

Caracterização Tecnológica dos Materiais Argilosos: Métodos Experimentais e Interpretação dos Dados

Michele Dondi*

CNR-ISTEC/Faenza (Itália)

**e-mail: dondi@irtec1.istec.cnr.it*

Resumo: O conhecimento das propriedades tecnológicas das argilas é essencial para prever tanto o comportamento durante o processamento como o desempenho dos produtos obtidos como tijolos, pisos, louças sanitárias e de mesa. A complexa composição dos materiais argilosos torna complicado e dificilmente confiável a previsão do seu comportamento tecnológico, baseando-se apenas nos dados químicos e mineralógicos. Por esta razão, as peças cerâmicas são ainda projetadas baseando-se nos resultados experimentais obtidos em laboratório que simulam a prática industrial. As técnicas e metodologias mais comuns utilizadas na caracterização tecnológica dos materiais argilosos estão referenciadas com especial ênfase nos materiais usados no setor cerâmico. Vantagens e desvantagens de cada procedimento e métodos mais confiáveis para a interpretação de dados são brevemente discutidos. Em particular: reologia das pastas e barbotinas (viscosidade, plasticidade), comportamento das argilas durante a prensagem, extrusão, colagem por barbotina, comportamento durante a secagem e sinterização dos sistemas argilosos são brevemente revisados.

Palavras-chave: *argilas, caracterização tecnológica, revestimento cerâmico, pastas cerâmicas*

1. Introdução

A caracterização tecnológica lida com todos os testes laboratoriais voltados para a avaliação do comportamento dos materiais argilosos durante o processamento cerâmico. A principal dificuldade encontrada nos testes de desempenho tecnológico e interpretação de dados é a grande dependência do comportamento da argila em relação a dois fatores:

- Características “intrínsecas” como composição química ou mineralógica, distribuição do tamanho de partícula, área superficial, etc.; e
- Condições de processo adotadas nos experimentos.

De fato, dois materiais argilosos com a mesma composição podem se comportar de modos significativamente diferentes se processados em diferentes ciclos de trabalho. Como consequência, não existe um comportamento tecnológico “intrínseco” de uma argila e assim, é necessário fazer referência aos parâmetros tecnológicos utilizados nos testes. Além do mais, os métodos de caracterização e/ou os métodos de interpretação de dados devem ser continuamente atualizados com o objetivo de se levar sempre em conta os progressos tecnológicos que estão ocorrendo no setor.

A caracterização tecnológica pode ser realizada seguindo dois diferentes enfoques:

- Avaliando diretamente o comportamento tecnológico dos materiais cerâmicos nas simulações laboratoriais dos ciclos industriais de fabricação dos produtos cerâmicos como pisos, tijolos, porcelanas e outros; e
- Determinando as características de composição das matérias primas em comparação com as argilas normalmente usadas pelas indústrias cerâmicas, assumindo que estas argilas comportam-se adequadamente ao processo de fabricação.

Os primeiros são considerados métodos diretos ou simulativos, quanto mais confiáveis os experimentos mais segura é a simulação industrial. Os outros são métodos indiretos ou dedutivos, levando-se em conta que o comportamento tecnológico de um material argiloso

não é de modo algum determinado, mas por outro lado, é inferido que as matérias primas com composições semelhantes comportam-se de mesmo modo quando submetidas ao mesmo ciclo industrial.

O presente trabalho trata somente com os métodos diretos e tem como objetivo fornecer:

- Uma rápida visão dos vários processos de fabricação usados na indústria cerâmica;
- Informação sobre equipamentos básicos de laboratórios necessários a adequada simulação industrial;
- Uma lista de procedimentos de testes utilizados para avaliar o comportamento da cerâmica durante as várias fases do processamento; e
- Um critério de interpretação dos resultados e metodologias recomendadas para avaliar as diferenças dos materiais argilosos nas diferentes tipologias cerâmicas.

2. O Processamento Cerâmico

Argilas são basicamente matérias primas para a fabricação de cerâmicas tradicionais (ex: tijolos, telhas, pisos, louças sanitárias, louça de mesa etc.). Todos esses produtos são caracterizados por passarem em vários estágios durante a fabricação, incluindo, preparação da massa, conformação, secagem e queima realizados com diferentes instrumentos e tecnologias. Como regra, três principais linhas tecnológicas devem ser levadas em conta para simular, com propriedade, em escala laboratorial a fabricação de cerâmica de revestimento, tijolos, telhas e cerâmica branca (Tabela 1).

Uma primeira distinção pode ser feita entre:

- Tijolos, telhas e alguns tipos de pisos como o Klinker que não são esmaltados e portanto sofrem apenas uma única queima;
- Louça sanitária e a maioria dos revestimentos de pisos e paredes queimados com um sistema moderno de monoqueima da massa e do esmalte; e

Tabela 1. Exemplos de linhas de produção para diferentes tipologias cerâmicas

Estágios da produção	Linha 1 Tijolos e telhas e Klinker	Linha 2 Revestimento de pisos e paredes e louça de mesa (formas simples)	Linha 3 Louça sanitária e de mesa (peças complexas)
% argila	80-100	Branca -30-50 Vermelha- 60-80	45-55
Preparação da massa	Misturador, laminador (moagem a seco)	Moagem a umido (a seco) <i>spray drying</i>	Desaglomeração a umido
Conformação	Extrusão (15%-25% de água)	Prensagem (4%-8% de água)	Colagem por barbotina (30%-45% de água)
Secagem	Lenta (12-36 h)	Rápida (< 1 h)	Lenta (verde 20-24 h, branca 18-72 h)
Esmaltação	Não esmaltada (apenas o klinker é esmaltado)	Normalmente esmaltada (grés porcelanato não esmaltado)	esmaltado
Queima	Tijolo: 850-1100 °C/12-60 h Klinker: ~1200 °C ~40 h)	Forno a rolo Corpo poroso: ~1100 °C 30-45' Corpo denso: ~1200 °C 45-90')	Forno mufla Cadinhos: ~1300 °C 12-36 h Terracota: ~1000 °C 24-36 h

- Louça de mesa e alguns pisos que requerem a queima do biscuito antes da esmaltação, seguidos de esmaltação e queima do esmalte.

A notável complexidade dos processos de manutenção da cerâmica tradicional aparecem até mesmo nestes exemplos.

Uma exaustiva abordagem deste tema está muito aquém dos objetivos desta revisão ficando a cargo do leitor um estudo mais aprofundado¹⁻⁹.

Uma diferença importante entre a três linhas tecnológicas é a quantidade de argila na massa cerâmica: tijolos e telhas são feitos, em quase sua totalidade, de materiais argilosos, enquanto que a cerâmica branca (ex: porcelana) contém 50% de argila ou até mesmo entre 30% e 40% no caso do grés porcelanato. Já a cerâmica vermelha para revestimento de pisos e paredes exibem um valor intermediário de materiais argilosos.

Este é um aspecto crucial na caracterização tecnológica das argilas: simulações laboratoriais são mais fáceis e significativas para tijolos e telhas e seus resultados são diretamente transferíveis para a prática industrial (uma vez que o fator de escala seja adequadamente estimado). Já a simulação do processo industrial de cerâmica branca, deve se levar em conta o efeito dos materiais não argilosos presentes na composição: de fato, as propriedades tecnológicas das argilas em cada fase do processamento não correspondem a do corpo como um todo considerando os outros materiais. Esta é uma grande complicação para transferir os resultados de laboratório ao processamento industrial.

Outras diferenças relevantes referem-se a preparação do corpo e particularmente do tratamento da argila¹⁰ que é moída a seco ou a úmido, desaglomerada a úmido (louça de banho, mesa) ou simplesmente misturados sem nenhuma cominuição das partículas (tijolos).

Outras diferenças são encontradas no estágio de conformação como:

- Extrusão usado em tijolos, telhas e algumas cerâmicas para pisos^{3,6,11};
- Prensagem para a maioria dos revestimentos de pisos e paredes e peças simples de mesa^{8,9,12}; e
- Colagem por barbotina para louça sanitária ou para formas complexas de cerâmica de mesa¹³⁻¹⁷.

Secagem e queima são realizadas com ciclos de queima relativamente lentos para louça de mesa, sanitária, tijolos e telhas enquanto os ciclos rápidos são largamente adotados para revestimento de pisos e paredes. Além disso, diferentes condições de queima são dependentes do material cerâmico: produtos porosos (maiolica, tijolos, revestimento de paredes) são queimados em baixas temperaturas em relação aos produtos compactos (ex: grés porcelanato).

3. Simulação Laboratorial

Os equipamentos básicos para reproduzir em laboratório o processo industrial dos diferentes produtos cerâmicos são listados na Tabela 2, junto com os principais parâmetros de operação a serem controlados, assim como, a propriedades tecnológicas fundamentais para serem avaliadas durante o teste.

Os parâmetros de operação deveriam ser mantidos o mais próximo possível daqueles usados pelo processo industrial a ser simulado. Portanto, eles podem variar muito dependendo da tipologia do produto e do material cerâmico. Do mesmo modo, as propriedades podem variar bastante com os parâmetros de operação e com as características do produto. Entretanto, valores normalmente aceitos na prática industrial são resumidos na Tabela 3.

4. Caracterização Tecnológica

Uma apropriada reprodução do processamento industrial não é, entretanto, capaz de permitir uma profunda compreensão das causas de determinados comportamentos que uma argila assume durante o processamento, de modo que uma específica investigação é desejável. De fato, atenção particular deve ser dada em alguns aspectos considerados chaves no processo de fabricação, como reologia de barbotinas e pastas, que são a base para se entender o comportamento dos materiais argilosos durante a conformação, da dinâmica de secagem e do processo de sinterização.

A reologia das barbotinas argilosas tem sido tradicionalmente abordada por métodos empíricos, envolvendo equipamentos simples como taça Ford e viscosímetros Brookfield ou Gallenkamp. Embora fáceis e baratos, estes métodos não fornecem informações acuradas e confiáveis sobre os sistemas reológicos. Na última década, técnicas e instrumentos mais confiáveis têm sido introduzidos no controle da qualidade, assim como na pesquisa e no desenvolvimento do setor cerâmico industrial^{18,19}.

A reologia das pastas plásticas, como aquelas usadas na extrusão de tijolos, não tem sido bem investigada até os dias atuais, mesmo que métodos reológicos e modelos tenham sido propostos já há algum tempo para sistemas simplificados¹¹.

Por outro lado, numerosos testes empíricos (ex: limites de Atterberg, Pfefferkorn, índice de azul de metileno, Barna) são mais ou menos usados na prática para avaliar a plasticidade das argilas com o intuito de prever o comportamento durante a conformação. Alguns desses métodos fornecem resultados equivalentes (ex: índice de Atterberg e índice de azul de metileno) porém, outros são independentes (ex: índice de Pfefferkorn). Uma comparação com o teste mais popular está referenciado na literatura²¹⁻²².

Tabela 2. Equipamentos básicos de laboratórios para a simulação industrial do processo cerâmico, principais parâmetros de operação e propriedades tecnológicas medidas. As linhas 1, 2 e 3 referem-se a Tabela 1.

Linhas	Estágios da produção	Equipamento Básico	Principais parâmetros a serem controlados	Propriedades tecnológicas a serem medidas
1	Preparação da massa	Laminador, moinho de martelo	Quantidade de água, peneiramento, armazenamento	Distribuição de tamanho de partícula, mistura de trabalho
	Conformação	Extrusora	Taxa de extrusão, taxa de compressão	Plasticidade
	Secagem	Secador	Temperatura, umidade relativa	Contração na secagem, sensibilidade de secagem, resistência a flexão
	Queima	Forno tipo mufla	Ciclo tempo temperatura e posição no forno	Contração de queima, absorção de água densidade relativa, resistência a flexão
2	Preparação da massa	Moinho planetário, moinho de martelo	Carga no copo, meio moedor, classificação do moinho de martelos	Distribuição do tamanho de partícula, viscosidade, quantidade de água na mistura
	Conformação	Prensa hidráulica	Umedade de pós, armazenamento, seqüência de prensagem, pressão	Expansão na prensagem, resistência a flexão do corpo verde, densidade relativa, compressibilidade do pó
	Secagem	Secador	Temperatura, umidade relativa	Contração na secagem, resistência a flexão do corpo seco
	Queima	Forno a rolo, forno com gradiente	Ciclo tempo/ temperatura	Contração, absorção de água, densidade relativa, resistência a flexão
3	Preparação da massa	Misturador rápido	Tempo, quantidade de água, defloculantes, velocidade de rotação	Distribuição do tamanho de partícula, viscosidade, quantidade de água na mistura
	Conformação	Moldes de gesso	Tamanho da amostra, seqüência de colagem	Quantidade de água na mistura
	Secagem	Secador	Temperatura, umidade relativa	Contração na secagem, sensibilidade de secagem, resistência a flexão do corpo seco
	Queima	Forno mufla	Ciclo tempo/temperatura, posição no forno	Contração, absorção de água, densidade relativa, resistência a flexão

O processo de secagem consiste em uma evaporação progressiva da água acompanhada por um rearranjo da textura do corpo argiloso^{23,24}. Inicialmente, a evaporação ocorre na superfície do corpo com taxa constante, dependendo das condições do ambiente (temperatura, umidade relativa, velocidade do ar). A contração permite um fluxo de água em direção a superfície para balancear a perda pela evaporação. Este processo cessa quando o raio do menisco água-ar se equipara ao raio do poro: antes de atingir este ponto crítico, há uma queda da taxa de evaporação sem nenhuma contração. Sendo a taxa de perda de água substancialmente dependente das condições termo-higrométricas, a caracterização tecnológica é basicamente voltada para a quantificação da duração dos estágios de secagem com ou sem contração (curva de Bigot). De fato, diferentes contrações durante a secagem pode facilmente levar a fratura e a deformação dos produtos cerâmicos e tais efeitos deveriam ser evitados.

Existem vários procedimentos empíricos para avaliar o efeito da secagem dos corpos argilosos, sendo os mais comuns²⁵:

- Barelatografia: um instrumento simples para medição da curva de Bigot com registro simultâneo da perda de peso e contração (atualmente existem equipamentos comerciais para controlar tanto temperatura quanto umidade relativa)²⁶;
- Câmara climática: capaz de reproduzir o ciclo de secagem de uma planta industrial, especialmente os parâmetros temperatura, umidade relativa e fluxo de ar; e
- Teste de Müller Biehl: leva em consideração a contração e a taxa de perda de peso de um cilindro argiloso submetido a secagem forçada em suas bases²⁷.

Durante a queima, corpos cerâmicos são submetidos a uma série de reações químicas complexas envolvendo desidratação-desoxidrilização de minerais argilosos, combustão da matéria orgânica, transformações de fases, fusão parcial envolvendo a formação de fase líquida em altas temperaturas. Estas reações provocam várias mudanças físicas nas peças cerâmicas relacionadas com a contração, tamanho, forma de poros, densidade, propriedades mecânicas e térmicas.

Os vários tipos de cerâmica tradicional seguem diferentes padrões de sinterização: durante a queima de corpos porosos, por exemplo, domina a difusão superficial com nenhuma contração por enquanto o transporte de massa, que se dá principalmente por fluxo viscoso, colabora para a densificação de produtos como grés e grés porcelanato. Parâmetros simples de materiais argilosos, medidos em testes rotineiros não são capazes de revelar o comportamento de sinterização das cerâmicas porosas e densas, e então, outras técnicas devem ser aplicadas como:

- Microscópio de aquecimento para projetar curvas isotérmicas de sinterização com taxas constantes de aquecimentos;
- Difração de raios X para identificar as transformações de fase tanto em altas temperaturas como a temperaturas ambientes;
- Medidas de área superficial (BET) para entender os mecanismos de sinterização com prévia contração;
- Picnômetro a hélio para quantificar a porosidade fechada;
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para investigar a microestrutura dos corpos cerâmicos; e
- Microscopia com microsonda *in situ* para obter a composição química das fases vítreas e cristalinas.

Tabela 3. Principais propriedades tecnológicas do processamento cerâmico industrial: valores de referência geralmente aceitos na prática industrial.

Tipos de produtos	Parâmetros	Unidade	Variação ótima	Variação aceitável
Tijolos e Telhas	Índice plástico de Atterberg	% peso	15-25	10-35
	Limite plástico de Atterberg	% peso	18-25	18-30
	Contração na secagem (Sd)	cm m ⁻¹	5-8	3-10
	Resistência a flexão (sd)	MPa	3-10	2-15
	Bigot (perda de peso com a contração)	% peso	8-12	6-18
	Müller Biehl (DH*S _d /σ _d)	MPa ⁻¹	< 1,2	1,2-1,8
	Contração na queima	cm m ⁻¹	< 1,5	1,5-3,0
	Absorção de água	% peso	12-24	10-30
Revestimentos de pisos e paredes	Resistência a flexão na queima	MPa	12-22	4-30
	Expansão na prensagem	cm m ⁻¹	< 0,5	0,5-1,0
	Resistência a flexão do corpo verde	MPa	> 2	1-2
	Contração na secagem	cm m ⁻¹	± 0,3	± 0,5
	Resistência a flexão na secagem	MPa	> 4* > 2§ > 2§	3-4 1-2§
	Contração na queima	cm m ⁻¹	± 0,1*5-7§	< 0,5* 7-9§
	Absorção de água	% peso	12-16* < 0,1§	16-20* 0,1-0,5§
	Resistência a flexão após queima	MPa	> 25* > 50§	18-25* 35-50§
Louça de Mesa e banho	Viscosímetro brookfield	Pa s	150-180§ 70-90^	180-200§ 50-100^
	Viscosímetro Gallenkamp	°G	200-220§ 280-300^	185-200§ 270-310^
	Contração na secagem	cm m ⁻¹	2-3^ 4-5**	3-4^ 5-6**
	Resistência a flexão	MPa	> 6^	3-6^
	Contração na queima	cm m ⁻¹	< 10^ < 3**	10-13^ 3-5**
	Absorção de água	% peso	< 0,5^ 10-12**	0,5-1,0^ 12-15**
	Resistência a flexão na queima	MPa	> 70^ > 40**	60-70^ 30-40**

* monoporosa; §grés porcelanato, ^porcelana vítrea chinesa; ** terracota feldspática.

5. Conclusões

O uso dos métodos diretos ou simulativos para obter as propriedades tecnológicas das matérias primas tem sido relatado com o objetivo de fornecer uma visão geral dos ciclos industriais de produção, alguma informação sobre equipamentos básicos de laboratórios que simulem adequadamente o processo industrial, bem como os procedimentos de testes para a avaliação do comportamento tecnológico das argilas durante os estágios de processamento junto com os critérios de interpretação de dados e metodologias padrões para verificar as sutis diferenças entre os materiais argilosos usados em diferentes tipologias cerâmicas.

Em todos os eventos, os métodos diretos ou simulativos para testar o comportamento tecnológicos dos materiais argilosos têm vantagens e desvantagens que podem ser resumidas a seguir.

5.1. Prós

- Métodos simulativos permitem uma avaliação direta do comportamento tecnológico por meio de parâmetros simples freqüentemente usados na prática industrial;
- Métodos diretos permitem referenciar as propriedades tecnológicas e/ou o desempenho requerido pelos produtos cerâmicos que são definidos por técnicas padrões;
- Métodos simulativos são relativamente baratos em termos de investimentos com instrumentos e materiais de consumo; e
- Métodos diretos permitem obter resultados que podem ser transferíveis a indústria cerâmica evitando a interferência do comportamento tecnológico.

5.2. Contras

- Métodos diretos são os mais acurados e confiáveis, mais fiel é a simulação do processo industrial;

- Atenção deve ser dada em qualquer aplicação maquinal dos requisitos padrões ou industriais: existe um efeito escala entre laboratórios e plantas industriais que deve ser levado em conta;
- A caracterização tecnológica é consumida com o tempo e exige profissionais sempre atualizados com os processos industriais; e
- Na comunidade científica, uma aproximação simulativa é considerada grosseira e empírica, de modo que artigos baseados nestes métodos são normalmente desconsiderados.

Referências

1. Aiazzi, F. & Aiazzi, G. **Tecnologia ceramica: la stoviglieria**. Faenza Ed., 336 p., 1988.
2. Emiliani, T. & Emiliani, E. **Tecnologia dei processi ceramici**. Ceramurgica, 441 p., 1982.
3. Facincani, E. **Tecnologia ceramica: i laterizi**. Faenza Editrice, 255 p., 1986
4. Fortuna, D. **Tecnologia ceramica: i sanitari**. Faenza Editrice, 344 p., 1990
5. Jouenne, C.A. **Traité de céramique et matériaux minéraux**. Ed. Septima, 657 p., 1980.
6. Maggi, E. **Note pratiche sulla tecnica produttiva dei laterizi**. L'Ind. Ital. Laterizi, 3, 173-193; 6, 393-405, 1990.
7. Peco, G. **I prodotti ceramici dalla tradizione all'alta tecnologia**. Marzorati Ed., 1133 p., 1991.
8. SACMI Imola. **Tecnologia cerâmica applicata**. Ed. La Mandragora, 2001.
9. Venturi, V. **Tecnologia ceramica: le piastrelle**. Faenza Editrice, 269 p., 1986.

10. Cubbon, R. C. P. & Till, J. R. Preparation of ceramic bodies. **Ceramic Monographs**, suppl. Interceram, 29, 18 p., 1980.
11. Benbow, J. J., Bridgwater J. **Paste flow and extrusion**. Clarendon Press, 1993.
12. Van Groenou, A. B., Theory of dust pressing. **Ceramic Monographs**, suppl. Interceram, v. 31, n. 6, 10 p., 1982.
13. Hermann, R., Slip casting in practice. **Ceramic Monographs**, suppl. Interceram, v. 38, n. 4, 6 p., 1989.
14. Phelps, G. W., Slip casting. **Ceramic Monographs**, suppl. Interceram 31, 9 p., 1982.
15. Camm, J. & Walters, W. L., Semi-vitreous china, fine earthenware. **Ceram. Mon.**, Interceram, v. 32, n. 4, 10 p., 1983.
16. Gales, F., Vitreous china. **Ceramic Monographs**, suppl. Interceram, v. 36, n. 5, 8 p., 1987.
17. Schüller, K. H. Porcelain. **Ceramic Monographs**, suppl. Interceram, 28, 6 p., 1979.
18. Hogg, C. S. The testing of clay-water systems. **Ceramic Monographs**, suppl. Interceram, v. 34, n. 3, 4 p., 1985.
19. Schramm, G., Introduzione alla viscosimetria pratica. **Gebruder Haake**, 85 p., 1982.
20. Marsigli, M. & Dondi, M., **L'Industria dei Laterizi**, v. 46, p. 214-222., 1997.
21. Ginés, F., Feliu, C., Garcia-Ten, J & Sanz, V., Bol. Soc. Esp. **Ceram. Vidr.**, v. 36, n. 1, p. 25-30, 1997.
22. Dircetti, G., Dondi, M., Raimondo, M., Zannini, P., **L'Industria dei Laterizi**, v. 74, n. 101-110, 2002.
23. Scherer, G. W., J. Am. **Ceram. Soc.**, v. 73, n.1, p. 3-14, 1990.
24. Scholz, R. & Gardeik, H. O., Drying processes for porous materials. **Ceram. Mon.**, suppl. Interceram 29, 16 p., 1980.
25. Chiari, B. von, cfi/Ber. DKG, v. 7, n. 8, p. 410-413; v. 9, n. 10, p. 482-486, 1986.
26. Tari, G., Ferreira, J. M. F., **Ceramurgia**, v. 28, n. 6, p. 363-368, 1997.
27. Ratzenberger H., Ziegelindustrie Int., v. 43, n. 6, p. 348-354, 1990.