

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

Rodrigo Y. Xavier^a, Geocris R. dos Santos^{a,b},

Fábio G. Melchades^{a,b}, Anselmo O. Boschi^{a,b*}

^aLaboratório 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

^bPrograma 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 (α).

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 μ 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 μ 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 ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ 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⁻², 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⁻², F2 e F3 - 250 kgf.cm⁻² e MI - 367 kgf.cm⁻²) 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 (α) 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 avaliadas².

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 ₂	69,20	69,48	69,56	68,99
Al ₂ O ₃	17,46	16,80	16,58	17,20
Fe ₂ O ₃	1,42	1,41	1,60	1,50
TiO ₂	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 ₂ O	2,32	2,10	2,11	2,21
Na ₂ O	1,09	1,09	1,29	1,12
P.F.	4,64	5,15	5,14	4,94

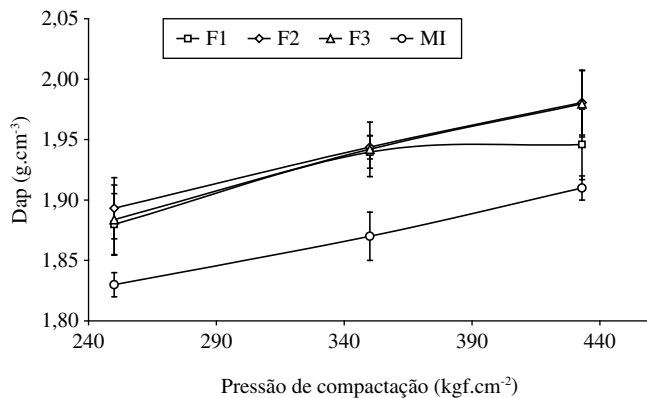


Figura 1. Curvas de compactação das novas formulações e da massa industrial (MI).

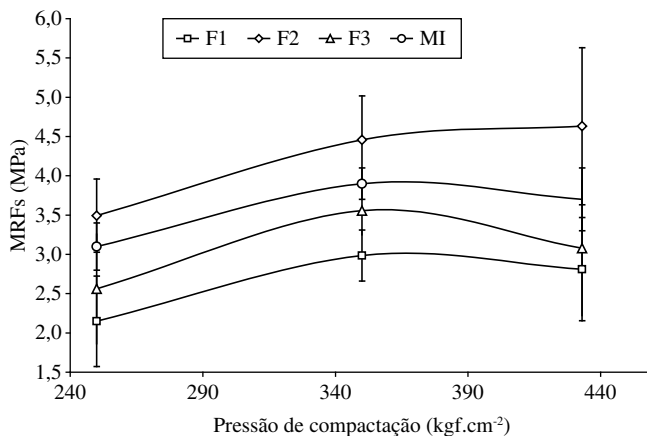


Figura 2. Variação do módulo de ruptura à flexão das amostras secas (MRFs) com a pressão de compactação para as novas formulações e a massa industrial.

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^{3,4}.

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 ⁻³)	Compacidade (%)		
		250 kgf.cm ⁻²	350 kgf.cm ⁻²	433 kgf.cm ⁻²
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

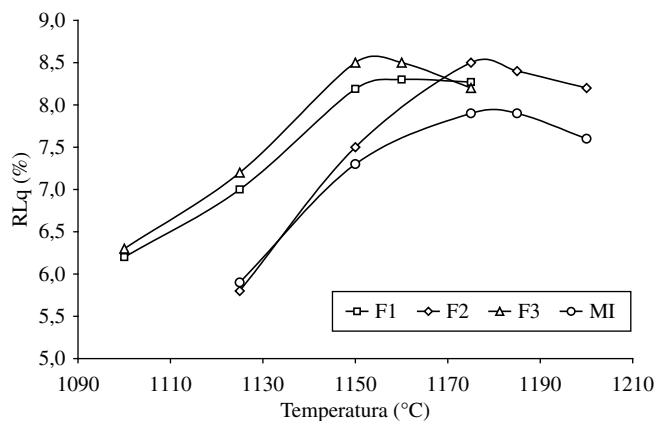


Figura 3. Variação da retração linear de queima (RLq) com a máxima temperatura de queima.

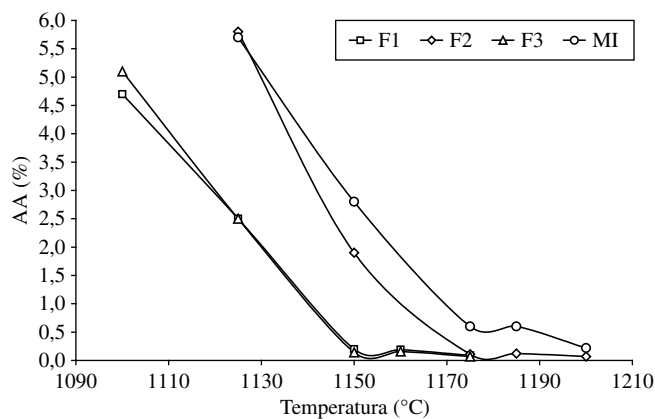


Figura 4. Variação da absorção de água (AA) com a máxima temperatura de queima.

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 ⁻⁵ (cm ⁻¹)	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 piropástica das massas, ainda que tenham composições químicas semelhantes⁴.

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 (Fe₂O₃ + TiO₂), 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 (α) 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 anteriores⁶, o α depende das fases formadas durante a queima e estas, por sua vez, dependem das matérias-primas (composição química e

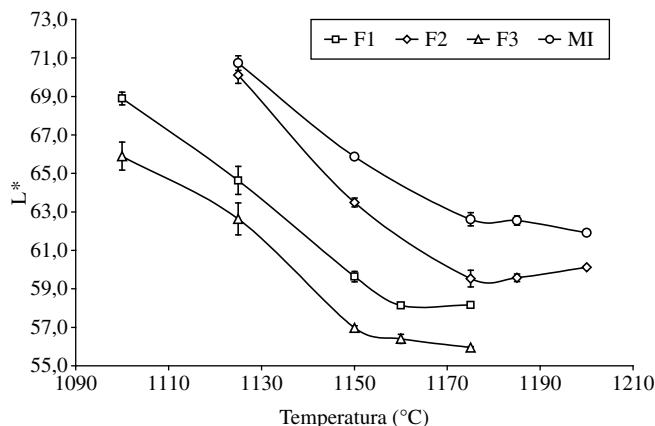


Figura 5. Variação do parâmetro colorimétrico L* com a máxima temperatura de queima.

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.

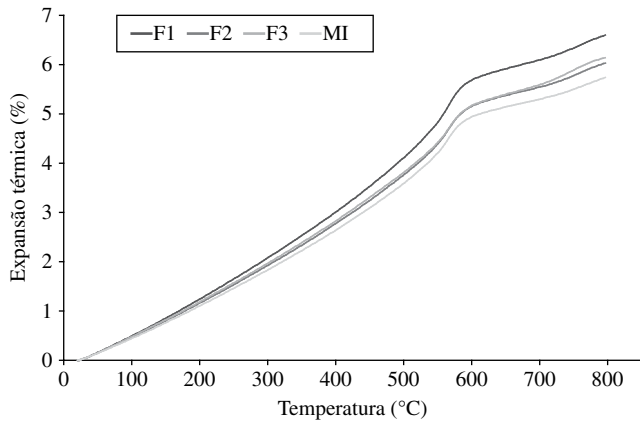


Figura 6. Curvas dilatométricas das novas formulações e a massa industrial.

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, α , 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.