

## Estudo da Validade da Reformulação de Massas Baseada Exclusivamente na Composição Química de uma Massa Industrial de Porcelanato Esmaltado

Rodrigo Y. Xavier<sup>a</sup>, Geocris R. dos Santos<sup>a,b</sup>,

Fábio G. Melchades<sup>a,b</sup>, Anselmo O. Boschi<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup>Laboratório de Revestimentos Cerâmicos – LaRC,  
Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa,  
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Rod. Washington Luiz, Km 235,  
CP 2068, 13574-970, São Carlos - SP, Brasil

<sup>b</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFSCar

\*email: daob@ufscar.br

**Resumo:** Na prática industrial a formulação e reformulação de massas cerâmicas têm sido usualmente feita por tentativa e erro, tomando por base a larga experiência de alguns profissionais. Essa metodologia, entretanto, é bastante limitada e geralmente demanda tempo e recursos consideráveis. Dentre as metodologias propostas para sistematizar a reformulação de massas cerâmicas há uma que se baseia exclusivamente na composição química da massa industrial e busca identificar combinações das matérias-primas que possuam a mesma composição da massa industrial. Por outro lado, há outras metodologias com o mesmo objetivo que levam em consideração outros parâmetros para assegurar o sucesso da reformulação. Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi verificar a validade da metodologia que se baseia exclusivamente na composição química da massa utilizando programação linear para resolver o sistema de equações. A massa padrão utilizada foi uma massa industrial de porcelanato esmaltado.

**Palavras-chave:** *porcelanato esmaltado, reformulação, programação linear.*

### 1. Introdução

Por razões diversas, exaustão da jazida, variações de preço, variações de propriedades, etc., é muito comum que as indústrias cerâmicas precisem reformular suas massas, ou seja, desenvolver outras formulações que apresentem o mesmo comportamento da massa industrial. Uma das metodologias sugeridas para a reformulação, para a qual existem softwares especializados no mercado, se baseia exclusivamente na composição química das matérias-primas e da massa e tem por objetivo identificar combinações das matérias-primas que reproduzam a composição química da massa industrial.

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi estudar a validade da reformulação de massas baseada exclusivamente na reprodução da composição química da massa industrial, assim como identificar os possíveis desvios dessa metodologia.

### 2. Procedimento Experimental

A **massa industrial (MI)** escolhida foi uma massa de porcelanato esmaltado, já atomizada.

As matérias-primas selecionadas para reproduzir a formulação da massa industrial foram as tradicionalmente utilizadas em composições de porcelanatos esmaltados no Brasil, argilas, feldspato, filitos e talco (Tabela 1).

Inicialmente determinou-se a composição química de todas as matérias-primas e da massa industrial, por fluorescência de raios X. Com base nesses resultados, utilizando-se o software Maple para a solução dos sistemas de equações lineares, foram desenvolvidas três novas formulações (F1, F2 e F3), representadas na Tabela 2, através das quais buscou-se reproduzir a composição química da massa industrial, a partir de distintas combinações das matérias-primas disponíveis.

No que se refere ao comportamento durante a fabricação as novas formulações e a massa industrial (MI) foram caracterizadas quanto à compacidade, módulo de ruptura à flexão após secagem (MRFs). Para caracterizar o comportamento durante a queima e o produto final foram avaliadas a perda ao fogo (PF), a absorção de água (AA), a retração linear de queima (RLq), o módulo de ruptura à flexão após a queima (MRFq), o índice de piroplasticidade (IP), a cor após a queima e o coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ).

#### 2.1. Detalhamento do procedimento experimental

##### 2.1.1. Preparação das massas

As formulações F1, F2 e F3 foram moídas em cargas de 1000 g, com adição de 65% de água e 0,6% de defloculante (TPF) sobre o total de matérias-primas. O tempo de moagem em moinho periquito foi determinado para a obtenção de resíduo entre 2 a 3% em peneira ABNT #325 (abertura de 44  $\mu\text{m}$ ). A seguir as barbotinas foram secas em estufa elétrica e então, desagregadas em almofariz até passagem completa pela peneira ABNT #45 (abertura de 350  $\mu\text{m}$ ). As mesmas foram umidificadas com adição de 7,0% de água sobre as composições desagregadas e granuladas em peneira apropriada e repousaram em recipiente hermeticamente fechado por 24 horas.

##### 2.1.2. Curva de compactação

A densidade real (DR) das composições foi medida por picnometria com gás hélio para assegurar a comparabilidade das avaliações das compacidades.

Para o levantamento das curvas de compactação das novas formulações as densidades aparentes (DA) dos compactos obti-

**Tabela 1.** Análises químicas das matérias-primas disponíveis e da massa industrial (MI).

| Matérias-primas (%) | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO  | MgO   | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | P.F.  |
|---------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|-------|------------------|-------------------|-------|
| Argila P            | 56,53            | 28,74                          | 1,13                           | 1,54             | 0,05 | 0,13  | 0,48             | 0,04              | 11,25 |
| Argila ME           | 71,29            | 15,90                          | 1,27                           | 1,08             | 0,23 | 0,19  | 1,68             | 0,05              | 8,05  |
| Argila O            | 63,98            | 23,32                          | 1,07                           | 1,06             | 0,04 | 0,13  | 1,57             | 0,04              | 8,61  |
| Argila SH           | 54,55            | 28,23                          | 0,69                           | 0,12             | 7,41 | 0,45  | 1,32             | 4,53              | 2,61  |
| Feldspato           | 78,62            | 14,39                          | 0,62                           | 0,01             | 0,28 | 0,01  | 1,54             | 3,53              | 1,00  |
| Filito FT1          | 78,68            | 12,12                          | 0,58                           | 0,56             | 0,02 | 1,62  | 3,61             | 0,05              | 2,62  |
| Filito FT3          | 65,94            | 19,06                          | 2,96                           | 0,74             | 0,03 | 1,39  | 6,57             | 0,07              | 3,06  |
| Filito FT5          | 64,77            | 19,26                          | 3,41                           | 1,75             | 0,03 | 1,14  | 5,54             | 0,11              | 3,76  |
| Talco TC2           | 53,20            | 8,39                           | 4,84                           | 0,45             | 1,81 | 22,55 | 0,05             | 0,18              | 7,34  |
| Massa MI            | 68,99            | 17,20                          | 1,50                           | 0,74             | 0,66 | 2,26  | 2,21             | 1,12              | 4,94  |

**Tabela 2.** Novas formulações obtidas para reproduzir a composição química da massa industrial (MI).

| Matérias-primas (%) | F1    | F2    | F3    |
|---------------------|-------|-------|-------|
| Argila P            | 19,6  | 0,00  | 7,36  |
| Argila ME           | 3,52  | 25,15 | 34,62 |
| Argila O            | 0,00  | 17,38 | 0,00  |
| Argila SH           | 4,71  | 6,58  | 3,23  |
| Feldspato           | 23,41 | 21,12 | 31,21 |
| Filito FT1          | 28,14 | 13,32 | 0,00  |
| Filito FT5          | 13,15 | 1,37  | 0,42  |
| Filito FT3          | 0,00  | 6,61  | 14,36 |
| Talco TC2           | 7,47  | 8,46  | 8,8   |

dos por prensagem, em três pressões de compactação, 250, 350 e 433 kgf.cm<sup>-2</sup>, foram medidos após a secagem em estufa a 110°C. Avaliou-se também o módulo de ruptura à flexão após secagem dos corpos de prova produzidos nestas condições em comparação com a massa industrial.

### 2.1.3. Preparação dos corpos de provas (para a queima)

Para evitar os possíveis efeitos da variação da densidade aparente dos compactos e assegurar a comparabilidade dos resultados, variou-se a pressão de compactação (F1 - 267 kgf.cm<sup>-2</sup>, F2 e F3 - 250 kgf.cm<sup>-2</sup> e MI - 367 kgf.cm<sup>-2</sup>) de modo a assegurar que todos os corpos de provas tivessem aproximadamente a mesma densidade aparente (DA) após a prensagem.

### 2.1.4. Comportamento durante a queima e do Produto queimado

Para o levantamento da curva de gresificação, os corpos de prova foram queimados utilizando-se uma curva de queima típica de porcelanato esmaltado, em 5 temperaturas máximas, com ciclos de queima da ordem de 45 minutos. Os corpos de provas foram utilizados para a determinação da retração linear de queima (RLq), perda ao fogo (PF), absorção de água (AA) e o módulo de ruptura à flexão (MRFq). Também foi medido o índice de piroplasticidade (IP) de cada composição, sendo esta medida feita na temperatura de máxima retração linear após a absorção de água dos corpos se tornar inferior a 0,5%.

A cor dos produtos queimados foi avaliada por colorimetria utilizando-se o espectrofotômetro Konica Minolta, modelo CM-2600d, avaliando a coordenada colorimétrica L\*, que indica a escala variando de zero a cem (variação do preto ao branco absoluto, respectivamente) para todas as formulações em todas as temperaturas de queima mencionadas acima.

Também foi avaliado o coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) em distintos intervalos de temperaturas, após a análise dilatométrica

realizada com corpos de provas com absorções de água próximas a 0,5%. O ensaio foi realizado com taxa de aquecimento de 5 °C/min da temperatura de 20 até 800 °C em dilatômetro BP Engenharia, modelo RB3000.

## 3. Resultados e Discussões

A Tabela 1 apresenta as composições químicas das matérias-primas disponíveis para o estudo e da massa industrial utilizada como referência para o trabalho de reformulação. Observa-se que, dado o conjunto de matérias-primas disponíveis, é possível reproduzir a composição química da massa industrial a partir de distintas combinações das matérias-primas.

Com base na programação linear, realizada com o auxílio de um software matemático, foram obtidas as formulações F1, F2 e F3, apresentadas na Tabela 2, cujas composições químicas foram projetadas para reproduzirem a composição química da massa industrial. A Tabela 3 apresenta as análises químicas das novas formulações estimadas a partir da análise química das matérias-primas, em comparação com a composição química da massa industrial (MI). Como esperado, pode-se perceber que as composições químicas de todas as formulações são bastante próximas.

### 3.1. Propriedades físicas antes da queima

As curvas de compactação das novas formulações e da massa industrial são apresentadas na Figura 1. Pode-se notar uma variação considerável entre os comportamentos das novas formulações e a massa industrial, sendo que as primeiras apresentaram densidades aparentes superiores às da massa industrial às mesmas pressões de compactação.

A Figura 2 apresenta os módulos de ruptura à flexão das amostras secas (MRFs) nas três pressões de compactação utilizadas. Pode-se notar que, muito embora todas as massas tenham apresentado comportamentos similares (formato das curvas), há diferenças significativas entre elas.

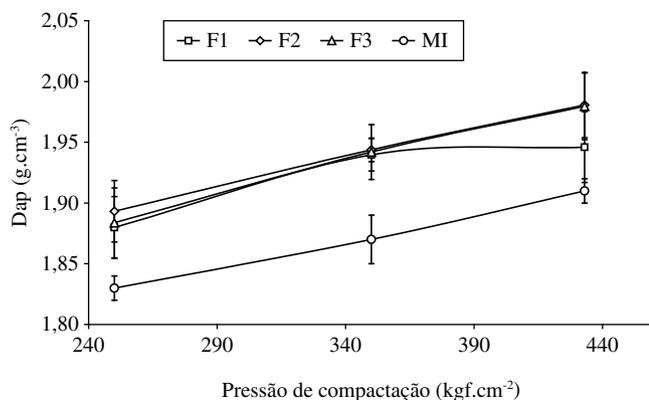
Interessante destacar que a massa industrial apresentou densidade aparente inferior a todas as massas reformuladas, mas ainda assim sua resistência mecânica antes da queima é superior à resistência das massas F1 e F3, avaliadas através do MRF após a secagem. Para a fabricação de porcelanatos esmaltados, almeja-se antes da queima a obtenção de massas com a maior densidade aparente possível e com a maior resistência mecânica. Neste sentido, verifica-se que a formulação F2 é aquela que apresenta o melhor comportamento antes da queima, dentre as quatro composições avaliadas<sup>2</sup>.

Do ponto de vista do principal objetivo do trabalho – avaliar a validade da reformulação de uma massa industrial exclusivamente através da reprodução de sua composição química – convém destacar que as quatro composições apresentaram comportamentos antes da queima bastante distintos.

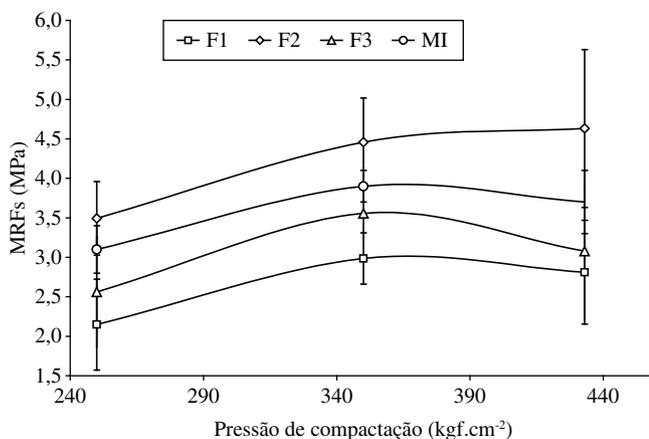
Parte das diferenças de comportamento entre as novas formulações e a massa industrial pode ser devida às diferenças nas condições de preparação. Entretanto, se considerarmos que todas as novas formulações foram preparadas da mesma forma e possuem a mesma composição química, era de se esperar que apresentassem comportamentos similares. Portanto, pode-se concluir, com base nas diferenças observadas entre os comportamentos das novas formulações, que outros fatores, além da composição química, desempenham papel relevante na determinação do comportamento antes da queima e precisam ser levados em consideração ao se fazer uma reformulação de massa.

**Tabela 3.** Análises químicas estimadas das novas formulações e da massa industrial (MI).

| Óxidos (%)                     | F1    | F2    | F3    | MI    |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 69,20 | 69,48 | 69,56 | 68,99 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 17,46 | 16,80 | 16,58 | 17,20 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,42  | 1,41  | 1,60  | 1,50  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,77  | 0,65  | 0,65  | 0,74  |
| CaO                            | 0,58  | 0,77  | 0,57  | 0,66  |
| MgO                            | 2,35  | 2,33  | 2,28  | 2,26  |
| K <sub>2</sub> O               | 2,32  | 2,10  | 2,11  | 2,21  |
| Na <sub>2</sub> O              | 1,09  | 1,09  | 1,29  | 1,12  |
| P.F.                           | 4,64  | 5,15  | 5,14  | 4,94  |



**Figura 1.** Curvas de compactação das novas formulações e da massa industrial (MI).



**Figura 2.** Variação do módulo de ruptura à flexão das amostras secas (MRFs) com a pressão de compactação para as novas formulações e a massa industrial.

### 3.2. Propriedades físicas após a queima

A Tabela 4 indica os valores de densidade real (DR) e da compacidade (relação entre a densidade aparente após secagem e a densidade real) apresentados pela massa industrial e pelas novas formulações para os corpos de prova utilizados para a avaliação do comportamento durante e após a queima. Conforme mencionado anteriormente, a pressão de prensagem de cada uma das composições foi estabelecida com o objetivo de manter a mesma compacidade em todas as massas testadas e, com isso, evitar as possíveis influências desta variável sobre o comportamento durante a queima.

As variações da retração linear de queima (RLq) e da absorção de água (AA) com a máxima temperatura de queima, para todas as massas estudadas, são apresentadas nas Figuras 3 e 4, respectivamente. Nota-se que o comportamento apresentado pelas composições F1 e F3 é semelhante, assim como para as composições F2 e MI. Percebe-se também a maior fusibilidade apresentada por todas as novas formulações em relação à massa industrial, sendo a absorção de água de 0,5% alcançada à temperatura de 1146 °C para as formulações F1 e F3 e 1168 °C para a formulação F2, sendo que a massa industrial somente atingiu esse valor de absorção de água à 1178 °C.

É interessante notar que as formulações F1 e F3 apresentaram comportamentos muito semelhantes, o que pode ser visto como uma indicação de que a substituição do feldspato pelo filito pode ser feita sem perda de fusibilidade da massa, pois as formulações F1 e F3 eram as que apresentavam maiores teores de filitos e feldspatos respectivamente. Novamente é possível verificar que muito embora as quatro massas apresentem a mesma composição química, a caracterização realizada indicou diferenças notáveis de fusibilidade entre as mesmas. Acredita-se que outros fatores além da composição química, tais como a distribuição de tamanhos de partículas e especialmente a composição mineralógica das matérias-primas utilizadas como fontes precursoras dos óxidos de interesse, sejam capazes de influenciar o comportamento das massas durante a queima<sup>3,4</sup>.

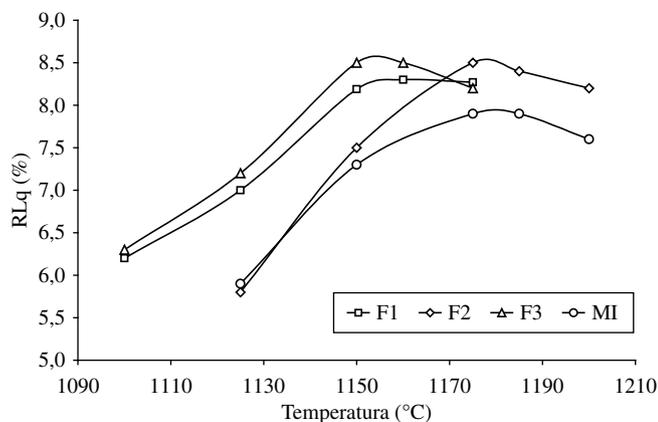
A Tabela 5 apresenta as perdas ao fogo (PF) e módulos de ruptura à flexão após a queima (MRFq). A exemplo das demais propriedades analisadas, também é possível verificar variações significativas entre as massas analisadas. Convém enfatizar as grandes diferenças detectadas nos módulos de ruptura à flexão das massas reformuladas em comparação com a massa industrial, as quais apresentaram valores consideravelmente mais elevados.

Os índices de piroplasticidade (IP) e as flechas das deformações sofridas pelos corpos de provas são apresentados na Tabela 6. As temperaturas utilizadas neste ensaio foram de 1155 °C para as composições F1 e F3, e 1175 °C para a F2 e MI, temperaturas de máxima retração linear para absorções de água menores que 0,5%. Novamente as variações dos resultados apresentados pelas massas estudadas são bastante significativas, sendo que as novas formulações apresentaram índices de piroplasticidade consideravelmente maiores do que a massa industrial.

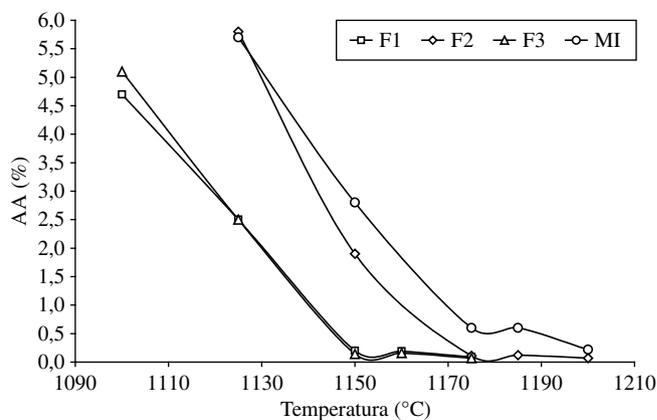
Os pequenos desvios de composição química entre as massas, especialmente no que diz respeito aos teores de óxidos alcalinos e na natureza dos mesmos, podem justificar parcialmente as diferenças de

**Tabela 4.** Densidade real e compacidade ((DA/DR) x 100) das novas formulações e da massa industrial (MI).

| Formulações | Densidade real (g.cm <sup>-3</sup> ) | Compacidade (%)          |                          |                          |
|-------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|             |                                      | 250 kgf.cm <sup>-2</sup> | 350 kgf.cm <sup>-2</sup> | 433 kgf.cm <sup>-2</sup> |
| F1          | 2,7021                               | 0,70                     | 0,72                     | 0,72                     |
| F2          | 2,6631                               | 0,71                     | 0,73                     | 0,74                     |
| F3          | 2,6643                               | 0,71                     | 0,73                     | 0,74                     |
| MI          | 2,6962                               | 0,68                     | 0,69                     | 0,71                     |



**Figura 3.** Variação da retração linear de queima (RLq) com a máxima temperatura de queima.



**Figura 4.** Variação da absorção de água (AA) com a máxima temperatura de queima.

**Tabela 5.** Variação da perda ao fogo (PF) e módulo de ruptura à flexão (MRFq) com a temperatura de queima.

| Temperatura (°C) | PF (%) |      |      |      | MRFq (MPa) |    |    |    |
|------------------|--------|------|------|------|------------|----|----|----|
|                  | F1     | F2   | F3   | MI   | F1         | F2 | F3 | MI |
| 1100             | 4,24   | -    | 5,18 | -    | 49         | -  | 47 | -  |
| 1125             | 4,31   | 5,06 | 5,14 | 4,88 | 56         | 45 | 50 | 35 |
| 1150             | 4,25   | 5,05 | 5,15 | 4,92 | 71         | 48 | 71 | 40 |
| 1160             | 4,27   | -    | 5,15 | -    | 74         | -  | 77 | -  |
| 1175             | 4,30   | 5,10 | 5,18 | 4,90 | 73         | 70 | 65 | 52 |
| 1185             | -      | 5,12 | -    | 5,00 | -          | 74 | -  | 56 |
| 1200             | -      | 5,12 | -    | 5,00 | -          | 66 | -  | 62 |

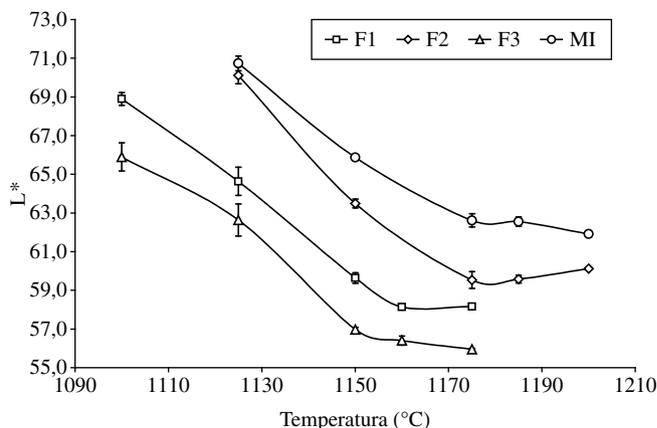
**Tabela 6.** Índice de piroplasticidade e flecha de deformação.

| Composições | IP x 10 <sup>-5</sup> (cm <sup>-1</sup> ) | Flecha (cm) |
|-------------|---|-------------|
| F1          | 5,76                                      | 0,64        |
| F2          | 5,63                                      | 0,65        |
| F3          | 7,25                                      | 0,80        |
| MI          | 4,86                                      | 0,55        |

deformação detectadas. Todavia, acredita-se que outros fatores, tais como a distribuição de tamanhos de partículas, por exemplo, podem afetar a cinética de formação das fases vítreas e afetar a tendência à deformação piropiástica das massas, ainda que tenham composições químicas semelhantes<sup>4</sup>.

A influência da temperatura sobre a cor de queima dos corpos de provas foi avaliada através da coordenada cromática L\*, que representa a luminosidade (0 - preto absoluto e 100 - branco total) das amostras. A Figura 5 apresenta a variação do parâmetro L\* com a máxima temperatura de queima. A massa de referência, para toda a faixa de temperatura analisada, foi a que se apresentou mais “branca” e a composição F3 a mais escura, apesar destas duas composições apresentarem praticamente a mesma quantidade de óxidos cromóforos (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub>), 2,24 para a MI e 2,25 para a F3.

A Figura 6 apresenta as curvas dilatométricas das massas estudadas e a Tabela 7, os coeficientes de expansão térmica linear ( $\alpha$ ) para o intervalo de temperatura de 25 a 325 °C. Pode-se observar através da Tabela 6 que os coeficientes de expansão térmica variam consideravelmente, havendo massas com expansão térmica inferior e superior à massa industrial. Como apresentado em trabalhos anteriores<sup>6</sup>, o  $\alpha$  depende das fases formadas durante a queima e estas, por sua vez, dependem das matérias-primas (composição química e

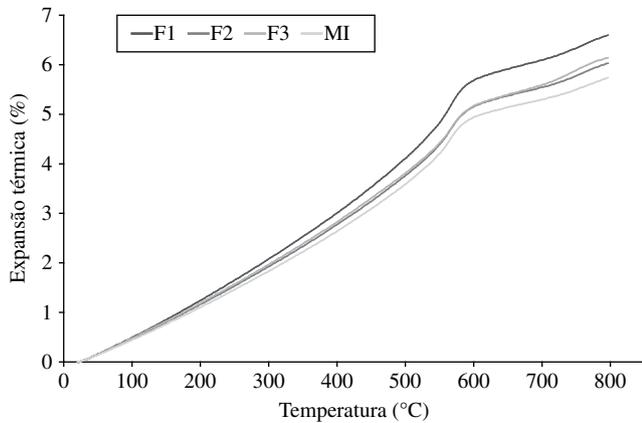


**Figura 5.** Variação do parâmetro colorimétrico L\* com a máxima temperatura de queima.

mineralógica) presentes na massa e das transformações e reações que as mesmas sofrem durante a queima.

## 4. Conclusões

As variações significativas de comportamento e características observadas para massas com composições químicas similares sugerem que este parâmetro por si só não é suficiente para a reformulação de massas. Entretanto, sem dúvida alguma, pode ser um bom ponto de partida.



**Figura 6.** Curvas dilatométricas das novas formulações e a massa industrial.

**Tabela 7.** Coeficientes de expansão térmica linear das novas formulações e da massa industrial.

| Composições | $\alpha_{(25-325\text{ }^{\circ}\text{C})} \times 10^{-7}$ |
|-------------|--|
| F1          | 75,2   |
| F2          | 69,5   |
| F3          | 71,1   |
| MI          | 66,2   |

Cada propriedade e característica das massas e produtos cerâmicos depende de um complexo conjunto de variáveis que pode variar significativamente de uma propriedade e/ou característica para a outra. Assim sendo, para que se possa reformular apropriadamente uma massa é necessário levar em consideração, para cada propriedade e/ou característica, todas as variáveis que as afetam. Nesse sentido, por exemplo, é previsível que o tipo de matéria-prima fundente,

feldspato ou filito, vai influenciar o comportamento antes da queima (moagem, compacidade, MRFs), durante a queima (RLq e AA, deformação) e as características do produto queimado (MRFq,  $\alpha$ , cor de queima, etc.).

Analisando-se os resultados obtidos pode-se perceber que as novas formulações eram mais fundentes do que a massa industrial. Esta diferença de comportamento provavelmente é uma consequência das diferenças da composição mineralógica das massas (tipo e proporção dos minerais presentes) que influencia fortemente as reações durante o aquecimento assim como as características e quantidade das fases líquidas formadas a temperaturas elevadas. Tais resultados confirmam a necessidade de considerar outros parâmetros (mineralógicos, físicos, etc...) além da composição química para desenvolver contratipos de massas industriais pré-existentis.

Por fim deve-se destacar a possibilidade de substituição do feldspato pelo filito, como matéria-prima fundente em massas de porcelanato esmaltado onde as restrições de cor de queima não são severas, visto que as massas com diferentes teores destes fundentes apresentaram fusibilidades semelhantes.

## Referências

1. Phelps, G.W. Reformulations of whiteware bodies. *Ceramic Bulletin*, v. 55, n. 5, p. 528-29, 1976.
2. ABNT – **Associação Brasileira de Normas Técnicas**. Revestimento Cerâmico – Porcelanato (NBR 15.463). p. 02, Rio de Janeiro, 2007.
3. Sanchez, E.; Orts, M. J.; Garcia, T. J.; Cantavella, V. Efeito da composição das matérias-primas empregadas na fabricação de grés porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final. *Cerâmica Industrial*, v. 6, n. 5, p. 15-22, set./out., 2001.
4. Reed, J. S. **Principles of Ceramics Processing**, 2. ed. New York: John Willey & Sons, Inc., 1995.
5. Kingery, W. D. **Introduction to Ceramics**. New York: John Willey & Sons, Inc. 1960.
6. Marino, F.; Boschi, A. O. A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos, Parte I: Introdução, Aplicações e Composição da Massa. *Cerâmica Industrial*, v. 3, n. 1/2, p. 17-21, 1998.