

## ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE CORPOS CERÂMICOS POROSOS OBTIDOS VIA GELATINIZAÇÃO

A. G. Storion<sup>(1)</sup>; M. G. N. Campos <sup>(1)</sup>; N. A. Mariano <sup>(1)</sup>; W. A. Mariano <sup>(2)</sup>; S. C. Maestrelli <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> gabiags@hotmail.com

<sup>1</sup>Universidade Federal de Alfenas. José Aurélio Vilela, 11999, Cidade Universitária, BR 267, km 533 CEP 37715-400, Poços de Caldas-MG/Brazil

<sup>2</sup>Universidade Federal de São Carlos. Washington Luís-Guanabara, km 235, CEP 13565-905, Sao Carlos – SP / Brazil

### RESUMO

*Processos Convencionais de fabricação de cerâmicas porosas proporcionam corpos com baixa resistência mecânica e presença de defeitos, ou apresentam-se de alto custo e complexidade. Este trabalho estudou uma nova rota de processamento, denominada gelatinização a frio, utilizando uma argila de baixa plasticidade, água e gelatina. Primeiramente realizou-se a caracterização da argila, sendo então conformados corpos de prova de diferentes composições, variando-se o teor de argila (40, 50, 55 e 60% de sólidos). Após a conformação a frio e caracterização a verde, realizou-se a queima sob diversas condições: patamares a 300 ou 600°C; temperatura máxima de queima de 800, 900, 1000, 1100 ou 1350°C. Depois da queima foram obtidas a Absorção de Água, Densidade Aparente, Porosidade Aparente, Retração Linear de Queima e Resistência Mecânica via flexão a 3 pontos. Os melhores resultados foram para as amostras queimadas a temperaturas inferiores a 1100°C e com 50% e 55% de teor de sólido.*

Palavras-chave: cerâmicas porosas, gelatinização a frio, argilas, resistência mecânica.

### INTRODUÇÃO

Cerâmicas são materiais inorgânicos e não metálicos, compostos de elementos metálicos e não-metálicos, podendo apresentar ligações totalmente iônicas, ou predominantemente iônicas com a presença de um caráter covalente <sup>(1)</sup>. A argila, uma das principais matérias-primas cerâmicas, é uma rocha formada essencialmente por argilominerais, que por sua vez correspondem a silicatos hidratados de alumínio, magnésio ou ferro, constituídos em sua maioria por

partículas finas de dimensões inferiores à  $2 \mu\text{m}^{(2)}$ . A variedade e distinção desta matéria-prima, aliada às suas propriedades de plasticidade, resistência mecânica, refratariedade, inércia química etc, permite a sua ampla gama de aplicações tecnológicas <sup>(3)</sup>.

A porosidade em cerâmicos é gerada a partir de condições específicas de processamento, influenciando significativamente nas suas propriedades e desempenho, podendo ser aplicadas como membranas, filtros, adsorvente, materiais isolantes, suportes para catálise, matrizes para incorporação de outras fases. Entretanto, a elevada presença de poros pode acarretar uma diminuição da resistência mecânica <sup>(4)</sup>.

Dentre os processos de obtenção de cerâmicas porosas, a técnica de réplica baseia-se na impregnação de uma estrutura celular porosa, que irá atuar como um molde, em uma suspensão cerâmica ou a solução precursora desejada, originando um corpo cerâmico de porosidade elevada cuja morfologia é semelhante ao do molde original. Este método permite a obtenção de materiais com porosidade elevada, porém exige um controle rigoroso na homogeneização da suspensão que será impregnada no molde, além de formar produtos com resistência mecânica altamente comprometida <sup>(5,6)</sup>.

O processamento com materiais de sacrifício consiste na incorporação de produtos orgânicos na suspensão cerâmica, que serão moldados juntamente com a mesma e desintegrados na etapa da queima, deixando poros na estrutura com tamanhos relacionados às partículas inseridas. Apesar do seu baixo custo, depende de uma taxa de aquecimento para desintegração dos materiais formadores de poros extremamente lenta, fazendo com que o tempo gasto para a obtenção do produto poroso final seja longo, além de exigir grande controle no processo para homogeneização da suspensão <sup>(7)</sup>.

Na técnica de *gel casting*, a suspensão do material cerâmico é submetida a uma corrente de gás ou à ação de agentes espumantes para incorporação da estrutura das bolhas criadas. As bolhas, entretanto, possuem uma tendência à coalescência, dificultando a distribuição homogênea dos tamanhos de poros. Apresenta-se como uma alternativa de baixo custo, porém difícil controle na estabilização das bolhas formadoras de poros, gerando produtos com resistência mecânica comprometida devido a não uniformidade da estrutura porosa gerada <sup>(5,6,8)</sup>.

A gelatinização surge como uma técnica de conformação a frio, com a utilização de água como solvente e gelatina comercial como agente ligante e formador de poros, diminuindo os custos de processamento e oferecendo uma rota de fácil manuseio e aplicação. Este trabalho objetivou avaliar física e mecanicamente os corpos cerâmicos obtidos, a fim de se validar a viabilidade da técnica proposta.

## **METODOLOGIA**

A área superficial e distribuição do tamanho de partículas baseada na Lei de Stokes do pó cerâmico utilizado no trabalho (Argila Leucítica, já beneficiada) foram determinadas via B.E.T. em equipamento GEMINI 2370, Micromeritics e via sedígrafo, modelo Sedigraph 5100, Micromeritics, respectivamente. Esses ensaios foram realizados no DEMa – UFSCar/SP. A análise química do pó foi realizada na Togni Refratários S.A., através da técnica de fluorescência de Raios X, determinando-se os elementos maiores presentes.

Para o preparo das amostras, foram formuladas as proporções teste de cada material utilizado no preparo da barbotina: água, gelatina sem sabor, defloculante estérico (Disperlan LA) e argila leucítica. Inicialmente, metade da água estipulada foi levada ao aquecimento para dissolução da gelatina. A outra quantidade de água foi adicionada e, após homogeneização, o pó cerâmico era lentamente acrescentado com constante homogeneização da mistura. O controle da viscosidade foi feito através da adição de gotas do defloculante, até que todo o pó tivesse sido adicionado. A barbotina final foi vertida em molde metálico de aço tratado de dimensões 7x12x2 cm, e colocada em geladeira durante 24 horas. Depois de gelatinizada, as peças foram retiradas dos moldes e levadas à estufa para secagem, a 120°C por 2 horas. Depois de resfriadas até a temperatura ambiente, as peças foram medidas com o auxílio de um paquímetro e pesadas em uma balança semi analítica, calculando-se então a densidade a verde média das amostras.

Foi realizada a curva de gresificação para determinação de quais as condições de queima a serem investigadas visando à obtenção de elevada porosidade. Para o estudo da influência das temperaturas de saída do material orgânico, bem como da sinterização, foram estipuladas as condições descritas na Tab. 1, em que  $\beta$  significa a taxa de aquecimento; T significa a temperatura em cada etapa de aquecimento;  $\tau$  significa o tempo de permanência das amostras na temperatura determinada.

Tabela 1: Condições de queima estudadas para cada grupo de amostras.

Condição	$\beta_1$ (°C/min)	$T_1$ (°C)	$\tau_1$ (min)	$\beta_2$ (°C/min)	$T_2$ (°C)	$\tau_2$ (min)	$T_3$ (°C)	$\tau_3$ (min)
1	3	600	90	5	1000	120	1350	180
2	3	600	90	5	1000	120	1100	120
3	3	600	30	5	1000	120		
4	3	300	30	5	1000	120		
5	3	300	30	5	900	120		
6	3	300	30	5	800	120		

Fonte: Próprio autor.

A caracterização física pós queima foi feita através da determinação de Absorção de Água (AA), Densidade Aparente (DA) e Porosidade Aparente (PA) utilizando-se o princípio de Arquimedes. As amostras também foram caracterizadas fisicamente com relação à Retração Linear de Queima (RLQ), relacionando os comprimentos do corpo de prova pré-sinterizado (CPS) com o do corpo de prova pós-queima (CQ). A resistência mecânica foi determinada através de ensaio de flexão a 3 pontos em uma máquina de ensaios MTS Landmark ServoHydraulic Test System, no campus da USP de Pirassununga.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O valor obtido para a área superficial específica da argila foi muito elevado ( $39,4 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$ ), indicando elevada reatividade do pó, favorecendo a sinterização em tempos e temperaturas mais baixos, o que, sobre o ponto de vista econômico é bastante atrativo. Tal fato é corroborado pela curva de distribuição de tamanho de partículas obtida para o material (Fig. 1), onde se observou que 90% do pó está abaixo de 9 microns e 50% do pó encontra-se abaixo de aproximadamente 1 micron.

A Fig. 2 mostra o resultado obtido a partir do ensaio de gresificação. Este resultado indica que, em torno de  $1200^\circ\text{C}$ , há uma acentuada densificação devido à elevada presença de fase líquida oriunda da presença de fundentes –  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - e menor refratariedade da argila. Assim, para se obter elevada porosidade na argila (objetivo do trabalho), foi necessário utilizar temperaturas de queima inferiores a  $1200^\circ\text{C}$ , de modo a evitar que o processo inicie uma densificação elevada, fechando os poros.

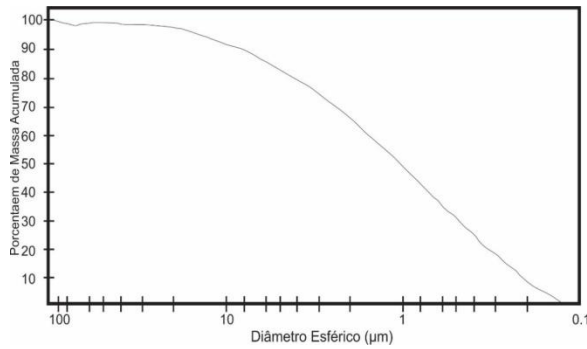


Fig.1: Distribuição do tamanho de partículas via sedígrafo da argila investigada.  
FONTE: Próprio autor.

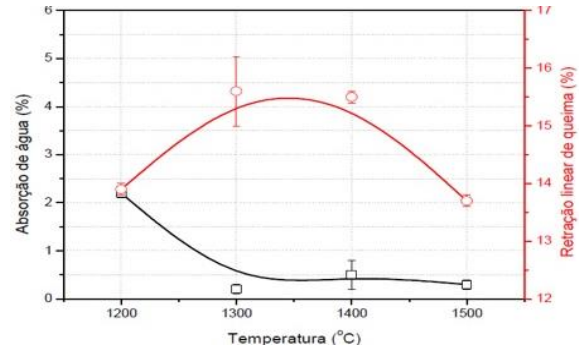


Fig.2: Curva de gresificação da argila investigada.  
Fonte: próprio autor.

Os resultados obtidos a partir da análise química (%) da argila encontram-se na Tabela 2. Observa-se a presença dos óxidos de potássio, sódio e ferro, o que favorece a sinterização via fase líquida a mais baixas temperaturas devido à formação de eutéticos. O teor de alumina não tão elevado também favorece uma menor refratariedade do material.

Tabela 2: Análise química da argila estudada.

Perda ao fogo	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
12,08	36,18	43,41	1,62	2,69	0,05	0,38	0,13	3,22	0,04	0,11

FONTE: Próprio autor.

A Figura 3(a) ilustra uma amostra retirada da geladeira após o processo de gelatinização com 55% de sólidos. As amostras com 40% de sólidos apresentaram dificuldade para serem retiradas do molde, permanecendo em um estado levemente viscoso, como pode ser observado na Figura 3(b).

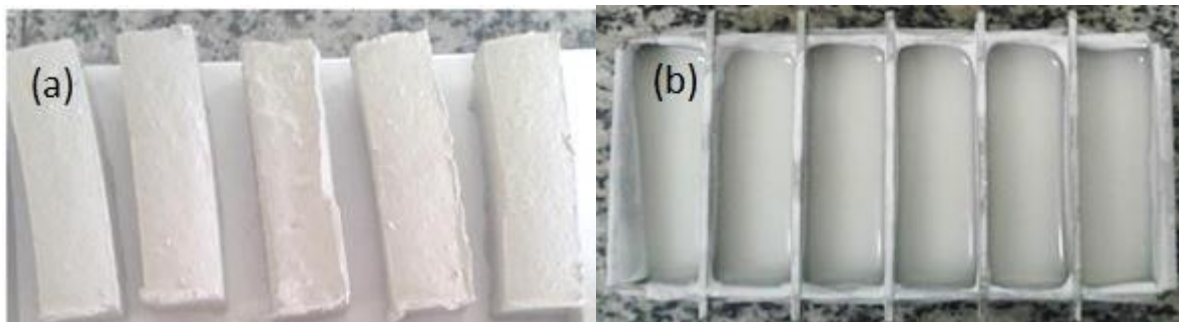


Fig.3: (a) Amostras após o processo de gelatinização com 55 % de sólidos e (b) Amostras com 40% de sólidos

Fonte: próprio autor.

Para as amostras com 50%, 55% e 60% de teor de sólidos, as densidades a verde médias obtidas foram, respectivamente,  $(1,42 \pm 0,13)$  g/cm<sup>3</sup>,  $(1,34 \pm 0,04)$  g/cm<sup>3</sup> e  $(1,50 \pm 0,04)$  g/cm<sup>3</sup>. Observou-se que as medidas obtidas de densidade a verde não

variaram muito se considerado os desvios observados, o que pode ser atribuído à própria técnica de conformação das barrinhas e ao fato de que o processo de queima ainda não ocorreu e todos os materiais (orgânicos e inorgânicos) estão ainda presentes.

Após queima (estabelecidas de acordo com a Tab. 1), foram calculadas a Porosidade Aparente (Fig. 4) e Densidade Aparente (Fig. 5) segundo o princípio de Arquimedes, e também a Retração Linear de Queima (Fig. 6). Os resultados obtidos estão expressos em forma de Gráfico de Colunas, com os respectivos Desvios Padrão. No eixo x estão discriminados, respectivamente, a temperatura do primeiro e segundo patamar de queima.

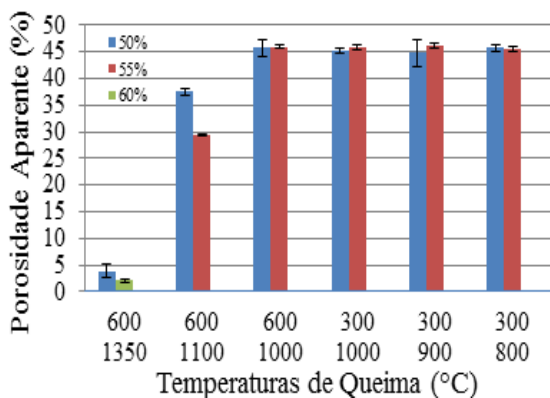


Fig.4: Gráfico da Porosidade Aparente (PA) média obtida para cada teor de sólido preparado. Fonte: próprio autor.

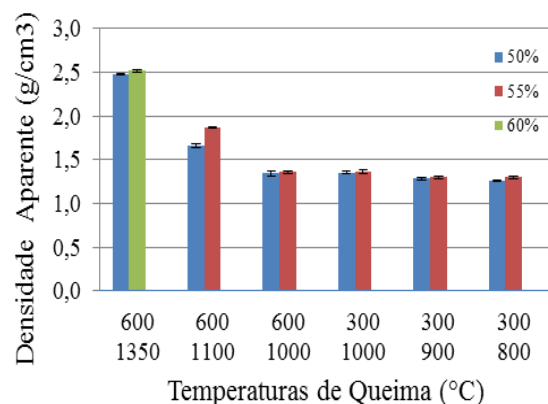


Fig.5: Gráfico da Densidade Aparente (g/cm³) média obtida para cada teor de sólido preparado. Fonte: próprio autor.

Os gráficos indicam que, a partir de 1100°C, dentro das condições investigadas, há um aumento crescente da densidade e diminuição da porosidade, o que já era esperado, devido ao aumento de fase líquida e maior sinterabilidade, provocando um fechamento de poros. Para os dados abaixo dessa temperatura, apesar dos desvios associados às medidas, observa-se que, mesmo com variação dos patamares de queima, os resultados mostraram-se bastante semelhantes em termos de porosidade e densidade, o que pode ser atribuído à baixa sinterabilidade enquanto a temperatura de queima não se aproxima dos 1100°C, não havendo assim força motriz suficiente para provocar uma diminuição acentuada na porosidade com consequente aumento da densidade.

As medidas de retração linear permitem verificar a influência clara do teor de sólidos presentes, uma vez que quanto maior o teor de sólidos, menor a retração, já que há menos espaços vazios devido à maior presença de argila. Quanto menor a temperatura de queima, menor a retração da amostra. Observa-se ainda que, em se

tratando da retração linear, o aumento em 100°C nos patamares máximos de queima provocam uma diferença considerável na retração.

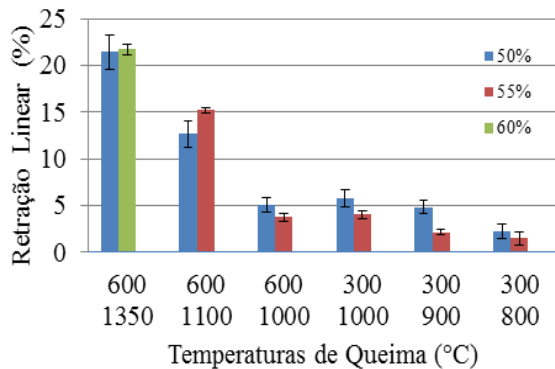


Fig.6: Gráfico da Retração Linear (%) média obtida para cada teor de sólido preparado.  
Fonte: próprio autor.

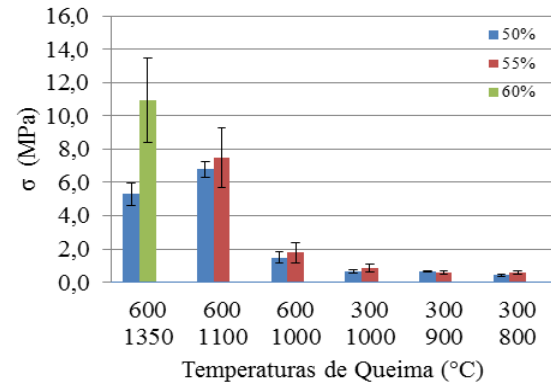


Fig.7: Gráfico da Tensão Máxima média (MPa) suportada para cada teor de sólido preparado.  
Fonte: próprio autor.

Os corpos foram então submetidos ao ensaio de flexão a três pontos, cujos resultados possibilitaram calcular a tensão de ruptura das amostras. As médias obtidas estão representadas na Figura 7. Observou-se que alguns desvios possuem valores elevados, o que reduz a confiabilidade dos resultados. As amostras com 60% de teor de sólidos (representada no gráfico pela cor verde) foram aquelas mais difíceis de serem trabalhadas; ou seja, a conformação pela técnica utilizando-se 60% de argila foi muito difícil pois a massa obtida era muito rígida, dificultando sua moldagem. Tal fato gerou problemas durante a secagem da amostra, sendo observada a presença elevada de trincas devido à heterogeneidade dos corpos de prova obtidos.

A presença de trincas foi observada com maior frequência nas amostras com maior teor de argila, o que influenciou diretamente na carga de ruptura, evidenciando que o procedimento executado necessita de aprimoramento para a obtenção de corpos com uma maior homogeneidade. Para amostras com 50% de teor de argila (sólidos) a conformação pela técnica de gelatinização transcorreu normalmente, o que indica maior reprodutibilidade das peças. O gráfico indica também que os corpos sinterizados a temperaturas mais altas apresentam maior resistência mecânica. Isso pode ser observado para a temperatura de 1100°C, cujo valor é mais próximo à temperatura de gresificação de 1200°C e para 1350°C, temperatura acima da qual já se consolidou o processo de densificação.

Para as temperaturas a partir de 1000°C e abaixo, ainda de acordo com o gráfico apresentado na Figura 7, verifica-se uma queda considerável da resistência mecânica devido ao maior afastamento da temperatura de gresificação, o que favorece uma maior presença de poros. Para a temperatura específica de queima de 1000°C, verificou-se a influência da temperatura de pré queima (primeiro patamar) nas propriedades mecânicas das amostras. É interessante observar que as propriedades físicas das amostras com primeiro patamar de queima, tanto a 300 como a 600°C, apresentaram pouca variação; entretanto, as propriedades mecânicas são influenciadas pela temperatura utilizada no primeiro patamar da queima. A energia interna das amostras a 600°C é mais elevada que aquela para as amostras a 300°C; contribuindo para um aumento na força motriz do processo como um todo. Sendo assim, é provável que haja uma diminuição não na quantidade, mas sim no tamanho médio de poros dessas amostras, o que, por conseguinte, leva a uma melhora nas propriedades mecânicas. Nesse caso, a utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura seria interessante para confirmar ou não essa hipótese.

Os valores obtidos a partir de então apresentaram pouca variação com relação à tensão máxima suportada, apresentando os menores valores dentre os grupos amostrais, verificando que a temperatura de queima, quando abaixo de 1000°C, pouco influencia nas propriedades mecânicas. Quanto ao teor de sólidos para uma mesma temperatura, verifica-se que, para maiores porcentagens de sólido presente, há uma tendência em suportarem maiores tensões, fato que pode ser explicado devido à menor presença de vazios.

Os dados de resistência mecânica e porosidade obtidos foram utilizados para o cálculo dos coeficientes de correlação lineares a fim de se verificar a influência da porosidade nos valores de tensão máxima suportada. O coeficiente de correlação linear ( $r$ ) obtido foi de -0,82, o que comprova que a porosidade se correlaciona linearmente de maneira inversamente proporcional com a tensão máxima suportada; ou seja, quanto maior a porosidade apresentada pelo corpo este tende a suportar uma tensão menor.

Observando ainda a Figura 7, evidencia-se uma fuga da tendência apresentada pelas amostras no que diz respeito aos corpos de 50% queimados a 1350°C. Quando recalculado o valor de  $r$  excetuando-se este grupo amostral,



apenas para evidenciar a discrepância por ele apresentada, o valor passa a ser 0,92, considerado uma correlação linear forte.

A partir dos resultados apresentados até o momento e, estabelecendo-se um comparativo com técnicas clássicas e já consolidadas, observa-se que a técnica de gelatinização apresenta potencial para obtenção de corpos porosos e com satisfatória resistência mecânica. Os parâmetros de processo necessitam maior estudo e aprimoramento para otimização da técnica; todavia, se considerado o fato da técnica nunca ter sido explorada, tem-se aqui resultados bastante promissores.

## **7. CONCLUSÕES**

Os resultados apresentados levam a concluir que a produção de materiais cerâmicos pelo método de gelatinização a frio é viável, proporcionando corpos com integridade física e resistência mecânica mínima para que seja interessante a continuidade dos estudos voltados ao aprimoramento da técnica. Não se pode deixar de destacar a facilidade do processamento adotado, o baixo custo, e a não dependência de solventes tóxicos.

Dentre os grupos amostrais estudados, os corpos sinterizados a 1350°C não se mostraram interessantes, visto que apesar de apresentarem os maiores valores de tensão máxima suportada, a porosidade obtida foi extremamente baixa, o que foge do objetivo proposto. Os corpos sinterizados abaixo de 1000°C apresentaram uma queda significativa na resistência mecânica, e em pouco se diferenciaram com relação à porosidade, o que os coloca como potenciais foco de estudo, bem como aqueles queimados a 1100°C. Quanto ao teor de sólidos, a princípio já foi descartado a continuidade da produção com 60%, visto que exige uma demanda muito alta de defloculante, o que encarece a técnica, e ainda assim continuou apresentando dificuldades para disposição nos moldes. Desta maneira, os melhores resultados obtidos foram para as amostras de 50% e 55% de sólidos, queimadas a 1100°C e demais temperaturas inferiores a essa.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem o auxílio disponibilizado pela FAPEMIG e Capes para a realização deste trabalho.

Os autores agradecem à prof<sup>a</sup>. Eliria M.J.A. Pallone (USP – Pirassununga) pela utilização da máquina de ensaios mecânicos e ao técnico do DEMa-UFSCar, Walter A. Mariano pelos ensaios de BET e de distribuição de tamanhos de partículas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 844 p.
- (2) SANTOS, P. de S.; COELHO, A.C.V. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**. vol 30, nº 1, pág 146-152. 2007.
- (3) MORAIS, D. M. de. **Briquetes de Resíduos Ligno-Celulósicos como potencial energético para a queima de blocos cerâmicos: aplicação em uma indústria de cerâmica vermelha que abastece o distrito federal**. 2007. 230 f. Tese de Doutorado (Estruturas e Construção Civil) – Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia. Brasília, 2007.
- (4) VASCONCELOS, W. L. Descrição da Permeabilidade em Cerâmicas Porosas. **Cerâmica**. São Paulo, vol. 43, n- 281-282, pág 120-123. Maio/ Jun/ Jul / Ago 1997.
- (5) ROMANO, R. C. O.; PANDOLFELLI, V. C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. **Cerâmica**, vol 52, pág. 213-219, 2006.
- (6) STUDART, A. R. et al. Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review. **Journal of the American Ceramic Society**, vol 89, n. 6, pág 1771-1789, 2006.
- (7) DUTRA, R. P. S.; PONTES, L. R. de A. Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico. **Cerâmica**. vol. 48, n. 308, pág 223 -229. São Paulo, 2002.
- (8) ZHU, X. Improvement in the Strut Thickness of Reticulated Porous Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**. vol 84, n. 7, pág. 1654–56, 2001.

## STUDY AND CHARACTERIZATION OF POROUS CERAMIC OBTAINED VIA GELATINIZATION

### ABSTRACT

*Conventional processes for manufacturing porous ceramic sometimes provide bodies with low mechanical strength, showing cracks and macro defects, in addition to the high complexity or cost. This work proposes a new porous ceramic processing route*

*called cold gelatinization, using as raw material a clay with low plasticity, water and gelatin. At first, the characterization of the clay was carried out and then specimens of various compositions were produced by varying clay content (40, 50, 55 and 60% of solids) and keeping the water and gelatin content constant in the formulation. After cold forming the samples were and fired under various conditions: initial temperature of 300 or 600 °C; maximum firing temperature of 800, 900, 1000, 1100 or 1350 °C. After firing, it was obtained water absorption, apparent density, apparent porosity, linear shrinkage and mechanical resistance via 3 points bending test. The best results were for samples fired in temperatures lower than 1100 °C and 50% and 55 % of solid content.*

**Keywords:** clay, cold gelatinization, porosity, mechanical strength.