

A Calcimetria como Ferramenta para o Controle de “Bitola” em Massas de Revestimentos Cerâmicos Fabricados por Via Seca

Fábio Gomes Melchades, Anselmo Ortega Boschi*

*Laboratório de Revestimentos Cerâmicos – LaRC,
Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa,
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar,
Rod. Washington Luiz, Km 235, 13565-906 São Carlos - SP
e-mail: daob@power.ufscar.br

Resumo: O presente artigo destaca a importância do controle dimensional na fabricação de revestimentos cerâmicos e enfatiza as consequências geradas pela correção das variações de calibre através da temperatura de queima do forno. Levando em conta as peculiaridades das argilas utilizadas no pólo de Santa Gertrudes, são realizadas considerações a respeito das variações químico-mineralógicas comumente encontradas neste tipo de matéria-prima. A seguir, apresenta-se a calcimetria como uma ferramenta eficaz para o controle da composição mineralógica das massas de via seca, destacando a relação estabelecida entre o conteúdo de calcário e a retração linear produzida durante a queima destas massas.

Palavras-chave: *calcimetria, estabilidade dimensional, revestimentos cerâmicos*

1. Introdução

A precisão dimensional é um dos requisitos de qualidade exigidos para a fabricação de revestimentos cerâmicos. As normas ISO 13.006/ NBR 13.818¹ estabelecem as tolerâncias máximas permitidas para a variação entre o tamanho produzido e o tamanho declarado pelo fabricante, bem como para a variação encontrada entre as dimensões das distintas peças produzidas em um mesmo lote de um dado produto.

Industrialmente, com a tendência atual de fabricação de produtos de dimensões cada vez maiores, os fabricantes costumam dividir o intervalo de tamanhos tolerado pela norma em três classes, denominadas industrialmente por “calibre” ou “bitola”. Esses tamanhos são separados na classificação do produto, de forma a gerar um calibre central, um calibre inferior e outro superior.

Por questões relacionadas ao gerenciamento de estoques, o objetivo durante a fabricação de um determinado produto é obter preferencialmente um único calibre, normalmente o calibre central. Quando as condições de processamento ou a composição da massa apresentam variações elevadas, a precisão dimensional do produto é comprometida e a produção é segmentada em lotes distintos, que precisam ser armazenados separadamente. Em casos extremos, a variação dimensional produzida é tão elevada que as dimensões de parte da produção extrapolam as tolerâncias máximas permitidas, gerando produtos de tamanhos menores que o calibre inferior ou maiores que o calibre superior. Nestes casos, essa parcela da produção é desclassificada e comercializada a um preço inferior.

Neste sentido, durante a fabricação, o recurso mais utilizado para obter a máxima “centralização de bitola” possível, é o ajuste das temperaturas do forno. Os operadores dos fornos normalmente acompanham as dimensões das peças recém queimadas através das máquinas de escolha, que efetuam as medidas dos comprimentos dos lados das peças e apresentam instantaneamente os calibres que estão sendo produzidos. Se as peças recém queimadas passam a se afastar do calibre central, os operadores efetuam ajustes nas temperaturas da zona de queima do forno, a fim de alterar a retração de queima do produto e, conseqüentemente, produzir peças cujas dimensões se enquadrem dentro das tolerâncias da bitola central.

Tal procedimento, recomendável do ponto de vista do gerenciamento dos estoques, pode gerar algumas conseqüências desfavorá-

veis sob a ótica da qualidade do produto acabado. Dependendo das variações de calibre apresentadas pelo produto, as alterações das condições de queima efetuadas pelos operadores dos fornos podem ser significativas a ponto de comprometer determinadas propriedades do produto acabado ou mesmo gerar defeitos de fabricação. As situações comumente encontradas são descritas a seguir:

1. Quando a temperatura de queima é reduzida de maneira excessiva para corrigir o tamanho:
 - A tendência ao lascamento/deplacamento do esmalte torna-se maior, especialmente em produtos fabricados em ciclos de queima muito rápidos (inferiores a trinta minutos);
 - A expansão por umidade² do produto aumenta;
 - As propriedades mecânicas do produto queimado (módulo e carga de ruptura à flexão) sofrem prejuízos;
 - O brilho do esmalte³ é reduzido, bem como a textura³ da superfície torna-se menos lisa; e
 - Podem ser produzidas alterações nas demais propriedades da superfície do material (resistência à abrasão superficial, resistência ao ataque químico, coeficiente de atrito, resistência ao risco, limpabilidade, etc...), dependendo da natureza do esmalte utilizado.
2. Quando a temperatura de queima é aumentada de maneira excessiva para corrigir o tamanho:
 - O esmalte pode apresentar maior quantidade de furos na superfície, chegando em casos extremos a gerar o defeito conhecido como “fervimento do esmalte”;
 - A tonalidade do produto acabado é alterada, geralmente passando a apresentar tons mais acinzentados;
 - O brilho dos esmaltes torna-se maior, o que pode ser prejudicial no caso de produtos mates, onde a superfície deve apresentar brilho reduzido; e
 - Podem ser produzidas alterações nas demais propriedades da superfície do material (resistência à abrasão superficial, resistência ao ataque químico, coeficiente de atrito, resistência ao risco, limpabilidade, etc...), dependendo da natureza do esmalte utilizado.

2. Variáveis que Afetam a Estabilidade Dimensional

Diversos estudos⁴⁻⁷ foram realizados indicando as origens da variação dimensional associadas às condições de fabricação de revestimentos cerâmicos. De uma forma genérica, pode-se dizer que o comprimento apresentado pelo produto queimado pode ser calculado através da Equação 1:

$$Cf = Ci + RE - RLs - RLq \quad (1)$$

onde: Cf = comprimento final; Ci = comprimento inicial; RE = expansão na extração do molde; RLs = retração linear de secagem; RLq = retração linear de queima.

No caso dos revestimentos cerâmicos conformados por prensagem, geralmente os efeitos da expansão de extração⁸ e da retração linear de secagem são desprezíveis para o comprimento do produto final, visto que a magnitude das mesmas é muito pequena. Para um dado comprimento inicial, a principal variável responsável pela determinação do tamanho do produto queimado é a retração linear de queima. Se levarmos em consideração os produtos da classe BIIb fabricados por via seca, geralmente são encontradas retrações de queima da ordem de 5%, ao passo que a expansão de extração e a retração de secagem dificilmente são superiores a 0,5%.

A estabilidade da retração linear de queima em um processo produtivo depende da constância da composição químico-mineralógica da massa e das condições de processamento, onde se destacam as etapas de prensagem e queima.

Neste trabalho, pretende-se abordar apenas os aspectos relacionados aos efeitos da composição da massa sobre a retração de queima, havendo, no entanto, diversos tratados na literatura que enfocam os efeitos da compactação obtida na prensagem⁹ e das condições de queima¹⁰ sobre a retração linear de queima.

As massas utilizadas no pólo de Santa Gertrudes para a fabricação de revestimentos cerâmicos por via seca são constituídas por uma ou mais argilas vermelhas, cuja composição mineralógica, via de regra, apresenta uma grande diversidade mineral¹¹. Tais argilas são de caráter ílitico, e geralmente podem apresentar caulinita e montmorilonita em sua constituição. Além dos argilominerais, teores apreciáveis de quartzo, feldspatos (sobretudo albita), calcário e minerais de ferro, são encontrados na composição mineralógica das mesmas.

Tais minerais não se encontram distribuídos uniformemente na jazida. Assim, se a extração não for cuidadosamente planejada, à medida que a frente de extração avança, ou mesmo em função da profundidade do depósito, a composição da massa que abastece a indústria cerâmica pode variar significativamente. A Figura 1 apresenta o acompanhamento da variabilidade da composição da massa, realizado em uma indústria produtora de revestimentos cerâmicos por via seca, durante um período de dois meses. As amostras foram coletadas periodicamente (2 amostras por semana) na correia de abastecimento das prensas da fábrica e acondicionadas em sacos plásticos. Ao final de dois meses de coleta, efetuou-se em laboratório uma caracterização comparativa entre as amostras coletadas, através da prensagem e queima de corpos de prova sob condições padronizadas.

Através da Figura 1, observa-se que para as mesmas condições de prensagem e queima, a variação produzida na retração linear de queima é extremamente elevada. Das dezesseis amostras caracterizadas, seis apresentaram retração linear de queima suficiente para enquadrar o produto na bitola central, três que conduziram o produto para a bitola inferior e duas para a bitola superior. As demais cinco amostras apresentaram retração de queima que, nas mesmas condições de queima, seriam capazes de desclassificar o produto por extrapolar as tolerâncias dimensionais determinadas pela norma NBR 13.818.

Em virtude do elevado grau de variação apresentado pela massa, tornam-se freqüentes os ajustes das condições de queima

dos fornos industriais, visando obter produtos cujas dimensões se adequam às tolerâncias da bitola central. Como citado anteriormente, as conseqüências destes ajustes são desfavoráveis para o produto acabado.

Os estudos^{11,12} realizados envolvendo a formação Corumbataí e mesmo o conhecimento prático dos responsáveis pela extração das argilas no pólo de Santa Gertrudes, conduzem à constatação da existência de diferenças fundamentais de composição química, e conseqüentemente no comportamento durante a fabricação, entre os níveis de profundidade que constituem as jazidas exploradas na região.

Em geral, as frações superiores da jazida possuem caráter mais caulínico e conseqüentemente comportamento mais refratário durante a queima. Todavia, são essas frações que geralmente conferem maior plasticidade e resistência mecânica para as peças antes da queima. Por sua vez, as frações inferiores apresentam teores mais representativos de feldspatos e caráter predominantemente ílitico, o que lhes garante um comportamento fundente durante a queima. A Figura 2 indica o levantamento realizado em uma jazida da região de Santa Gertrudes, onde foram coletadas amostras de distintos pontos, localizados em diferentes profundidades. Observa-se que a perda

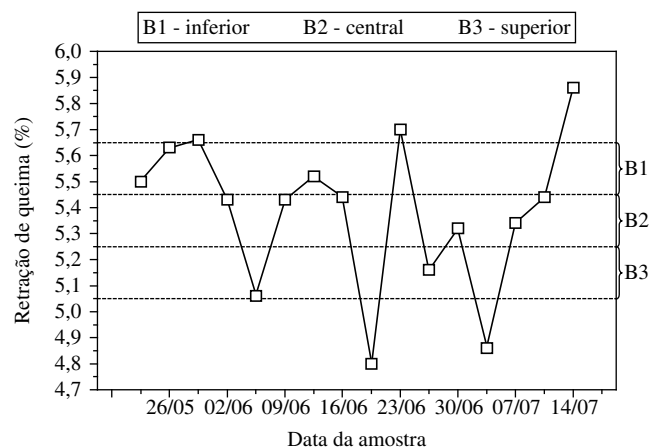


Figura 1. Análise da retração de queima de amostras coletadas periodicamente em uma indústria produtora de revestimentos cerâmicos por via seca.

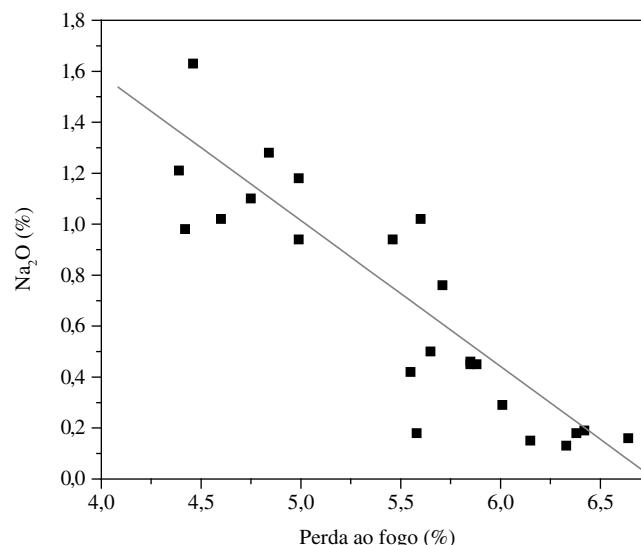


Figura 2. Relação entre o teor de sódio e a perda ao fogo entre amostras de diferentes regiões de uma mesma jazida.

ao fogo estabelece uma relação inversamente proporcional com o conteúdo de Na_2O das amostras. A perda ao fogo, eminentemente associada à caulinita, é maior nas amostras de baixo conteúdo de Na_2O , associado ao feldspato sódico (albita). Esta constatação, observada em uma jazida que apresenta baixo conteúdo de calcário, comprova que as amostras mais cauliniticas (regiões superiores da jazida) são praticamente isentas de albita. Por sua vez, as amostras mais ricas em albita (regiões mais profundas da jazida), possuem menor participação de caulinita em sua constituição.

Desse modo, o controle da retração de queima da massa pode ser garantido, de uma maneira grosseira, através da constância da proporção entre as porções inferiores e superiores da jazida na composição da massa que abastece a fábrica. É por essa razão que algumas empresas fazem a extração separadamente das frações superiores e inferiores e posteriormente efetuam a dosagem das mesmas em uma proporção controlada.

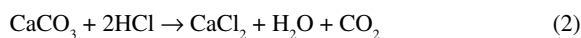
O procedimento acima descrito confere bons resultados na prática, porém existe um mineral em meio à composição da argila, que merece ser tratado com especial atenção quando se objetiva garantir a constância dimensional da massa na produção. O calcário (CaCO_3) é encontrado em praticamente todas as jazidas da região e pode aparecer distribuído de diferentes maneiras nas jazidas. Seus efeitos sobre a retração linear de queima das massas de revestimentos são conhecidos^{5,13}, de modo que sua introdução nas massas de monoporosa é feita intencionalmente para conferir estabilidade dimensional. A Figura 3 indica os efeitos da presença de calcário em uma massa de revestimentos cerâmicos preparada por via seca, queimada em diferentes temperaturas. Observa-se que a presença de calcário reduz consideravelmente a retração de queima da massa, independentemente da temperatura de queima utilizada.

Os resultados apresentados na Figura 3 evidenciam que mesmo que sejam feitos outros controles para garantir a constância da composição da massa, se o conteúdo de calcário da massa não for controlado, a variabilidade dimensional será elevada.

3. Determinação do Conteúdo de Calcário por Calcimetria

Existem diversas técnicas de caracterização que podem detectar a presença de calcário em uma massa e muitas delas podem inferir sua concentração. No entanto, não existe técnica mais adequada que a calcimetria^{14,15} para determinar a concentração de carbonatos em uma massa, quando se leva em consideração a precisão dos resultados, a rapidez e a simplicidade da análise e dos equipamentos envolvidos.

A calcimetria se baseia na reação que os carbonatos estabelecem com o ácido clorídrico, descrita através da Equação 2:



Como pode ser observado, a reação química entre o calcário e ácido clorídrico gera a liberação de gás carbônico, cujo volume pode ser determinado e convertido por estequiometria no teor de carbonato da amostra. Por convenção, considera-se que todos os carbonatos encontrados na amostra estão sob a forma de carbonato de cálcio.

A Figura 4 traz uma representação esquemática do calcímetro de Bernard, equipamento de construção bastante simples utilizado para determinar o volume de CO_2 através da reação da amostra a ser analisada com o ácido clorídrico, geralmente preparado na proporção de 1:1 com água destilada.

A amostra a ser analisada deve ser posicionada sem contato com o ácido dentro do recipiente usado para promover a reação. A seguir o sistema deve ser fechado hermeticamente. Uma mangueira de borracha faz a conexão entre o recipiente onde irá ocorrer a reação e uma bureta graduada. A bureta graduada deve formar um vaso comunicante com uma pipeta de vidro e ambos devem estar preenchidos com água.

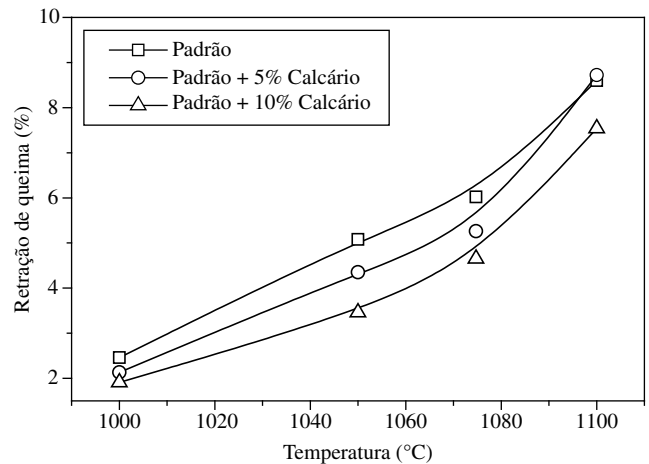


Figura 3. Efeitos da presença de calcário sobre a retração de queima de uma massa de revestimentos cerâmicos.

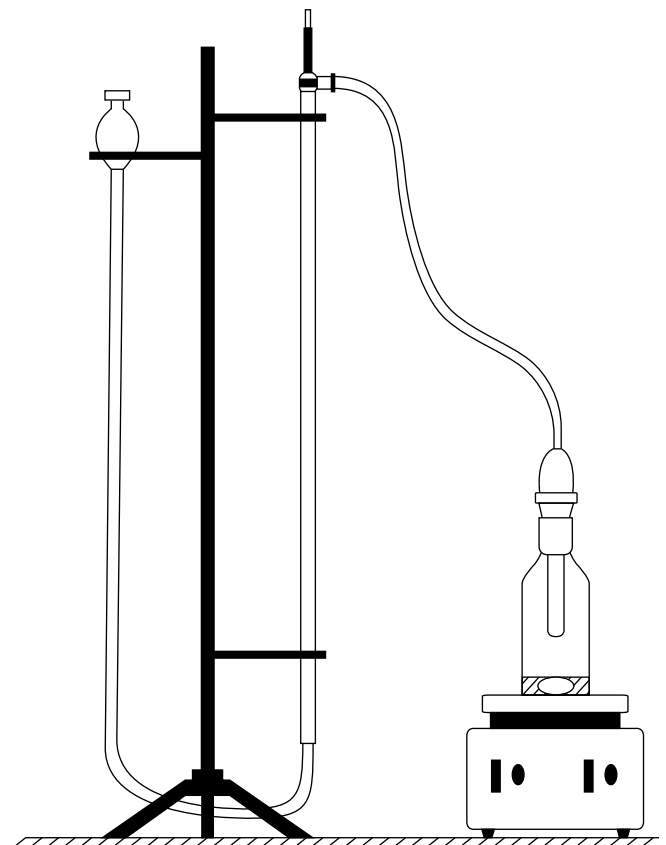


Figura 4. Representação esquemática do calcímetro.

Com o nível de água ajustado, o ácido clorídrico até então armazenado dentro do sistema sem contato com a amostra, é derramado e dá início à reação. Deve-se manter a agitação no sistema por cerca de 5 minutos para garantir que o ácido tenha acesso a todas as partículas de carbonato da amostra e que ocorra o desprendimento de CO_2 . Alternativamente pode-se utilizar uma serpentina imersa em água para uniformizar a temperatura do CO_2 antes da condução à bureta.

O gás gerado na reação química desloca a coluna de água da bureta, indicando o volume desprendido de CO_2 da amostra. A partir do volume de CO_2 (V), da massa de amostra utilizada (m) e da temperatura ambiente ou da água em que a serpentina encontra-se

imersa convertida para Kelvin (T), pode-se calcular a concentração de carbonatos através da Equação 3.

$$\% \text{ Carbonatos} = \frac{122 \times V}{T \times m} \quad (3)$$

Em massas de baixo conteúdo de carbonatos (como é o caso das argilas de Santa Gertrudes), recomenda-se a realização do ensaio na fração mais grosseira, separada previamente por peneiramento a úmido em peneira ABNT #200 (abertura de 74 μm). O material retido na peneira deve ser seco em estufa até peso constante e a seguir uma massa determinada da amostra deve ser pesada em balança com precisão de 0,01 g. Caso a quantidade de gás gerada pela reação seja maior que o volume da bureta, deve-se reduzir a massa de amostra utilizada até se obter um volume de gás que possa ser medido através da escala da bureta.

4. O Conteúdo de Calcário e o Acerto de "Bitola" no Forno

A Figura 5 apresenta os resultados de um acompanhamento realizado em um período de dois meses em uma indústria produtora de revestimentos cerâmicos por via seca, onde foi monitorado o conteúdo de calcário da argila. Além do conteúdo de calcário da massa, determinadas propriedades do produto e características do processo de fabricação foram monitoradas.

Na Figura 5 apresenta-se o conteúdo de calcário da massa determinado por calcimetria juntamente com a absorção de água do produto acabado. Observa-se que o conteúdo de calcário da massa oscilou entre 0,5% e 1,5% durante o período de acompanhamento. A absorção de água do produto queimado no forno monitorado no estudo esteve compreendida durante todo o período entre 5,5% e 7,5%. Os dados da Figura 5 revelam a existência de uma relação entre as duas características monitoradas.

Para comprovar a evidência observada através da Figura 5, os dados foram reagrupados de forma a testar a existência de uma correlação entre o conteúdo de calcário da massa e a absorção de água do produto acabado (Figura 6). Nota-se que as massas de menor conteúdo de calcário originaram produtos de absorção de água mais alta. Por sua vez, as massas constituídas por conteúdos mais elevados de calcário resultaram em produtos de absorção de água mais baixa. Esses dados seriam aparentemente incoerentes, se considerássemos

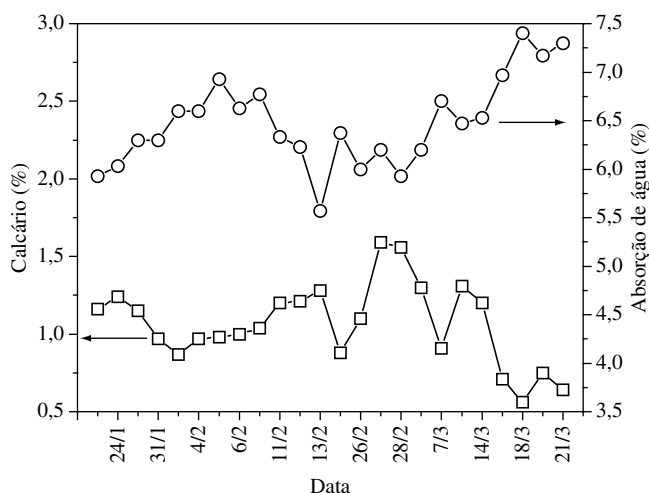


Figura 5. Acompanhamento do teor de calcário da massa e da absorção de água do produto final em uma indústria produtora de revestimentos cerâmicos por via seca.

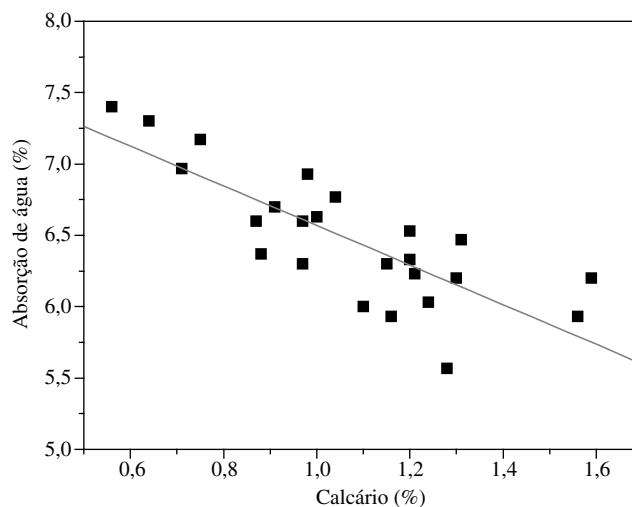


Figura 6. Relação entre o conteúdo de calcário da massa e a absorção de água do produto final, queimado em diferentes condições para acerto de bitola.

que a temperatura de queima do forno tivesse sido constante ao longo dos dois meses de acompanhamento.

No entanto, na empresa onde o estudo foi realizado, a exemplo da maior parte das indústrias produtoras de revestimentos cerâmicos por via seca, o ajuste da temperatura de queima é realizado diariamente para obter o calibre central ao final da fabricação. Neste sentido, durante todo o período analisado o forno sofreu ajustes de temperatura que visaram reduzir a variabilidade de composição apresentada pela massa. Assim, nos dias em que a massa apresentava elevada proporção de calcário, a retração de queima era menor e os operadores do forno efetuavam o aumento da temperatura na zona de queima. Em decorrência desse ajuste, o tamanho fabricado correspondia ao calibre central, porém a absorção de água do produto era reduzida. Na situação oposta, quando a massa apresentava baixo conteúdo de calcário, a temperatura do forno era reduzida e a absorção de água do produto aumentava.

5. Comentários Finais

Obviamente, o conteúdo de calcário não é a única variável da composição da massa capaz de afetar sua retração de queima. Além da composição da massa, as condições de prensagem também exercem influência considerável sobre o tamanho do produto final. No entanto, os dados expostos no presente artigo demonstram que a precisão dimensional de uma massa cerâmica de composição similar às massas utilizadas no pólo de Santa Gertrudes passa necessariamente pelo controle do conteúdo de carbonatos. Nesse sentido, a calcimetria se apresenta como uma ferramenta eficaz para os controles de rotina das indústrias do setor.

Referências

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13.818:** Placas cerâmicas para revestimento. Especificação e métodos de ensaio. Anexo T: Grupos de absorção d'água, Rio de Janeiro, 1997. 78 p.
- Chiari, L., et al. Expansão por Umidade. Parte 1: O Fenômeno. **Cerâmica Industrial**, v.1, n.1, p. 6-13, 1996.
- García, M. J. I. **Estudio de las Propiedades Mecánicas y Superficiales de Recubrimientos Vidriados de Piezas Cerámicas. Puesta a Punto de Nuevas Técnicas de Medida.** Tese de doutorado - Universitat Jaume I de Castelló, Castellón, 1998.
- Amorós, J. L., et al. Estabilidad Dimensional em Piezas de Monococciòn Porosa. In: II CONGRESSO MUNDIAL DE LA CALIDAD DEL

- AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERAMICO. **Anais...**Castellón, 1992. p. 347-375.
5. Melchiades, F. G., et al. Controle Dimensional e do Formato de Revestimentos Cerâmicos. Parte I: Dimensões. **Cerâmica Industrial**, v.6, n.5, p.27-33, 2001.
 6. Melchiades, F. G., et al. Controle Dimensional e do Formato de Revestimentos Cerâmicos. Parte II: Formato. **Cerâmica Industrial**, v.6, n.6, p.11-17, 2001.
 7. De Noni Jr, A., et al. Estudo do Controle de Variação Dimensional de Pavimentos de Monoqueima. **Brasil Cerâmica**, v.1, n.1, p.11-15, 2005.
 8. Amorós, J. L., et al. La extracción de la pieza del molde durante la fase de prensado. **Influencia de algunas variables de operación. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio**, v. 33, n. 4, p. 207-211, 1994.
 9. De Paula, G. R.; Quinteiro, E.; Boschi, A. O. Efeito do Teor de Umidade e da Pressão de Prensagem sobre as Características de Revestimentos Cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 3/4, p. 28-31, 1997.
 10. Técnicos do Centro Experimental SACMI-IMOLA. Defeitos de Revestimentos Cerâmicos como uma Conseqüência da Regulagem Errada do Forno. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 1/2, p. 17-22, 1997.
 11. Masson, M. R., et al. Mapeamento e Caracterização Geológica/Tecnológica da Formação Corumbataí com vistas ao seu Emprego na Indústria de Revestimentos Cerâmicos. Parte I: Geologia e correlação entre as minas e jazidas estudadas. **Cerâmica Industrial**, v. 5, n. 6, p. 24-33, 2000.
 12. Christofolletti, S. R., et al. Mapeamento e Caracterização Geológica/Tecnológica da Formação Corumbataí com vistas ao seu Emprego na Indústria de Revestimentos Cerâmicos. Parte II: Caracterização tecnológica e sua correlação com a geologia. **Cerâmica Industrial**, v. 6, n. 1, p. 24-31, 2001.
 13. Marino, L. F. B.; Boschi, A. O. A expansão térmica dos materiais cerâmicos – Parte III: Efeito da adição de calcita. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 4-6, p. 18-23, 1998.
 14. Sánchez, E., et al. Determinación del contenido de carbonatos de materias primas y composiciones empleadas em la fabricación de baldosas cerámicas. **Técnica Cerámica**, n. 257, p. 626-631, 1996.
 15. Sánchez, E., et al. Determinación del contenido de carbonatos de materias primas y composiciones empleadas em la fabricación de baldosas cerámicas. **Técnica Cerámica**, n. 258, p. 674-681, 1996.