

## A Permeabilidade e suas Relações com as Características dos Poros em Porcelanatos

A. V. Lot<sup>a</sup>, S. Nastri<sup>a</sup>, L. J. Jaramillo Nieves<sup>a</sup>, F. G. Melchíades<sup>b</sup>, M. D. M. Innocentini<sup>c</sup>, V. C. M. Silva<sup>c</sup>, A. O. Boschi<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratório de Revestimentos Cerâmicos – LaRC, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais – PPGCEM, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMA, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, SP, Brasil

<sup>b</sup> Centro de Revestimentos Cerâmicos – CRC, São Carlos, SP, Brasil

<sup>c</sup> Curso de Engenharia Química, Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP, Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnologias, Ribeirão Preto, SP, Brasil

\*e-mail: [anselmo.ufscar@gmail.com](mailto:anselmo.ufscar@gmail.com)

### Resumo

O controle da evolução da porosidade durante a fabricação de porcelanatos é essencial para a otimização da sua qualidade e da eficiência do processo produtivo. A estrutura de poros de um produto cerâmico afeta muitas de suas propriedades e aspectos da sua fabricação. O volume e as características dos poros em um compacto determinam sua permeabilidade que, se inadequada, compromete a saída dos gases produzidos na secagem e queima, ocasionando defeitos nas peças e limitando a produtividade em sua fabricação. Outro fator limitante para a produtividade é a eliminação dos poros abertos do compacto, acima de 800°C, até que a baixíssima porosidade exigida para os porcelanatos seja atingida. Como a permeabilidade é alterada em consequência das mudanças na estrutura porosa do compacto, sua medida, apesar de pouco utilizada, é uma técnica disponível para caracterizar a evolução da porosidade de produtos cerâmicos. No presente trabalho, estudaram-se as contribuições que essa técnica pode trazer à fabricação de porcelanatos. Duas massas foram comparadas, caracterizadas a cru e após queima em diversas temperaturas acima de 750°. A permeabilidade mostrou-se fortemente correlacionada com o diâmetro dos poros dos compactos. A partir de uma determinada temperatura, durante a sinterização, os níveis de absorção de água, já muito reduzidos, limitam a permeabilidade das amostras. O acompanhamento da permeabilidade mostrou-se uma ferramenta útil na comparação do desempenho de massas cerâmicas e na resolução de problemas que comprometem a qualidade dos produtos e sua fabricação.

**Palavras chave:** permeabilidade, porcelanato, poros, defeitos.

## 1. Introdução

Os poros, inerentes à grande maioria das cerâmicas, afetam significativamente tanto a fabricação como as propriedades desses produtos.

No que se refere à fabricação, os poros afetam as propriedades mecânicas dos compactos verdes assim como a permeabilidade necessária para a saída dos gases produzidos durante a secagem e queima. Nos produtos, dentre outras propriedades, os poros afetam as propriedades mecânicas e, no caso específico dos porcelanatos técnicos, a resistência ao manchamento. Dessa forma, o controle da evolução da porosidade durante a fabricação dos produtos cerâmicos é fundamental para se evitar defeitos, assim como para maximizar a eficiência do processo produtivo e a qualidade do produto final. Em relação à eficiência, cabe ressaltar que um dos limitantes da taxa de aquecimento, e, portanto, do número de metros quadrados de placas cerâmicas produzidas por hora, é o tempo necessário para a saída dos gases produzidos durante a queima, o que depende da permeabilidade do corpo cerâmico que, por sua vez, depende da porosidade. Outro fator que afeta essa produtividade, para os porcelanatos, é a eliminação

dos poros até que a porosidade extremamente reduzida, exigida para essa tipologia de produto, seja alcançada.

Em vista do acima exposto, a caracterização da estrutura porosa é particularmente relevante sob dois aspectos: 1) a saída dos gases produzidos durante a queima e 2) a eliminação dos poros abertos e a transformação de parte destes em poros fechados durante a queima.

Apesar da importância do controle da evolução da porosidade durante a fabricação de produtos cerâmicos, as técnicas disponíveis para se caracterizar essa evolução são poucas e limitadas.

A variável mais comumente utilizada para caracterizar a porosidade dos produtos cerâmicos é a absorção de água (AA). A relativa facilidade, rapidez e baixo custo da medida dessa característica a torna extremamente interessante. Entretanto, é importante destacar que essa característica não tem significado físico e não contempla peculiaridades importantes da estrutura porosa, tais como, por exemplo, o tamanho médio, a distribuição de tamanhos dos poros e a tortuosidade dos mesmos. Essas limitações não diminuem a importância prática da avaliação da

absorção de água, desde de que se tenha em mente que, em vista do mencionado acima, peças do mesmo produto com a mesma absorção de água não necessariamente apresentam as mesmas propriedades.

Outra técnica frequentemente utilizada para a caracterização da estrutura porosa é a porosimetria de mercúrio. Essa técnica exige equipamentos relativamente caros e, operacionalmente, não é tão simples como a determinação da absorção de água. Entretanto, a maior limitação dessa técnica é o fato de que ela determina o diâmetro de intrusão do mercúrio nos poros, ou seja, o diâmetro dos poros na superfície externa das amostras, através dos quais o mercúrio penetra no interior das mesmas. Essa peculiaridade da porosimetria de mercúrio pode afetar significativamente os resultados da medida.

Muito embora os clássicos livros de cerâmica Singer & Singer (1) e Grimshaw (2), dentre outros, mencionem a medida da permeabilidade como técnica para a caracterização das estruturas porosas dos materiais cerâmicos, atualmente, essa técnica raramente é utilizada na indústria cerâmica brasileira.

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar as contribuições que a medida da permeabilidade pode trazer à fabricação de porcelanatos.

A permeabilidade é uma propriedade relacionada com a facilidade de percolação de um fluido através de um sólido poroso ou um conjunto de partículas em um compacto. Durante a fabricação de revestimentos cerâmicos inúmeras reações ocorrem, em diferentes faixas de temperatura, envolvendo trocas gasosas entre o interior da peça e o meio externo. A permeabilidade influencia o equilíbrio dessas reações (3) e, se o mesmo for comprometido, defeitos como o coração negro (4), furos no esmalte (5) e até mesmo trincas de secagem podem ser originados na peça.

Nesse sentido, a caracterização da variação da permeabilidade dos compactos durante a fabricação de produtos cerâmicos, assim como a identificação dos mecanismos responsáveis por essa variação, é fundamental para se otimizar o processo produtivo e assegurar a qualidade dos produtos finais.

Considerando que no compacto verde só existem poros abertos, as principais características que determinam sua permeabilidade são: 1) o volume de poros; 2) o tamanho e formato dos poros (canais). Poros muito pequenos ou tortuosos dificultam a passagem dos fluidos, reduzindo a permeabilidade do compacto. Durante a queima, tais características da estrutura porosa do sólido se alteram e, em consequência, a permeabilidade sofre alterações (6).

## 2. Materiais e Métodos

A saída dos gases, primeira etapa relevante da queima dos produtos cerâmicos em termos de permeabilidade do compacto, geralmente ocorre a temperaturas inferiores

a 750°C. Considerando que até essa temperatura é de se esperar que a estrutura porosa do compacto seja muito similar à do compacto verde, optou-se por fazer uma caracterização inicial de amostras de porcelanato cruas.

Em um segundo momento, as massas de porcelanato foram caracterizadas após queima em diferentes temperaturas acima de 750°C, visto que, no que se refere à eliminação dos poros abertos, em porcelanatos esmaltados, esta geralmente ocorre a taxas significativas acima de 800°C. Considerando que a redução do volume de poros abertos resulta na diminuição da permeabilidade, a informação importante que a medida da permeabilidade em altas temperaturas pode fornecer, principalmente no caso dos porcelanatos, é a avaliação comparativa da forma como essa redução se dá em diferentes massas e/ou entre massas processadas em diferentes condições. Nesse sentido, por exemplo, sabe-se que tanto a distribuição de tamanho das partículas do pó como as condições de prensagem desempenham papel fundamental na definição da estrutura porosa do compacto verde. Além disso, tanto a composição da massa como as condições de queima determinarão a evolução da estrutura porosa durante a queima. Nesse contexto, a medida da permeabilidade pode contribuir significativamente para a otimização das massas e das condições de fabricação dos produtos.

Duas massas industriais de porcelanato, denominadas P1 e P2 foram utilizadas nesse estudo. As composições das massas, em porcentagem de matérias-primas, são apresentadas na Tabela 1.

As massas foram moídas em moinhos de bola de laboratório até a obtenção de um resíduo fixo de 2 a 5% em peneira com abertura de 63µm. Em seguida, as massas foram prensadas com umidade de 6,5% e pressão de 380 Kgf/cm<sup>2</sup>.

Avaliou-se a densidade aparente pelo método geométrico e o módulo de ruptura a flexão através do ensaio de flexão em 3 pontos. A porosimetria de mercúrio foi utilizada para caracterizar a distribuição dos diâmetros de intrusão. O diâmetro médio de intrusão, diâmetro correspondente à metade do volume total de mercúrio intrudido, foi utilizado como indicativo do diâmetro médio dos poros.

Os ensaios de permeabilidade foram realizados em um permeâmetro através do método de fluxo em regime estacionário, medindo-se o fluxo de ar e seus valores de pressão na entrada e na saída dos corpos de prova. Os valores das constantes de permeabilidade  $k_1$  e  $k_2$ , características do meio poroso, independentes do tipo de fluido ou da velocidade de fluxo, foram determinados a partir da equação de Forchheimer (7) para fluidos incompreensíveis:

**Tabela 1.** Composição das massas de porcelanato estudadas, P1 e P2.

	Matérias-primas (%)									
	Argila 1	Argila 2	Argila 3	Argila 4	Filito 1	Filito 2	Talco	Calcário	Albita	Feldspato
P1	15	16,5	6	5	35	15	6	1,5	-	-
P2	12	16,5	6	5	30	13	6	1,5	5	5

$$\frac{(P_{entrada})^2 - (P_{saída})^2}{2.e.P_{saída}} = \frac{\mu}{k_1}.v + \frac{\rho}{k_2}.v^2 \quad (1)$$

Na equação,  $e$  é a espessura da amostra,  $\mu$  e  $\rho$  são, respectivamente, a viscosidade e a densidade do ar utilizado e  $v$  é a velocidade do fluxo de ar. Quanto maior a queda de pressão sofrida pelo fluxo de ar (maior a dificuldade imposta pelo meio à passagem do gás), menores os valores de  $k_1$  e  $k_2$ , ou seja, menor a permeabilidade do corpo de prova.

Após a caracterização das amostras cruas, estas foram queimadas a 750°C, 850°C, 950°C, 1050°C, 1100°C e 1150°C. Repetiram-se os ensaios para determinação da permeabilidade, do diâmetro médio de intrusão por porosimetria de mercúrio e absorção de água para as amostras queimadas em cada uma dessas temperaturas.

### 3. Resultados e Discussões

A Tabela 2 apresenta os resultados da caracterização dos compactos crus.

A densidade aparente e o módulo de ruptura do compacto produzido com a massa P2 são maiores que os produzidos com a massa P1. Portanto, intuitivamente, era de se esperar que a permeabilidade do compacto

**Tabela 2.** Características dos compactos crus das massas de porcelanato P1 e P2.

	P1	P2
Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1,88 ± 0,02	1,91 ± 0,01
Módulo de ruptura a flexão (MPa)	1,6 ± 0,2	1,8 ± 0,2
Constante de permeabilidade $k_1$ (10 <sup>-15</sup> m <sup>2</sup> )	1,34 ± 0,09	1,67 ± 0,24
Constante de permeabilidade $k_2$ (10 <sup>-13</sup> m)	0,85 ± 0,17	1,14 ± 0,17
Diâmetro médio de intrusão (µm)	0,30	0,32

preparado com a massa P1 fosse mais elevada. Entretanto as constantes de permeabilidade,  $k_1$  e  $k_2$  indicam o contrário, ou seja, a permeabilidade do compacto produzido com a massa P2 é maior que a permeabilidade do compacto da massa P1. Os resultados da porosimetria de mercúrio mostram que o diâmetro médio de intrusão dos compactos produzidos com a massa P2 é ligeiramente maior que o dos compactos produzidos com a massa P1, em concordância com os resultados de permeabilidade. Esses resultados contra intuitivos esclarecem porque medidas que visam erradicar determinados defeitos e/ou acelerar o ciclo de queima podem não produzir os efeitos desejados.

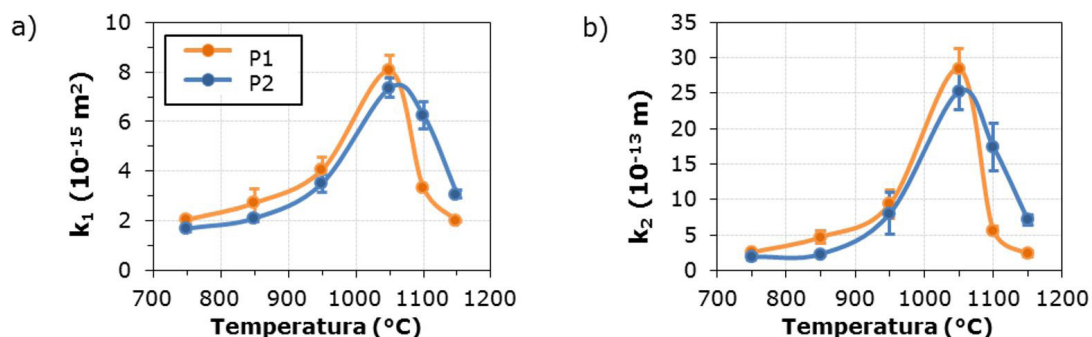
A avaliação intuitiva da permeabilidade só leva em consideração a porosidade dos compactos (fração volumétrica de poros) e, como mencionado anteriormente, o tamanho e formato dos poros (tortuosidade dos canais) também afetam significativamente essa propriedade. Nesse sentido, uma possível explicação para os resultados obtidos é que a presença de partículas mais grosseiras no compacto produzido com a massa P1 produziu poros maiores do que no compacto da massa P2, o que resultou em um aumento da permeabilidade do mesmo. Os resultados da porosimetria de mercúrio corroboram com essa explicação.

Sob o ponto de vista prático, com base nos resultados apresentados na Tabela 2, pode-se concluir que o compacto verde produzido com a massa P2 é mais desejável que o produzido com a P1, pois apresenta, ao mesmo tempo, resistência mecânica a verde e permeabilidade superiores.

A permeabilidade medida para os compactos verdes somente sofrerá alterações consideráveis após o início da sinterização, em temperaturas em que ocorrerão mudanças significativas nas características dos poros em sua estrutura. A evolução da permeabilidade das massas avaliadas com a temperatura está ilustrada na Figura 1.

Nota-se na Figura 1 que a permeabilidade dos compactos aumenta até aproximadamente 1050°C e diminui a partir dessa temperatura.

A variação da permeabilidade na faixa de temperatura avaliada está correlacionada com mudanças nas características dos poros do compacto devido à sinterização. Para que a avaliação da permeabilidade seja útil no acompanhamento da evolução da microestrutura do compacto, essas correlações devem ser estudadas e estabelecidas.



**Figura 1.** Constantes de permeabilidade,  $k_1$ (a) e  $k_2$ (b) para os compactos preparados com as massas P1 e P2 em função da temperatura de queima.

As Figuras 2 e 3 ilustram, respectivamente, a variação do diâmetro médio de intrusão e da absorção de água das amostras - dois parâmetros relacionados a características da estrutura porosa de um compacto cerâmico - na mesma faixa de temperatura em que a permeabilidade foi avaliada.

Para as duas massas avaliadas, conforme a temperatura de queima é aumentada, o diâmetro médio de intrusão aumenta e, por outro lado, a absorção de água diminui. A variação da permeabilidade é resultado, portanto, do balanço dos efeitos da variação dessas duas características.

Apesar da diminuição da absorção de água, a permeabilidade das amostras aumenta desde o início da sinterização até aproximadamente 1050°C, o que sugere uma correlação dessa propriedade com o tamanho dos poros no compacto para essa faixa de temperatura. A presença de poros maiores facilita o transporte de fluidos na estrutura. Dessa forma, o aumento do tamanho dos poros com a temperatura mais do que compensou a redução da porosidade das amostras, contribuindo para o aumento das constantes de permeabilidade,  $k_1$  e  $k_2$ .

Ainda nesse intervalo de temperaturas, o compacto preparado com a massa P1 apresenta permeabilidade mais elevada em comparação com P2, apesar de sua absorção de água inferior. Isso pode ser explicado pela presença de poros ligeiramente maiores nessa amostra, reforçando a

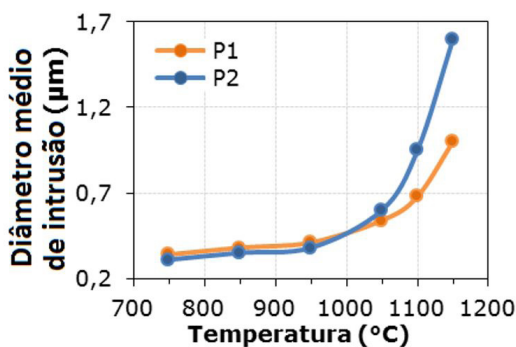


Figura 2. Diâmetro médio de intrusão para os compactos preparados com as massas P1 e P2 em função da temperatura de queima.

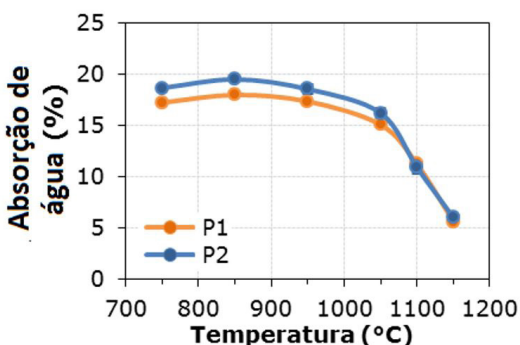


Figura 3. Absorção de água para os compactos preparados com as massas P1 e P2 em função da temperatura de queima.

correlação entre permeabilidade e tamanho de poros nas temperaturas iniciais da sinterização.

Pela proximidade entre os valores de diâmetro médio para os compactos queimados a 750°C e para os compactos crus (Tabela 1), nota-se que, como esperado, não houve mudanças expressivas no tamanho dos poros durante a queima até essa temperatura. Assim, o tamanho dos poros presentes no compacto durante toda essa faixa de temperaturas - em que ocorre a saída de gases - é muito similar ao tamanho de poros inicial, definido por características das matérias primas e condições de prensagem utilizadas na sua preparação. Essas são, portanto, variáveis que podem ser trabalhadas para o controle da permeabilidade com a finalidade de solucionar problemas envolvendo a desgasificação, por exemplo.

A partir de 1050°C, a absorção de água, que já vinha sendo reduzida com a temperatura, começa a diminuir mais significativamente devido ao preenchimento dos poros com a fase líquida formada. A porosidade permeável atinge níveis já bastante reduzidos a ponto de comprometer o transporte de fluidos através do compacto, tornando-se um fator limitante para sua permeabilidade. Com isso, nessa faixa de temperaturas,  $k_1$  e  $k_2$  passam a diminuir à medida que a absorção de água é reduzida e ocorre, portanto, um ponto de inversão nas curvas das duas constantes. Esse é um ponto importante em termos de acompanhamento da microestrutura do compacto através do estudo da permeabilidade, visto que está associado ao início da aceleração da queda da sua absorção de água devido à ação da fase líquida.

Apesar da relação observada entre a permeabilidade e a absorção de água das amostras, nota-se que, embora as curvas de absorção de água, a partir de 1050°C, sejam muito próximas para os compactos P1 e P2, os mesmos apresentam permeabilidades distintas. Isso sugere que outras características da estrutura de poros, além do volume de poros abertos, podem estar controlando a permeabilidade das amostras. Uma dessas características é o tamanho dos poros.

Observa-se que o diâmetro médio de intrusão, avaliado pela porosimetria de mercúrio, continua aumentando, inclusive a taxas mais elevadas a partir de 1050°C. Para a composição P2, esse crescimento é ainda mais expressivo e o diâmetro médio de intrusão desse compacto supera o do compacto da massa P1. Isso pode explicar a redução menos significativa de  $k_1$  e  $k_2$  para a massa P2 em altas temperaturas, sugerindo que, ainda que a permeabilidade dos compactos esteja fortemente relacionada com o volume de poros abertos na estrutura, o tamanho dos poros remanescentes também é um fator relevante. Dessa forma, este trabalho mostra que existe uma correlação entre a permeabilidade do compacto e o tamanho dos poros presentes no mesmo desde antes da queima até o final da sinterização.

#### 4. Conclusões

Foram encontradas relações entre a permeabilidade e as características da estrutura de poros das massas de porcelanato estudadas, a cru e em altas temperaturas.

Durante a sinterização das peças, o comportamento de  $k_1$  e  $k_2$  foi influenciado por duas características da estrutura porosa do compacto de forma distinta, em intervalos distintos de temperatura. No início da sinterização, o aumento da permeabilidade das massas com a temperatura mostrou-se fortemente relacionado ao aumento do tamanho dos poros. Entretanto, a partir de uma determinada temperatura, a absorção de água começou a atingir níveis muito baixos e a redução significativa da porosidade permeável passou a ser um fator limitante para a permeabilidade das massas.

Os resultados obtidos nesse trabalho indicam que a caracterização da permeabilidade e da sua evolução com a temperatura durante a queima pode ser uma útil ferramenta para comparar o desempenho de massas cerâmicas e atuar na resolução de problemas que comprometem a qualidade dos produtos e a eficiência do seu processo produtivo.

## Referências

- 1 – Singer F., Singer S., Industrial Ceramics, Universidade de Michigan, Chemical Publishing Co, 1963.
- 2 – Grimshaw, R. W., The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramic Materials, Techbooks, Ernest Benn Limited, 1923.
- 3 – BARBA, A.: Tesis doctoral. Universitat de Valencia, 1989.
- 4 – DAMIANI, J. C., PEREZ, F., MELCHIADES, F.G, BOSCHI, A. O., Coração Negro em Revestimentos Cerâmicos: Principais Causas e Possíveis Soluções - Cerâmica Industrial, 6 (2), 2001.
- 5 – MELCHIADES, F.G., SILVA, L.L., QUINTEIRO, E., ALBERS, A. P. F., BALDO J. B., BOSCHI, A. O., Alternativas para Eliminar (ou Reduzir) os Furos no Esmalte Causados por Partículas de Calcário em Revestimentos Fabricados por Via Seca – Cerâmica Industrial, v.6 (1), 2001.
- 6 – AMORÓS J. L., BELTRAN, V., ESCARDINO, A., ORTS, M. J., Permeabilidad al aire de soportes cocidos de pavimento cerámico. I - Influencia de las variables de prensado y de la temperatura de cocción. - Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, v. 31, 1992
- 7 – INNOCENTINI, M., PANDOLFELLI, V., Considerações sobre a estimativa da permeabilidade em concretos refratários através das equações de Darcy e de Forchheimer. Cerâmica, v. 45, 1999.