

## Avaliação de uma Metodologia para a Formulação de Massas para Produtos Cerâmicos – Parte I

**Rodrigo Tognotti Zauber<sup>a,b</sup>, Anselmo Ortega Boschi<sup>b\*</sup>**

<sup>a</sup>*Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais*

<sup>b</sup>*Laboratório de Revestimentos Cerâmicos - LaRC, Departamento de Engenharia de*

*Materiais - DEMa, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar,*

*Rod. Washington Luiz, km. 235, 13565-905 São Carlos - SP, Brasil*

*\*e-mail: daob@power.ufscar.br*

**Resumo:** Nesse trabalho, apresenta-se a avaliação de uma metodologia para a formulação de massas para porcelanato queimado em ciclo rápido. O desenvolvimento de formulações para a fabricação de produtos cerâmicos é uma etapa do processo produtivo associada à realização de muitos experimentos até a obtenção de uma boa massa, com dificuldades adicionais se o produto de interesse for queimado em ciclo rápido. A técnica de planejamento de experimentos com misturas foi utilizada para formular massas e avaliar os efeitos dos teores de suas três matérias-primas na absorção de água, na retração linear de queima e no módulo de resistência à flexão das peças produzidas, visando à obtenção de produtos do tipo porcelanato queimado em ciclo rápido. As massas também foram avaliadas quanto às curvas de compactação e gresificação. Os resultados permitiram identificar formulações que, adequadamente processadas, originaram produtos do tipo porcelanato.

**Palavras-chave:** *formulação de massas, gresificação, porcelanato*

### 1. Introdução

A formulação de massas para a fabricação de produtos cerâmicos é uma etapa de pesquisa associada a muitos testes em escala de laboratório e posteriormente em escala semi-industrial, até o desenvolvimento de uma massa adequada para a produção industrial. Se esta etapa de desenvolver e caracterizar o comportamento das massas formuladas for realizada de maneira descuidada (alterando-se aleatoriamente os teores de cada matéria-prima nas formulações testadas sem nenhum cuidado estatístico), mesmo que se obtenha uma “boa massa”, dificilmente se terá conhecimento do efeito que a variação do teor de alguma matéria-prima causará nas características do produto<sup>1</sup>.

As indústrias de produtos cerâmicos queimados em ciclo rápido, como é o caso da indústria de pisos e revestimentos, ainda encontram duas dificuldades adicionais quanto à formulação de massas:

- as técnicas de formulação de massas com o uso dos diagramas de equilíbrio de fases são pouco utilizados, devido à inadequação destes diagramas para os produtos queimados em ciclo rápido, que permanecem apenas poucos minutos, durante a queima, em temperaturas superiores a 1000° C; e

- a variabilidade das características físicas, químicas e mineralógicas das matérias-primas naturais empregadas requer constantes ajustes da formulação para manter o controle da produção e a constância das características do produto acabado dentro de intervalos aceitáveis.

Neste trabalho, a metodologia para o desenvolvimento de formulações foi aplicada em produtos do tipo porcelanato, com a técnica de planejamento de experimentos com mistura<sup>2,3</sup>. O objetivo do experimento foi obter produtos com características compatíveis com as exigidas para porcelanato, sendo avaliadas a retração linear de queima, a absorção de água e o módulo de resistência à flexão das peças produzidas com as massas formuladas em função da variação dos teores das matérias-primas. O comportamento das massas também foi avaliado com as curvas de compactação e gresificação.

O presente trabalho está dividido em duas partes:

- na primeira, são apresentadas algumas considerações sobre a metodologia de planejamento de experimentos com misturas, a caracterização das matérias-primas utilizadas e a definição das formulações; e

- na segunda, são apresentados o procedimento experimental, os resultados das caracterizações antes e após a queima das massas formuladas, e os ajustes feitos no processamento das massas para adequá-las às exigências normativas dos produtos do tipo porcelanato.

## 2. Planejamento de Experimentos com Misturas

O planejamento de experimentos com misturas é uma técnica estatística desenvolvida para o estudo de misturas de matérias-primas, situação na qual não é possível a alteração isolada do teor de uma única matéria-prima. Ou seja, o aumento do teor de uma certa matéria-prima na formulação é acompanhado de uma redução dos teores das outras matérias-primas e, na prática, dificilmente consegue-se identificar se o efeito causado na propriedade medida pela alteração na formulação foi devido ao aumento do teor da matéria-prima ou ao decréscimo dos teores das outras matérias-primas.

A técnica, se corretamente utilizada, fornece como respostas equações que descrevem a variação das propriedades de interesse em função dos teores das matérias-primas nas formulações, permitindo que sejam estimadas as propriedades de interesse de formulações não-ensaiadas. A utilização da técnica requer, inicialmente, a definição do intervalo de variação dos teores das matérias-primas nas formulações e do grau das equações que descreverão as variações das propriedades.

A Figura 1 representa graficamente o espaço amostral de todas as formulações possíveis constituídas por misturas das matérias-primas A, B e C, variando entre 0% e 100%. No ambiente industrial, entretanto, raras são as ocasiões em que se deseja conhecer o comportamento de alguma propriedade ou característica das misturas em todo o espaço amostral; usualmente, deseja-se conhecer o comportamento de formulações com composições ao redor de uma formulação já em uso ou estudar alguma região específica. Na Figura 1, a formulação constituída de 45% da matéria-prima A, 37% da matéria-prima B e 18% da matéria-prima C é representada pelo ponto marcado como \*, e o círculo ao redor deste ponto exemplifica uma região amostral identificada como interessante para avaliar alterações na formulação original. Se as formulações forem definidas aleatoriamente dentro desta região, será necessário formular e processar diversas novas massas para estudá-la satisfatoriamente. Ao considerarmos que as formulações industriais costumam conter mais de três matérias-primas, evidenciamos a dificuldade de compreender o comportamento das propriedades de interesse quando a formulação é alterada.

A metodologia de planejamento de experimentos com misturas é uma ferramenta muito eficiente em situações como esta. Ao definirmos os intervalos de variação dos teores das matérias-primas, definimos uma região dentro do espaço amostral (como o triângulo interno na Figura 1) que será

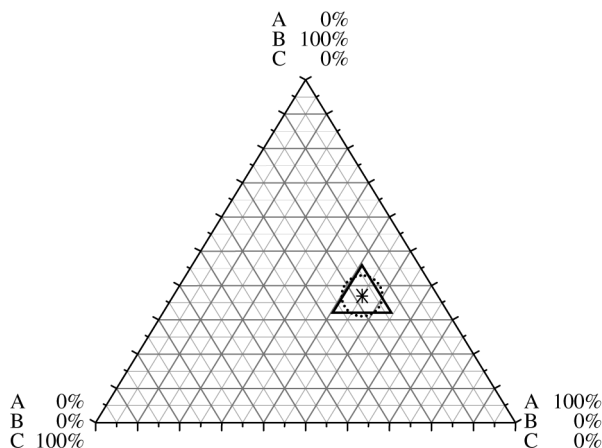
avaliada pelas massas a serem formuladas e processadas. O ajuste de uma equação linear para descrever as propriedades dentro desta região amostral necessita de três formulações diferentes a serem avaliadas, situadas nos vértices do triângulo interno; para o ajuste por equações não-lineares, são necessárias mais formulações, situadas sobre as arestas ou contidas no triângulo interno. Em formulações já em uso, nas quais se sabe que mesmo uma pequena alteração do teor de uma dada matéria-prima causa alteração significativa nas propriedades do produto, ou quando se deseja avaliar um amplo intervalo de variação dos teores das matérias-primas, é sugerido que seja aplicado um modelo para o ajuste de uma equação de segundo grau ou ao menos que uma formulação correspondente ao ponto central da região amostral seja avaliada.

Em um experimento no qual a técnica de planejamento de experimentos com misturas foi utilizada para avaliar a absorção de água de peças produzidas com massas constituídas de argila, feldspato e areia, queimadas em ciclos longos<sup>4</sup>, identificou-se a necessidade de padronizar algumas variáveis no início do experimento, tal como a densidade aparente das peças prensadas e secas com uma tolerância de  $\pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ . Assim, a identificação de condições padronizadas de processamento ou de variáveis de processo antes dos ensaios é uma etapa fundamental para permitir que as variáveis analisadas sejam apenas os teores das matérias-primas nas diferentes formulações.

Maiores detalhes teóricos e práticos sobre a técnica, assim como o estudo simultâneo de variáveis de mistura e de processo, podem ser encontrados em<sup>2,5,6</sup>.

## 3. Caracterização das Matérias-Primas

Três matérias-primas pré-moídas foram utilizadas para a avaliação da metodologia: uma argila; um caulim; e um fundente (agalmatolito). As matérias-primas foram analisadas quanto a características físicas (distribuição de tama-



**Figura 1.** Espaço amostral das misturas das matérias-primas A, B e C; formulação constituída por 45% de A, 37% de B e 18% de C (\*) e regiões selecionadas para estudo (círculo tracejado e triângulo interno).

no de partículas – DTP, índice de azul de metileno – IAM, densidade real –  $\rho_r$ , e teor de matéria orgânica – MO), químicas e mineralógicas, à densidade aparente após secagem ( $\rho_{ap}$ ) dos corpos de prova granulados com  $7,5 \pm 1,0\%$  de umidade (base seca) e compactados a 49 MPa e à absorção de água (AA), retração linear (RL) e módulo e resistência à flexão (MRF) de corpos de prova queimados em forno ciclo rápido a  $1220^\circ\text{C}$ , com duração de setenta minutos e cinco minutos de patamar na temperatura máxima. Na Tabela 1 têm-se os resultados das análises de DTP das matérias-primas, feito por sedimentometria de raios X, em um sedígrafo Micromeritics Sedigraph 5100.

A densidade real, o índice de azul de metileno ou capacidade de troca de cátions e o teor de matéria orgânica das matérias-primas são apresentados na Tabela 2. Os procedimentos destas análises podem ser encontrados em<sup>3,7</sup>.

A composição química das matérias-primas normalizada para perda ao fogo – PF – igual a zero, é apresentada na Tabela 3, assim como a perda ao fogo. As análises foram feitas por fluorescência de raios X, em um equipamento Philips PW 2400.

As fases cristalinas identificadas nas matérias-primas são apresentadas na Tabela 4, sendo também apresentados os resultados da análise racional<sup>8</sup>. As análises foram feitas por difração de raios X em um equipamento Siemens 5005 utilizando a radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), a 40 KV e 40 mA, com intervalo de varredura (em  $2\theta$ ) de  $4^\circ$  a  $75^\circ$ , passo de  $0,033^\circ$  e 1s por passo. A identificação das fases foi realizada comparativamente entre as fichas-padrão do JCPDS e os difratogramas obtidos.

A caracterização das matérias-primas na compactação e na queima é apresentada na Tabela 5. Os valores correspondem à média de cinco corpos de prova, e as densidades aparentes dos corpos de prova avaliados na queima foram de  $1,84 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$  para a argila e o caulim e de  $1,80 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$  para o fundente.

**Tabela 1.** Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas, percentual em massa.

Diâmetro esférico equivalente - DEE - ( $\mu\text{m}$ )	Massa acumulada menor que DEE (%)		
	Argila	Caulim	Fundente
103,00	100,0	99,4	99,8
52,00	99,3	96,2	99,6
26,00	93,9	87,5	97,2
13,00	83,3	75,2	78,7
6,50	71,6	60,4	54,5
3,30	59,5	42,1	34,2
1,60	48,9	26,6	21,1
0,82	37,9	13,2	12,6
0,41	24,1	4,1	5,6
0,22	13,1	1,5	-
DEE médio ( $\mu\text{m}$ )	1,7	5,2	5,5

## 4. Definição das Formulações

A definição das formulações a serem ensaiadas em um experimento com misturas depende das definições prévias dos intervalos de variação dos teores das matérias-primas e do grau do modelo que se deseja ajustar aos resultados experimentais.

As massas deste trabalho foram formuladas buscando-se as seguintes características de interesse, identificadas

**Tabela 2.** Densidade real, índice de azul de metileno e teor de matéria orgânica das matérias-primas; nd = não determinado.

Matéria-prima	$\rho_r$ ( $\text{g/cm}^3$ )	IAM (meq AM/100 g)	MO (% em massa)
Argila	2,62	19,5	2,6
Caulim	2,62	2,6	nd
Fundente	2,87	3,5	nd

**Tabela 3.** Composição química das matérias-primas normalizada (percentual em massa); nd = não determinado e \* corresponde a outros óxidos.

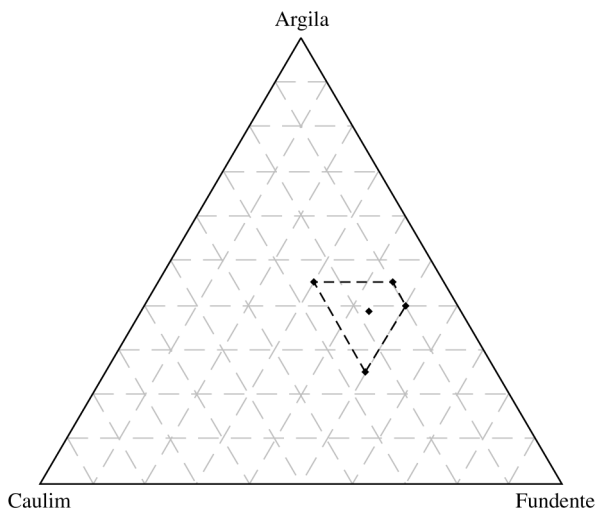
Óxidos (%)	Composição química (PF = 0)		
	Argila	Caulim	Fundente
SiO <sub>2</sub>	74,7	55,9	49,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,8	42,1	38,0
K <sub>2</sub> O	1,2	1,2	10,1
Na <sub>2</sub> O	nd	nd	0,4
MgO	0,8	nd	0,3
CaO	0,1	0,2	0,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,8	0,2	0,7
TiO <sub>2</sub>	1,5	nd	0,3
*	0,1	0,3	0,3
PF	8,6	12,7	4,7

**Tabela 4.** Fases cristalinas identificadas e análise racional das matérias-primas (percentual em massa).

Fases identificadas (%)	Argila	Caulim	Fundente
caulinita	36,1	85,9	5,7
muscovita	9,3	5,8	81,2
vermiculita	2,3	-	-
pirofilita	-	-	7,2
talco	-	-	0,9
quartzo	46,5	4,5	-
feldspato de potássio e bário	-	2,8	-
albita	-	-	3,4
ankerita	-	0,8	-
anatásio	1,4	-	-
hematita	1,7	-	-

**Tabela 5.** Densidade aparente após secagem, absorção de água, retração linear e módulo de resistência à flexão dos corpos de prova das matérias-primas.

Características avaliadas	Argila	Caulim	Fundente
$\rho_{ap}$ a 49 MPa (g/cm <sup>3</sup> )	1,99 ± 0,01	1,81 ± 0,01	1,88 ± 0,01
AA (%)	7,12 ± 1,01	13,72 ± 0,58	7,43 ± 0,66
RL (%)	7,0 ± 0,1	4,9 ± 0,1	4,1 ± 0,1
MRF (MPa)	44,2 ± 6,3	21,9 ± 3,4	44,2 ± 9,1



**Figura 2.** Espaço amostral do experimento.

**Tabela 6.** Composição das massas formuladas, percentual em massa.

Massa	Argila (%)	Caulim (%)	Fundente (%)
1	25,00	25,00	50,00
2, 5, 7	38,75	17,50	43,75
3	40,00	10,00	50,00
4	45,00	10,00	45,00
6	45,00	25,00	30,00

**Tabela 7.** Características de interesse das massas formuladas.

Característica	Massa				
	1	2, 5 e 7	3	4	6
partículas > 52 µm (%)	1,4	1,1	0,9	0,9	1,4
partículas < 1,6 µm (%)	29,8	33,3	33,3	34,7	35,4
IAM (meq AM/100 g)	7,3	9,5	9,8	10,6	10,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,9	1,0	1,1	1,2	1,1
Óxidos alcalinos (%)	5,9	5,3	5,9	5,4	4,0

como favoráveis à obtenção de porcelanato de massa clara, com boa compacidade na prensagem<sup>3</sup>: menos do que 3% de partículas maiores que 50 µm, mais do que 25% de partículas

menores que 2 µm, valores de IAM maiores que 5 meqAM/100 g e teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inferiores a 1,5% e de óxidos alcalinos superiores a 4% (teores normalizados para PF igual a zero). Assim, os intervalos de variação dos teores das matérias-primas nas massas formuladas foram definidos para permitir que estas características fossem obtidas, sendo eles:

- 25% a 45% para a argila;
- 10% a 25% para o caulim; e
- 30% a 50% para o fundente.

As formulações foram definidas pelo *software* Minitab 13.30, sendo a seqüência de processamento das massas formuladas realizada de maneira aleatória. O sistema foi planejado para o ajuste de um polinômio de primeira ordem (modelo linear) com a presença de uma formulação no ponto central do espaço amostral, replicada três vezes para possibilitar a estimativa dos erros do modelo a ser ajustado. Para tal, sete massas com cinco diferentes formulações foram necessárias: quatro formulações nos vértices (massas 1, 3, 4 e 6) e uma formulação preparada em triplicata (massas 2, 5 e 7) no centro do espaço avaliado. Na Figura 2 tem-se a representação gráfica do espaço amostral, e na Tabela 6 têm-se as composições das massas formuladas.

As características de interesse das massas formuladas (Tabela 7) confirmam a adequação das massas às características desejadas.

## Referências

1. Villafranca, R. R. **Diseño de experimentos para la optimización de mezclas**. Castellon: ATC, 1999. Não paginado.
2. Montgomery, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 2. ed. New York: John Wiley and Sons, 1984. 538 p.
3. Zauberas, R. T. **Desenvolvimento de uma Metodologia para a Formulação e o Processamento de Massas para Porcelanato**. 2004. 288p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2005.
4. Zauberas, R. T., et al. Planejamento estatístico de experimentos aplicado ao desenvolvimento de formulações para revestimentos cerâmicos. **Cerâmica**, v. 50, n. 313, p. 33-37, jan.-mar. 2004.
5. Box, G. E. P.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S. **Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building**. New York: John Wiley and Sons, 1978. 653 p.
6. Cornell, J. A. **Experiments with mixtures**. New York: Wiley, 1981, 305 p.
7. Funk, J. E.; Dinger, D. R. **Predictive process control of crowded particulate suspensions: applied to ceramic manufacturing**. Norwell: Kluwer Academic Publishers, 1997. 786 p.
8. Fiori, C.; Fabbri, B.; Ravaglioli, A. **Materie prime ceramiche vol.I: studi, ricerche e tecnologie in Italia**. Faenza: Faenza Editrice, 1989. 322 p.