

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

Rodrigo Tognotti Zauberas<sup>a,b</sup>, Anselmo Ortega Bosch<sup>†\*</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 primeira parte deste trabalho apresentou uma técnica estatística utilizada para estudar problemas envolvendo misturas<sup>1-4</sup>, tal como o desenvolvimento de formulações de massas para a fabricação de produtos cerâmicos, sendo escolhido o porcelanato como produto de estudo. Três matérias-primas (uma argila, um caulim e um fundente - agalmatolito) foram selecionadas para compor as formulações e analisadas quanto a características físicas (distribuição de tamanho de partículas - DTP, índice de azul de metileno - IAM, densidade real -  $\rho_p$ , 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 de resistência à flexão (MRF) de corpos de prova queimados em forno ciclo rápido a 1220 °C, com duração de setenta minutos e cinco minutos de patamar na temperatura máxima.

As massas avaliadas (Tabela 1) foram formuladas com base em características de interesse identificadas como favoráveis à obtenção de porcelanato de massa clara, com boa compacidade na prensagem<sup>5</sup>, dentro dos seguintes intervalos de variação:

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

Na segunda parte deste trabalho, 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. Procedimento Experimental

As sete massas (correspondentes a cinco diferentes formulações) foram dosadas e homogeneizadas a úmido, com teor de sólidos de 70% e 0,6% de defloculante TPF (base seca) em um agitador mecânico a 1500 rpm, durante quinze minutos. As barbotinas foram secas em

estufa a 110 °C, desagregadas em almofariz e pistilo, peneiradas em malha com abertura de 105  $\mu\text{m}$ , granuladas três vezes em peneira de 350  $\mu\text{m}$  com umidade próxima a 5% e armazenadas em recipientes fechados por 24 horas para homogeneização da umidade.

As massas foram inicialmente caracterizadas quanto à curva de compactação. Quatro corpos de prova de cada massa, com aproximadamente 15 g, foram prensados em um molde metálico de 6 cm x 2 cm, nas pressões de 41 MPa, 49 MPa e 57 MPa, após o que se mediu a densidade aparente dos corpos de prova. Assim, pôde-se determinar a pressão ideal para que todas as massas de cada sistema, depois de prensadas e secas, apresentassem densidade aparente após secagem semelhantes.

Vinte e cinco corpos de prova de cada massa, com aproximadamente 15 g, foram prensados e secos. O módulo de resistência à flexão após secagem foi avaliado, sendo utilizados cinco corpos de prova. Cinco corpos de prova por massa foram queimados a 1175 °C, 1200 °C e 1225 °C, em ciclos de queima de aproximadamente uma hora, e caracterizados quanto à retração linear de queima e à absorção de água. O módulo de resistência à flexão em três pontos foi avaliado apenas na queima a 1225 °C.

A análise da variação da retração linear de queima e da absorção de água dos corpos de prova queimados a 1175 °C, 1200 °C e 1225 °C, assim como dos módulos de resistência à flexão dos corpos de prova secos e queimados a 1225 °C em função dos teores das matérias-primas nas formulações, foi feita com a metodologia de análise de experimentos com misturas. Modelos linear e quadráticos foram testados, sendo utilizados como indicadores da qualidade do ajuste do modelo aos resultados experimentais os valores de p dos termos do modelo e da regressão ajustada, de  $R^2_{ajustado}$  dos resíduos (diferença entre os valores experimentais e os valores obtidos pelos modelos) e das distribuições normais dos resíduos, indicador de que a premissa dos resíduos serem normais e independentemente distribuídos foi satisfeita.

Os modelos estatísticos com melhor ajuste para cada resposta de interesse avaliada foram apresentados de duas maneiras:

- i) polinômio relacionando os teores das matérias-primas com as respostas, sendo apresentado entre parênteses sob o polinômio o erro padrão de cada coeficiente; e
- ii) gráficos de linhas de contorno.

### 3. Caracterização das Massas antes do Processamento

As composições químicas das massas (normalizadas para perda ao fogo igual a zero) e a perda ao fogo são apresentadas na Tabela 2, as distribuições de tamanho de partículas e os índices de azul de metileno são apresentados na Tabela 3, e as análises racionais simplificadas (apenas fases com mais de 2% em massa) são apresentadas na Tabela 4.

### 4. Caracterização das Massas durante e após o Processamento

Os resultados das caracterizações realizadas durante e após o

processamento das sete massas são apresentados a seguir.

As densidades aparentes após secagem dos corpos de prova, assim como as pressões de compactação e as densidades aparentes após secagem utilizadas nas queimas, são apresentadas na Tabela 5. As curvas de compactação das sete massas são apresentadas na Figura 1.

Com base nos valores de densidades aparentes obtidos, buscou-se uma densidade aparente após secagem próxima a 1,93 g/cm<sup>3</sup> (maior densidade dos corpos de prova da massa 6) para os corpos de prova de todas as massas.

As densidades aparentes médias dos corpos de prova das massas 1 a 7 variaram entre 1,92 g/cm<sup>3</sup> e 1,95 g/cm<sup>3</sup>, assim como entre as formulações replicadas (massas 2, 5 e 7). As massas 1 e 6 apresentaram baixa compactabilidade, enquanto a massa 2 permitiu a obtenção dos corpos de prova com as maiores densidades (mesmo na compactação a 41 MPa).

O módulo de resistência à flexão dos corpos de prova prensados e secos (Tabela 6) variou entre 6,8 MPa e 12,9 MPa. Os módulos dos corpos de prova das formulações replicadas apresentaram grande variação, sendo a massa 2 (com maior densidade aparente) a que apresentou maior módulo de resistência à flexão.

**Tabela 1.** Composição das massas formuladas, percentual em massa.

Massa	Argila (%)	Caulim (%)	Agalmatolito (%)
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 4.** Análise racional das massas (percentual em massa).

Fases identificadas (%)	Massa 1	Massas 2, 5 e 7	Massa 3	Massa 4	Massa 6
caulinita	33,4	31,5	25,9	27,4	39,4
muscovita	44,4	40,1	44,9	41,3	30,0
pirofilita	3,6	3,2	3,6	3,2	2,2
quartzo	12,8	18,8	19,1	21,4	22,1
matéria orgânica	0,7	1,0	1,0	1,2	1,2

**Tabela 2.** Composição química das massas normalizada (percentual em massa).

Óxidos (%)	Composição química (PF = 0)				
	Massa 1	Massas 2, 5 e 7	Massa 3	Massa 4	Massa 6
SiO <sub>2</sub>	57,4	60,4	60,2	61,5	62,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,5	31,7	31,1	30,2	30,8
K <sub>2</sub> O	5,7	5,1	5,7	5,2	3,9
Na <sub>2</sub> O	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
MgO	0,3	0,4	0,5	0,5	0,4
CaO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9	1,0	1,1	1,2	1,1
TiO <sub>2</sub>	0,7	0,9	0,9	1,0	0,9
outros	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
PF	7,7	7,6	7,1	7,3	8,5

**Tabela 3.** Distribuição de tamanho de partículas e índice de azul de metileno das massas.

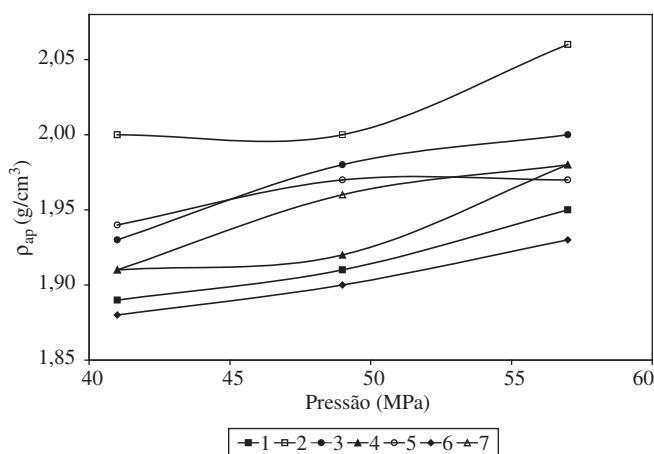
DEE - diâmetro esférico equivalente (µm)	Volume acumulado menor que DEE (%)				
	Massa 1	Massas 2, 5 e 7	Massa 3	Massa 4	Massa 6
103,0	99,7	99,8	99,8	99,9	99,8
52,0	98,6	98,9	99,1	99,1	98,6
26,0	93,8	94,1	94,8	94,6	93,2
13,0	79,0	79,9	80,3	80,5	79,9
6,5	60,5	62,5	62,3	63,1	63,9
3,3	42,9	45,8	45,6	46,9	47,9
1,6	29,8	33,3	33,3	34,7	35,4
0,82	19,4	22,9	23,2	24,5	24,4
0,41	10,0	12,8	13,2	14,1	13,8
0,22	3,8	5,6	5,6	6,3	6,4
IAM (meq AM / 100 g)	7,3	9,5	9,8	10,6	10,5

**Tabela 5.** Comportamento na compactação das massas.

Massa	P (MPa)			Pexp (MPa)	$\rho_{ap}$ (g/cm <sup>3</sup> )
	41	49	57		
		$\rho_{ap}$ (g/cm <sup>3</sup> )			
1	1,89 ± 0,01	1,91 ± 0,02	1,95 ± 0,00	57	1,92 ± 0,02
2	2,00 ± 0,01	2,00 ± 0,02	2,06 ± 0,01	33	1,95 ± 0,01
3	1,93 ± 0,00	1,98 ± 0,01	2,00 ± 0,01	45	1,94 ± 0,02
4	1,91 ± 0,02	1,92 ± 0,02	1,98 ± 0,01	49	1,93 ± 0,01
5	1,94 ± 0,01	1,97 ± 0,01	1,97 ± 0,01	41	1,92 ± 0,01
6	1,88 ± 0,02	1,90 ± 0,02	1,93 ± 0,02	61	1,94 ± 0,02
7	1,91 ± 0,02	1,96 ± 0,02	1,98 ± 0,01	49	1,93 ± 0,02

**Tabela 6.** Módulo de resistência à flexão após secagem dos corpos de prova.

Massa	MRFs (MPa)
1	6,8 ± 3,0
2	12,9 ± 0,9
3	10,8 ± 0,6
4	10,4 ± 0,7
5	9,8 ± 1,2
6	10,9 ± 1,6
7	11,0 ± 0,9



**Figura 1.** Curvas de compactação das massas.

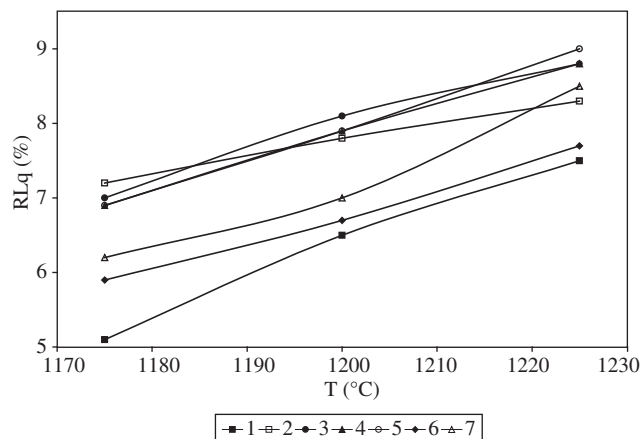
Os resultados das caracterizações dos corpos de prova queimados são apresentados na Tabela 7.

Os corpos de prova queimados não apresentaram valores de absorção abaixo de 0,5%, e apenas três formulações (2, 3 e 4) originaram produtos com absorção água inferior a 1% nas queimas a 1225 °C.

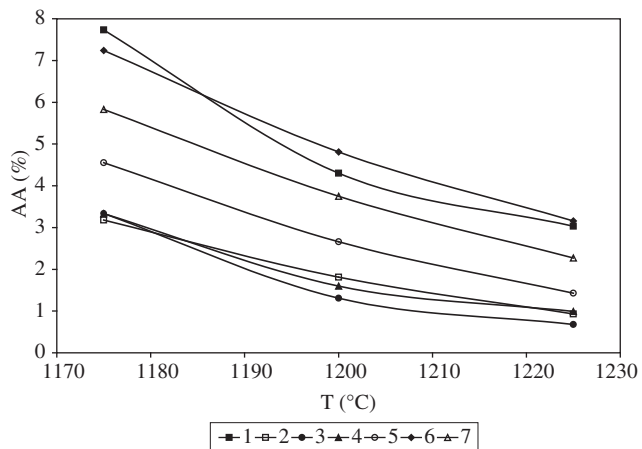
Os valores da retração linear de queima, da absorção de água e do módulo de resistência à flexão das massas da formulação replicada foram significativamente diferentes, o que indica uma elevada susceptibilidade das propriedades finais dos produtos feitos com esta formulação às variações na densidade aparente após secagem. Os valores de módulo de resistência à flexão de todos os corpos de prova foram superiores aos estabelecidos por norma técnica (35 MPa).

As curvas de variação da retração linear e da absorção de água em função da temperatura de queima, utilizadas para avaliar o comportamento na queima das massas, são apresentadas nas Figuras 2 e 3.

A massa que apresentou a melhor combinação entre os valores de retração linear e de absorção de água foi a 2, com variação destas características em função da temperatura de queima menos acentuada que a observada nas outras massas.



**Figura 2.** Retração linear dos corpos de prova das massas.



**Figura 3.** Absorção de água dos corpos de prova das massas.

Os resultados experimentais foram analisados pela técnica de análise de experimento com misturas. Os parâmetros estatísticos dos modelos ajustados para descrever a variação das respostas de interesse são apresentados nas Tabelas 8 e 9. O modelo linear considera apenas as matérias-primas individualmente, gerando coeficientes para a argila, o caulim e o fundente. O modelo quadrático gerou coeficiente apenas para a combinação argila-caulim.

O módulo de resistência à flexão dos corpos de prova prensados e secos não pôde ser adequadamente descrito por nenhum modelo, pois todos os valores de p para esta resposta foram superiores a 0,1.

Os resultados obtidos pelos dois modelos indicaram que os polinômios lineares apresentaram melhores valores de p e de R<sup>2</sup> ajustado do que os modelos quadráticos, com exceção para o módulo de re-

sistência à flexão após secagem e para a retração linear de queima a 1175 °C. O modelo linear foi selecionado para o ajuste das respostas retração linear, absorção de água e módulo de resistência à flexão após a queima, permitindo a obtenção de polinômios para descrever a variação das respostas em função dos teores das matérias-primas argila (A), caulim (C) e o fundente agalmatolito (F).

A distribuição normal dos resíduos, condição necessária para a aplicação dos modelos, foi observada apenas para a resposta retração linear de queima a 1200 °C.

A retração linear de queima a 1175 °C foi descrita com o modelo linear (Equação 1).

$$RLq_{1175\text{ °C}} = \%A*0,10064 - \%C*0,01427 + \%F*0,06416 \quad (1)$$

(0,01970)      (0,02855)      (0,01802)

Os valores da retração linear de queima a 1175 °C obtidos experimentalmente e ajustados pelos modelos, os erros padrões dos ajustes e os resíduos são apresentados na Tabela 10.

Os elevados resíduos apontam para a falta de adequação do modelo na descrição da variação da resposta em função dos teores das matérias-primas. Na Figura 4 têm-se as linhas de contorno para a retração linear a 1175 °C.

As linhas de contorno, apesar de representarem a resposta com um baixo ajuste, permitem que sejam identificadas as tendências da

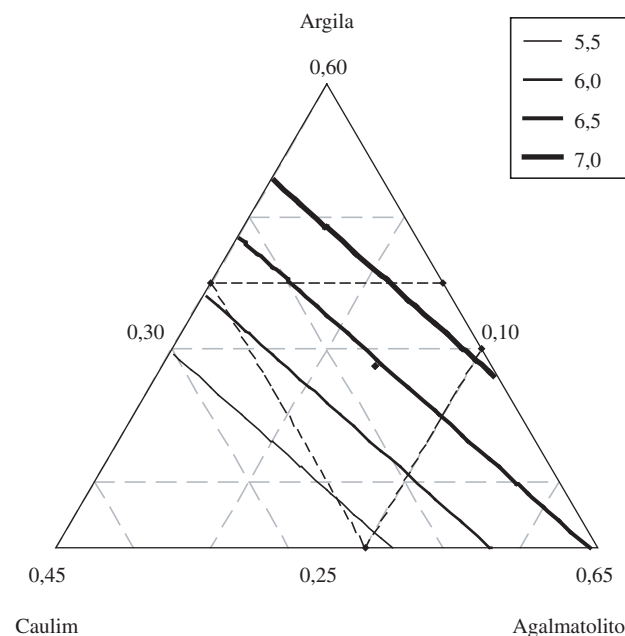


Figura 4. Linhas de contorno para a retração linear de queima a 1175 °C.

Tabela 7. Caracterização após a queima dos corpos de prova.

Massa	RLq (%)			AA (%)			MRF (MPa)
	1175 °C	1200 °C	1225 °C	1175 °C	1200 °C	1225 °C	1225 °C
1	5,1 ± 0,3	6,5 ± 0,4	7,5 ± 0,2	7,73 ± 0,30	4,30 ± 0,34	3,03 ± 0,30	62,4 ± 8,5
2	7,2 ± 0,3	7,8 ± 0,1	8,3 ± 0,1	3,18 ± 0,23	1,81 ± 0,20	0,93 ± 0,24	62,8 ± 7,4
3	7,0 ± 0,3	8,1 ± 0,1	8,8 ± 0,2	3,34 ± 0,48	1,31 ± 0,24	0,68 ± 0,09	61,6 ± 7,4
4	6,9 ± 0,3	7,9 ± 0,2	8,8 ± 0,2	3,33 ± 0,48	1,60 ± 0,34	0,99 ± 0,17	57,8 ± 9,2
5	6,9 ± 0,2	7,9 ± 0,3	9,0 ± 0,2	4,55 ± 0,29	2,66 ± 0,45	1,43 ± 0,36	57,7 ± 5,9
6	5,9 ± 0,1	6,7 ± 0,1	7,7 ± 0,1	7,24 ± 0,69	4,81 ± 0,36	3,16 ± 0,16	46,9 ± 3,5
7	6,2 ± 0,2	7,0 ± 0,3	8,5 ± 0,4	5,83 ± 0,57	3,75 ± 0,33	2,27 ± 0,22	54,4 ± 2,3

Tabela 8. Parâmetros do modelo linear.

Resposta de interesse	valor de p da		R <sup>2</sup> (%)	R <sup>2</sup> <sub>aj</sub> (%)
	regressão linear	falta de ajuste		
MRFs	0,230	0,502	52,1	28,1
RLq 1175 °C	0,096	0,491	69,0	53,5
RLq 1200 °C	0,060	0,763	75,5	63,3
RLq 1225 °C	0,072	0,486	73,1	59,7
AA 1175 °C	0,048	0,720	78,0	67,1
AA 1200 °C	0,029	0,934	82,8	74,3
AA 1225 °C	0,039	0,729	80,3	70,4
MRF 1225 °C	0,040	0,943	80,1	70,1

Tabela 9. Parâmetros do modelo quadrático.

Resposta de interesse	valor de p da			R <sup>2</sup> (%)	R <sup>2</sup> <sub>aj</sub> (%)
	regressão linear	regressão quadrática	falta de ajuste		
MRFs	0,162	0,262	0,575	70,7	41,4
RLq 1175 °C	0,128	0,326	0,467	78,7	57,4
RLq 1200 °C	0,183	0,471	0,745	80,0	60,1
RLq 1225 °C	0,182	0,442	0,377	78,7	57,4
AA 1175 °C	0,183	0,581	0,566	80,5	61,0
AA 1200 °C	0,255	0,740	0,844	83,6	67,1
AA 1225 °C	0,189	0,476	0,667	83,8	67,7
MRF 1225 °C	0,352	0,832	0,799	80,4	60,9

variação da retração linear de queima a 1175 °C em função dos teores das matérias-primas.

A retração linear de queima a 1200 °C foi descrita com o modelo linear (Equação 2).

$$RLq_{1200\text{ °C}} = \%A*0,094182 - \%C*0,002681 + \%F*0,087123 \quad (2)$$

(0,01519)                      (0,02203)                      (0,01390)

Os valores da retração linear de queima a 1200 °C obtidos experimentalmente e ajustados pelos modelos, os erros padrões dos ajustes e os resíduos são apresentados na Tabela 11.

Os elevados resíduos novamente apontam para a falta de adequação do modelo na descrição da variação da resposta em função dos teores das matérias-primas; na Figura 5 têm-se as linhas de contorno para a retração linear a 1200 °C.

As linhas de contorno indicam que os menores valores de retração linear novamente são obtidos principalmente com o aumento do teor de caulim.

**Tabela 10.** Retração linear de queima a 1175 °C experimental, ajustada, erros dos ajustes e resíduos.

Massa	RLq 1175 °C (%)		Erro do ajuste (%)	Resíduo (%)
	Experimental	Ajustada		
1	5,1	5,367	0,481	- 0,267
2	7,2	6,457	0,196	0,743
3	7,0	7,091	0,336	- 0,091
4	6,9	7,273	0,336	- 0,373
5	6,9	6,457	0,196	0,443
6	5,9	6,097	0,481	- 0,197
7	6,2	6,457	0,196	- 0,257

**Tabela 11.** Retração linear de queima a 1200 °C experimental, ajustada, erros dos ajustes e resíduos.

Massa	RLq 1200 °C (%)		Erro do ajuste (%)	Resíduo (%)
	Experimental	Ajustada		
1	6,5	6,644	0,371	- 0,144
2	7,8	7,414	0,151	0,386
3	8,1	8,097	0,260	0,003
4	7,9	8,132	0,260	- 0,232
5	7,9	7,414	0,151	0,486
6	6,7	6,785	0,371	- 0,085
7	7,0	7,414	0,151	- 0,414

**Tabela 12.** Retração linear de queima a 1225 °C experimental, ajustada, erros dos ajustes e resíduos.

Massa	RLq 1225 °C (%)		Erro do ajuste (%)	Resíduo (%)
	Experimental	Ajustada		
1	7,5	7,677	0,340	- 0,177
2	8,3	8,371	0,138	- 0,071
3	8,8	8,948	0,238	- 0,148
4	8,8	8,995	0,238	- 0,195
5	9,0	8,371	0,138	0,629
6	7,7	7,866	0,340	- 0,166
7	8,5	8,371	0,138	0,129

A retração linear de queima a 1225 °C foi descrita com o modelo linear (Equação 3).

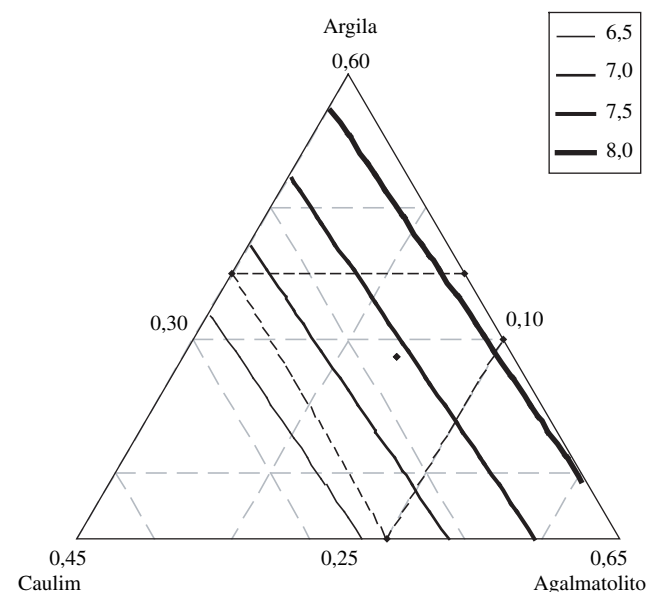
$$RLq_{1225\text{ °C}} = \%A*0,10266 + \%C*0,01795 + \%F*0,09324 \quad (3)$$

(0,01392)                      (0,02018)                      (0,01274)

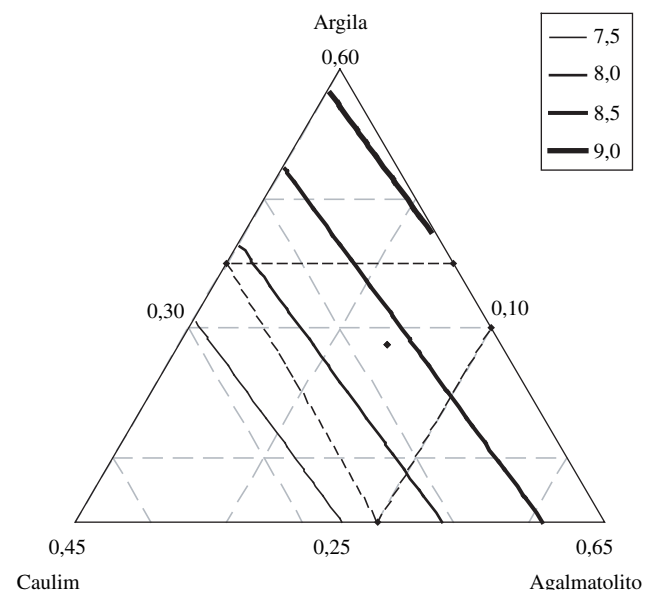
Os valores da retração linear de queima a 1225 °C obtidos experimentalmente e ajustados pelos modelos, os erros padrões dos ajustes e os resíduos são apresentados na Tabela 12, e na Figura 6 têm-se as linhas de contorno.

As linhas de contorno indicam que os menores valores de retração linear são obtidos com o aumento do teor de caulim, nas três temperaturas avaliadas.

Os resíduos dos ajustes para a retração linear de queima foram, em alguns casos, muito superiores aos desvios-padrão das medidas experimentais, o que indica a falta de adequação dos modelos.



**Figura 5.** Linhas de contorno para a retração linear de queima a 1200 °C.



**Figura 6.** Linhas de contorno para a retração linear de queima a 1225 °C.

A absorção de água a 1175 °C foi descrita com o modelo linear (Equação 4).

$$AA_{1175\text{ }^{\circ}\text{C}} = -\%A \cdot 0,01030 + \%C \cdot 0,27796 + \%F \cdot 0,01828 \quad (4)$$

(0,04201)            (0,06090)            (0,03844)

Os valores da absorção de água a 1175 °C obtidos experimentalmente e ajustados pelos modelos, os erros padrões dos ajustes e os resíduos são apresentados na Tabela 13, e na Figura 7 têm-se as linhas de contorno.

A análise dos resultados indica que o caulim é a matéria-prima mais refratária do sistema nesta temperatura de queima, e que a argila e o Agalmatolito apresentaram coeficientes semelhantes.

A absorção de água a 1200 °C foi descrita com o modelo linear (Equação 5).

$$AA_{1200\text{ }^{\circ}\text{C}} = \%A \cdot 0,00714 + \%C \cdot 0,20010 - \%F \cdot 0,02027 \quad (5)$$

(0,02706)            (0,03924)            (0,02477)

Os valores da absorção de água a 1200 °C obtidos experimentalmente e ajustados pelos modelos, os erros padrões dos ajustes e os resíduos são apresentados na Tabela 14, e na Figura 8 têm-se as linhas de contorno.

A tendência da variação da absorção de água em função dos teores das matérias-primas não foi alterada com o aumento da temperatura de queima, permanecendo o caulim como a matéria-prima que mais influencia a absorção de água (maior coeficiente).

A absorção de água a 1225 °C foi descrita com um modelo linear (Equação 6).

$$AA_{1225\text{ }^{\circ}\text{C}} = -\%A \cdot 0,00340 + \%C \cdot 0,14239 - \%F \cdot 0,01316 \quad (6)$$

(0,02134)            (0,03093)            (0,01953)

Os valores da absorção de água a 1225 °C obtidos experimentalmente e ajustados pelos modelos, os erros padrões dos ajustes e os resíduos são apresentados na Tabela 15. A magnitude dos resíduos, em alguns casos, é semelhante à do próprio valor de absorção de água, indicando a falta de adequação do modelo em descrever a variação da absorção de água. Na Figura 9 têm-se as linhas de contorno.

A tendência da variação da absorção de água em função dos teores das matérias-primas não foi significativamente alterada com o aumento da temperatura de queima.

O módulo de resistência à flexão a 1225 °C foi descrito com um modelo linear (Equação 7).

$$MRF_{1225\text{ }^{\circ}\text{C}} = \%A \cdot 0,2291 + \%C \cdot 0,2795 + \%F \cdot 1,0032 \quad (7)$$

(0,1173)            (0,1700)            (0,1073)

Os valores do módulo de resistência à flexão a 1225 °C obtidos experimentalmente e ajustados pelos modelos, os erros padrões dos ajustes e os resíduos são apresentados na Tabela 16, e na Figura 10 têm-se as linhas de contorno.

Os maiores valores de módulo de resistência à flexão dos corpos de prova queimados a 1225 °C foram associados aos maiores teores de Agalmatolito das formulações.

As variações das respostas de interesse avaliadas não foram adequadamente descritas por modelos lineares que atendessem aos critérios estatísticos definidos como indicadores da qualidade do modelo; a falta de ajuste ou de significância estatística pode ter sido causada pela escolha de um planejamento de baixa ordem (linear com ponto central) para avaliar variações não-lineares das respostas de interesse ou por variação excessivas da densidade aparente dos corpos de prova. O planejamento do experimento, porém, permitiu a identificação de massas formuladas que originaram produtos com resistência mecânica superior à necessária e absorção de água inferior a 1,0% nas queimas a 1225 °C (massas 2, 3 e 4).

Na etapa seguinte do trabalho foram selecionadas duas massas de formulações diferentes para serem submetidas novamente à queima

a 1225 °C, mas com maiores densidades aparentes após secagem dos corpos de prova: uma massa com formulação correspondente ao ponto central e a massa 3. A massa 3, por apresentar a menor perda ao fogo, foi avaliada com corpos de prova com densidades elevadas

**Tabela 13.** Absorção de água a 1175 °C experimental, ajustada, erros dos ajustes e resíduos.

Massa	AA 1175 °C (%)		Erro do ajuste (%)	Resíduo (%)
	Experimental	Ajustada		
1	7,73	7,335	1,026	0,395
2	3,18	5,029	0,417	- 1,849
3	3,34	3,012	0,717	0,328
4	3,33	2,896	0,717	0,434
5	4,55	5,029	0,417	- 0,479
6	7,24	6,872	1,026	0,368
7	5,83	5,029	0,417	0,801

**Tabela 14.** Absorção de água a 1200 °C experimental, ajustada, erros dos ajustes e resíduos.

Massa	AA 1200 °C (%)		Erro do ajuste (%)	Resíduo (%)
	Experimental	Ajustada		
1	4,30	4,167	0,661	0,133
2	1,81	2,891	0,269	- 1,081
3	1,31	1,273	0,462	0,037
4	1,60	1,410	0,462	0,190
5	2,66	2,891	0,269	- 0,231
6	4,81	4,716	0,661	0,094
7	3,75	2,891	0,269	0,859

**Tabela 15.** Absorção de água a 1225 °C experimental, ajustada, erros dos ajustes e resíduos.

Massa	AA 1225 °C (%)		Erro do ajuste (%)	Resíduo (%)
	Experimental	Ajustada		
1	3,03	2,817	0,521	0,213
2	0,93	1,784	0,212	- 0,854
3	0,68	0,630	0,364	0,050
4	0,99	0,679	0,364	0,311
5	1,43	1,784	0,212	- 0,354
6	3,16	3,012	0,521	0,148
7	2,27	1,784	0,212	0,486

**Tabela 16.** Módulo de resistência à flexão a 1225 °C experimental, ajustado, erros dos ajustes e resíduos.

Massa	MRF 1225 °C (MPa)		Erro do ajuste (%)	Resíduo (MPa)
	Experimental	Ajustado		
1	62,4	62,873	2,864	- 0,473
2	62,8	57,657	1,165	5,143
3	61,6	62,117	2,003	- 0,517
4	57,8	58,247	2,003	- 0,447
5	57,7	57,657	1,165	0,043
6	46,9	47,391	2,864	- 0,491
7	54,4	57,657	1,165	- 3,257



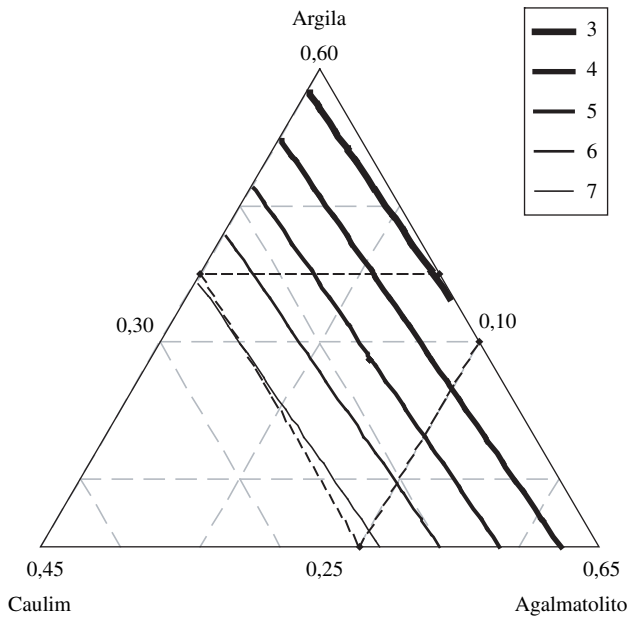


Figura 7. Linhas de contorno para a absorção de água a 1175 °C.

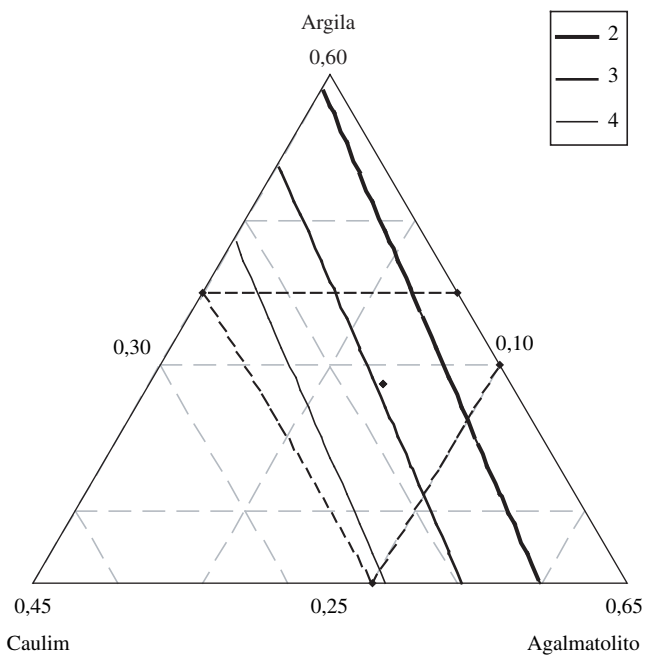


Figura 8. Linhas de contorno para a absorção de água a 1200 °C.

(2,00 g/cm<sup>3</sup>). Para a massa 5, foram utilizados corpos de prova com densidade aparente de 1,97 g/cm<sup>3</sup>. Os resultados da caracterização da retração linear e da absorção de água destes corpos de prova após a queima são apresentados na Tabela 17.

Os resultados de retração linear foram compatíveis com os de produtos industriais (7% a 9%), e os valores de absorção de água obtidos foram adequados para a classificação como porcelanato.

## 5. Conclusões

Os resultados experimentais não permitiram a obtenção de modelos para descrever adequadamente as variações das respostas de

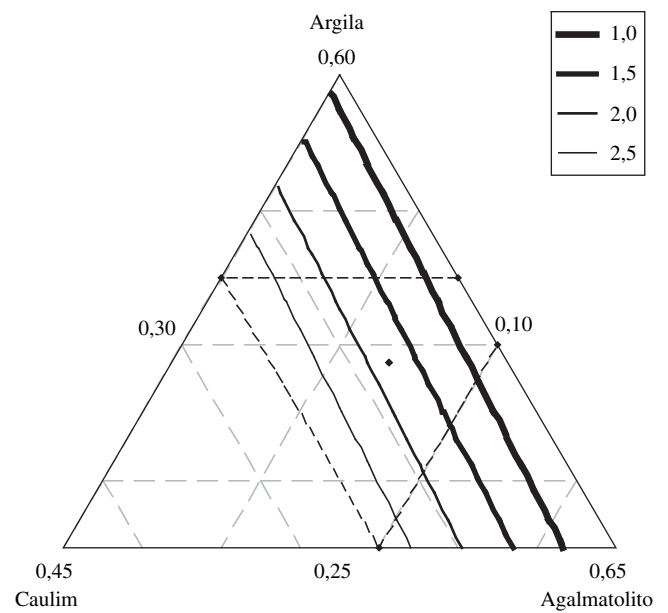


Figura 9. Linhas de contorno para a absorção de água a 1225 °C.

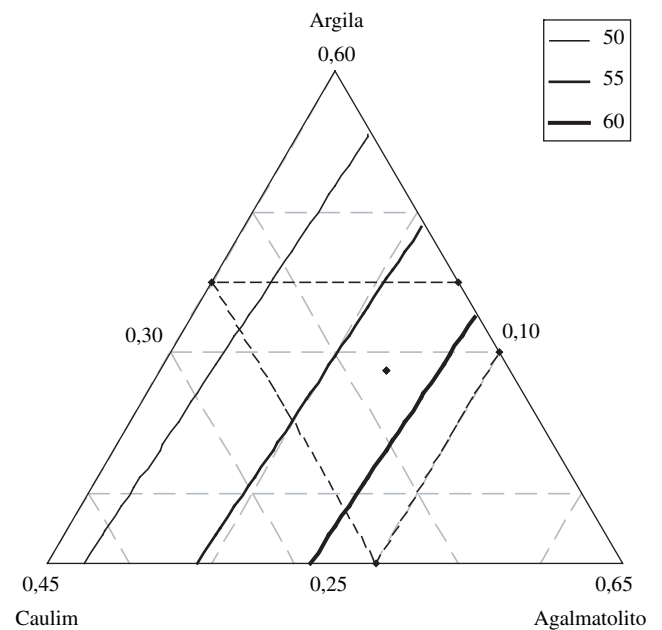


Figura 10. Linhas de contorno para o módulo de resistência à flexão a 1225 °C.

Tabela 17. Retração linear de queima e absorção de água dos corpos de prova da massa 3 e da massa 5 com maiores densidades aparentes após secagem.

Massa	$\rho_{ap}$ (g/cm <sup>3</sup> )	RLq (%)	AA (%)
3	2,00	7,4 ± 0,2	0,22 ± 0,02
5	1,97	8,0 ± 0,1	0,42 ± 0,03

interesse. Entretanto, o desenvolvimento de formulações para porcelanato utilizando a metodologia de planejamento de experimento com misturas possibilitou, com um número reduzido de experimentos, que duas das cinco formulações distintas analisadas fossem identificadas como aptas a originarem produtos com as características desejadas.

## Referências

1. Villafranca, Rafael Romero. **Diseño de experimentos para la optimización de mezclas**. Castellon: ATC, 1999.
2. Montgomery, Douglas. C. **Design and Analysis of Experiments**. 2. ed. New York: John Wiley and Sons, 1984. 538 p.
3. Box, George. E. P.; Hunter, William Gordon; Hunter, J. Stuart. **Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building**. New York: John Wiley and Sons, 1978. 653 p.
4. Cornell, John A. **Experiments with mixtures**. New York: Wiley and Sons, 1981, 305 p.
5. Zauberas, Rodrigo Tognotti. **Desenvolvimento de uma Metodologia para a Formulação e o Processamento de Massas para Porcelanato**. 2004. 288p.. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2005.