura 02: Análise granulométrica das argilas: AVS, AVI e ACI.

Observa-se que as amostras AVS, AVI e ACI apresentam percentual de partículas abaixo de $2,0\mu\text{m}$ em torno de 32, 30 e 17%, respectivamente. A amostra AVS, que apresentou maior percentual de partículas finas ($<2,0\mu\text{m}$), provavelmente apresentará maior energia superficial, favorecendo a cinética das reações e a difusão entre as partículas. As amostras AVS, AVI e ACI apresentaram distribuição média de suas partículas em $4,10$, $4,13$ e $5,71\mu\text{m}$, respectivamente.

A Figura 03 apresenta o DRX das argilas queimadas a 1100, 1200 e 1300°C.

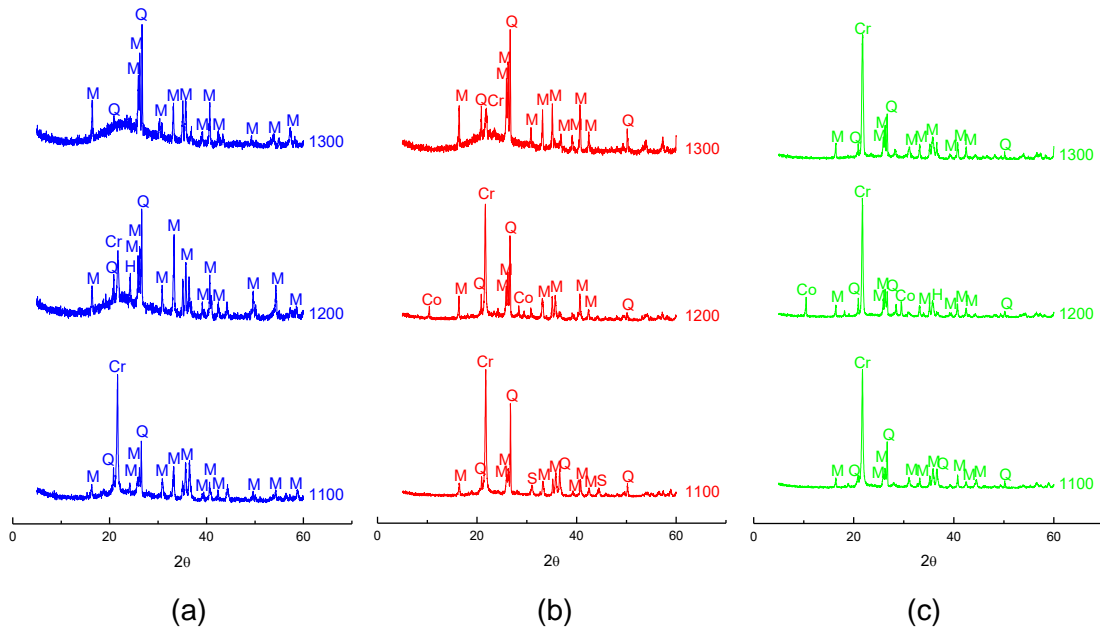


Figura 03: Análise mineralógica das argilas (a) AVS, (b) AVI e (c) ACI queimadas a 1100, 1200 e 1300°C. (M – Mulita; Q – Quartzo; S – Espinélio; Cr – Cristobalita; Co – Cordierita; H – Hematita).

Observa-se que a amostra AVS à 1100°C apresentou como fases: mulita (JCPDS: 79-1276), quartzo (JCPDS: 46-1045) e cristobalita (JCPDS: 76-0940). Com o aumento da temperatura para 1200°C observa-se que há formação de uma banda, entre 15 e 25°, referente à fase amorfa. Para essa temperatura observa-se que os picos de mulita se intensificaram e o pico de cristobalita diminuiu sua intensidade mostrando que houve decomposição dessa fase e formação de fase amorfa. Nota-se também o surgimento de nova fase, a hematita (JCPDS: 87-1164). Na temperatura de 1300°C observa-se que a fase cristobalita foi totalmente decomposta, sendo ainda observado picos de quartzo e fase amorfa. A fase predominante para temperatura de 1300°C foi mulita, com picos bem definidos e com maiores intensidades.

Para a amostra AVI à 1100°C observa-se a formação das fases mulita (JCPDS: 79-1276), quartzo (JCPDS: 46-1045), espinélio (JCPDS: 21-1152) e cristobalita (JCPDS: 76-0940). Com o aumento da temperatura para 1200°C houve formação da fase cordierita (JCPDS: 89-1487), mas ainda destaca-se apredominância da fase mulita. Para 1300°C observa-se que houve formação

de uma banda entre 15 e 25° referente à fase amorfa formada devido ao excesso de óxido de silício presente na amostra.

Para a amostra ACI observa-se a 1100°C a presença de fases como mulita (JCPDS: 79-1276), quartzo (JCPDS: 46-1045) e cristobalita (JCPDS: 76-0940). Para 1200°C observa-se a formação das fases como hematita (JCPDS: 87-1164) e cordierita (JCPDS: 89-1487). Com o aumento da temperatura para 1300°C observa-se que a fase cordierita foi decomposta e uma maior intensidade dos picos de mulita.

Na Figura 04 está apresentado o gráfico da absorção de água das argilas. Observa-se que as amostras AVI e ACI tiveram diminuição da absorção de água com o aumento da temperatura. A amostra AVS teve uma diminuição de absorção de água entre as temperaturas de 1100 para 1200, entretanto na temperatura de 1200 a 1300 observa-se que houve um discreto aumento da absorção de água que provavelmente foi resultante da formação de maior porosidade na amostra proveniente da formação de fase amorfa, corroborando com os resultados apresentados na Figura 03 (a). Para 1300°C observa-se que a amostra com menor absorção de água foi a AVI, esse fenômeno está provavelmente relacionado ao percentual de partículas finas presente nas amostras que melhorou o empacotamento e aumentou o contato entre as partículas, formando uma estrutura mais densificada, resultando na diminuição da absorção de água.

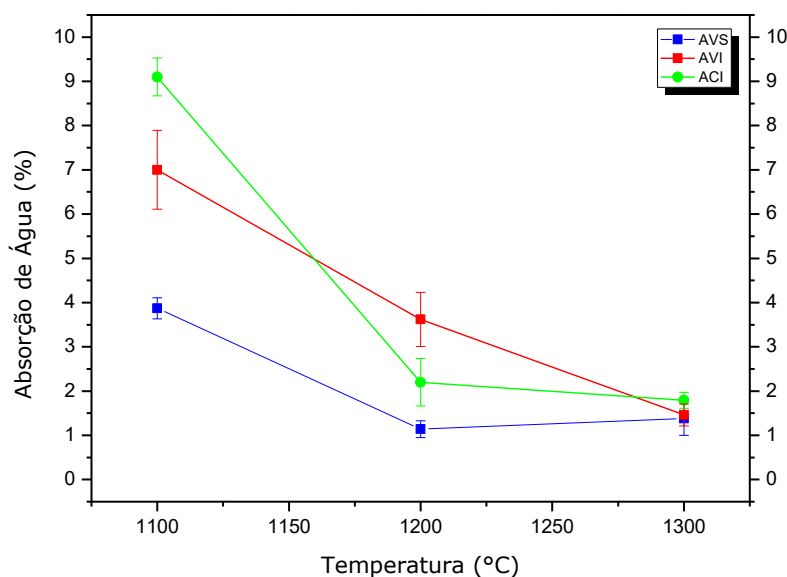


Figura 04: Absorção de água das argilas: AVS, AVI e ACI.

Na Figura 05 está apresentado o gráfico da retração linear das argilas.

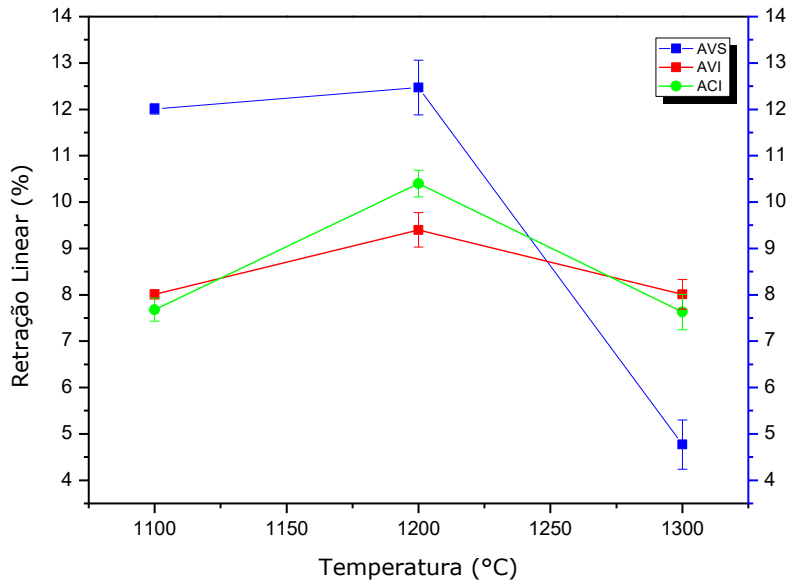


Figura 05: Retração linear das argilas: AVS, AVI e ACI.

Observa-se que a retração linear das amostras aumentou com o acréscimo da temperatura entre 1100 e 1200°C. Para a temperatura de 1300°C houve um decréscimo no percentual de retração linear, sendo a amostra AVS a menor retração linear. Observa-se que para a amostra AVS a 1300°C houve formação de maior percentual de fase líquida devido ao alto percentual de óxidos fundentes presentes na amostra, o que provavelmente foi um fator fundamental para redução da taxa de retração linear para a amostra AVS. A maior retração observada foi apresentada na amostra AVI.

Na Figura 06 está apresentado o gráfico do módulo de ruptura à flexão (MRF) das argilas.

Observa-se que a amostra AVI teve maior módulo de ruptura à flexão na temperatura de 1300°C, provavelmente está ligada à maior formação de fases que dão resistência ao corpo cerâmico, como a mulita. A amostra AVI apresentou maior módulo de ruptura a flexão em três pontos, provavelmente maior teor de óxido de silício e alumínio reagiram formando maiores percentuais de fase mulita.

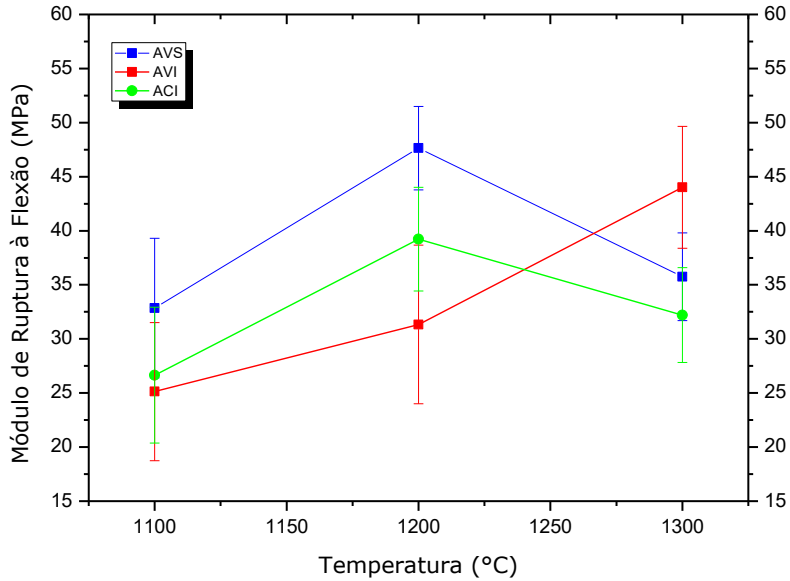


Figura 06: Módulo de ruptura à flexão das argilas: AVS, AVI e ACI.

CONCLUSÃO

A partir dos estudos sobre os efeitos de diferentes tratamentos térmicos de argilas esmectíticas, pode-se concluir que a composição das argilas esmectíticas, a temperatura e a relação Al/Si influenciaram na quantidade de mulita formada. A amostra com maior quantidade de óxido de ferro levou à formação da fase cordierita. A fase majoritária formada para temperatura de 1300°C foi a mulita, corroborando com os dados de propriedades mecânicas como módulo de resistência à flexão em três pontos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro recebido da CAPES-Brasil, processo 2494/2011/PNPD e bolsa de doutorado para Wherllyson P. Gonçalves) e ao CNPq - Brasil (proc 309.646 / 2013-8).

REFERÊNCIAS

BACCOUR, H.; MEDHIOUB, M.; JAMOSSI, F.; MHIRI, T. Influence of firing temperature on the ceramic properties of Triassic clays from Tunisia. J. Mater. Process. Tech., v.209, p.2812–2817, 2009.

BACCOUR, A.; SAHNOUN, R. D.; BOUAZIZ, J. Effects of mechanochemical treatment on the properties of kaolin and phosphate–kaolin materials. *Powder Tech.* v.264, p.477-483, 2014.

BANKOVIC, P.; MILUTINOVIC-NIKOLIC, A.; MOJOVIC, Z.; JOVIC-JOVICIC, N.; PEROVIC, M.; SPASOJEVIC, V. Synthesis and characterization of bentonites rich in beidellite with incorporated Al or Al–Fe oxide pillars. *Micropor. Mesopor. Mat.*, v.165, p.247-256, 2013.

CAGLAR, B.; TOPCU, C.; COLDUR, F.; SARP, G.; CAGLAR, S.; TABAK, A.; SAHIN, E. Structural, thermal, morphological and surface charge properties of dodecyltrimethylammonium-smectite composites. *J. Mol. Struct.*, v.1105, p.70-79, 2016.

DELAVERNHE, L.; STEUDEL, A.; DARBHA, G. K.; SCHAFER, T.; SCHUHMANN, R.; WOLL, C.; GECKEIS, H.; EMMERICH, K. Influence of mineralogical and morphological properties on the cation exchange behavior of dioctahedral smectites. *Colloid. Surface. A*, v.481, p.591–599, 2015.

GOMES, J.; CARTAXO, J. M.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; BRASILEIRO, M. I.; SANTANA, L. N. L. Synthesis of Mulita Nanometric from Delaminated Bentonite-Study of the Percentage of Stages and Size of Crystal. *Mater. Sci. Forum*, v.727-728, p.781-786, 2012.

JONG, S. M.; SPIERS, C. J.; BUSCH, A. Development of swelling strain in smectite clays through exposure to carbon dioxide. *Int. J. Greenh. Gas Control*, v.24, p.149–161, 2014.

KHALFAOUI, A.; HAJJAJI, M. A. Chloritic-illitic clay from Morocco: Temperature–time–transformation and neoformation. *Appl. Clay Sci.*, v.45, p.83–89, 2009.

MANDIC, V.; TKALCEC, E.; POPOVIC, J.; KURAJICA, S.; SCHMAUCH, J. Crystallization pathway of sol–gel derived zinc-doped mullite precursors. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v.36, p.1285–1292, 2016.

MCCONVILLE, C. J.; LEE, W. E. Microstructural development on firing illite and smectite clays compared with that in kaolinite. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 88, p. 2267-2276, 2005.

RATHNAYAKE, S. I.; XI, Y.; FROST, R. L.; AYOKO, G. A. Structural and thermal properties of inorganic–organic montmorillonite: Implications for their potential environmental applications. *J. Colloid Interf.Sci.*, v.459, p.17-28, 2015.

SERRA, M. F.; CONCONI, M. S.; GAUNA, M. R.; SUÁREZ, G.; AGLIETTI, E. F.; RENDTORFF, N. M. Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ceramics obtained by reactions intering of rice husk ash and alumina, phase evolution, sintering and microstructure. *J. Asian Ceram. Soc.*, v.4, p.61-67, 2016.

SILVA, L. C. A.; SILVA, E. A.; MONTEIRO, M. R.; SILVA, C.; TELEKEN, J. G.; ALVES, H. J. Effect of the chemical composition of smectites used in KF/Clay catalysts on soybean oil transesterification into methyl esters. *Appl. Clay Sci.*, v.102, p.121–127, 2014.

SILVA, V. J.; SILVA, M. F.; GONÇALVES, W. P.; MENEZES, R. R.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; SANTANA, L. N. L. Porous mullite blocks with compositions containing kaolin and alumina waste. *Ceram. Int.*, v.42, p.15471–15478, 2016.

TRINDADE, M. J.; DIAS, M. I.; COROADO, J.; ROCHA, F. Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal. *Appl. Clay Sci.*, v.42, p.345–355, 2009.

VIANI, A.; SOTIRIADIS, K.; LEN, A.; SASEK, P.; SEVCIK, R. Assessment of firing conditions in old fired-clay bricks: The contribution of X-ray powder

diffraction with the Rietveld method and small angle neutron scattering. *Mater. Charact.*, v.116, p.33–43, 2016.

ZHU, R.; CHEN, Q.; ZHU, R.; XU, Y.; GE, F.; ZHU, J.; HE, H. Sequestration of heavy metal cations on montmorillonite by thermal treatment. *Appl. Clay Sci.*,v.107, p.90–97, 2015.

ZIVICA, V.; PALOU, M. T. Physico-chemical characterization of thermally treated bentonite. *Compos Part B-Eng.*, v.68, p.436-445, 2015.

EFFECT OF FIRING ON TEMPERATURE PROPERTIES OF CERAMIC MATERIALS

Abstract: During the firing process, the ceramic materials exhibit significant changes in their properties. In this respect, understanding of the processes occurring in the ceramic materials allow a prediction of the physical properties of the final ceramic product. The objective of this study is to analyze the influence of heat treatment on the mechanical physical properties of the specimens obtained from clays. The samples were processed and characterized by: chemical, mineralogical and grain size were subsequently test specimens were obtained using the procedure of uniaxial pressure, these were dried (110 ° C) and sintered at 1100, 1200 and 1300 ° C, heating rate 5 ° C / min and 60 min residence time. The following properties were evaluated: water absorption, apparent porosity, linear shrinkage and flexural strength. It was observed that AVI sample showed higher flexural modulus of rupture at three points around 44MPa and ACI sample showed lower value of around 32MPa to heat treatment at 1300 ° C.

Keywords: heat treatment, phase transformations, mechanical properties.