

## **Metodologia Experimental para Desenvolvimento de uma Formulação de Revestimento Poroso (Classificação BIII) em Processo de Monoporosa Através da Programação Linear**

**Eduardo L. Bittencourt<sup>1</sup>, José Celso B. Júnior<sup>2</sup> e  
Mário D.M. Silvestre<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> CEUSA – CERÂMICA URRUSSANGA S.A.

<sup>2</sup> ELIANE REVESTIMENTOS CERÂMICOS

<sup>3</sup> INDUSTRIAL CONVENTOS - ICON

**Resumo:** Apresenta-se neste trabalho uma metodologia experimental para a formulação de massas de revestimentos cerâmicos porosos queimados em uma única queima (monoporosa). Utilizaram-se como principais ferramentas para a formulação as técnicas de diagramas triaxiais, e Programação Linear. A aplicação destas técnicas conjuntamente permite a visualização das composições químicas individuais das matérias primas e suas misturas e ainda determinar soluções de formulações possíveis segundo critérios específicos. Primeiramente foram estudadas as principais características físicas, químicas e mineralógicas das matérias primas individuais para monoporosa, determinando-se uma área de trabalho no diagrama triaxial. Posteriormente foram selecionados vários pontos para a elaboração de formulações em laboratório. Após o processamento, analisou-se as características do produto acabado, que possibilitou a escolha de uma formulação que melhor adapta-se ao processo e as características desejáveis. O método exposto no trabalho auxilia para uma orientação clara no desenvolvimento de uma formulação de massa e permitiu a obtenção de uma composição adequada ao produto desejado com um preço competitivo no mercado.

**Palavras-chaves:** *formulação, programação linear, monoporosa*

### **Introdução**

A rápida evolução da tecnologia para a fabricação de revestimentos cerâmicos em uma única queima como uma alternativa ao processo tradicional em duas queimas, trouxe benefícios de ordem técnica e econômica à produção de azulejos porosos para interiores, permitindo:

- a) Utilização de matérias-primas de baixo custo;
- b) Maior resistência mecânica do suporte;
- c) Retração de queima muito baixa e
- d) Soluções estéticas de valor.

As formulações de massas para azulejos permitem o emprego de uma vastíssima gama de matérias-primas que podem ser diferentes entre si. As misturas, porém, mantêm a necessidade de permitir a formação de fases cristalinas compostas de alumino-silicatos de cálcio e/ou magnésio durante a queima. A formação destas fases, precedidas de

intensa desgaseificação, caracterizam as produções de azulejos sinterizados em única queima, também denominadas monoporosas.

### **Materiais Utilizados**

As matérias primas selecionadas para o trabalho foram: uma argila ilítico caulinítica de média plasticidade (Argila 1), uma argila de baixa plasticidade (Argila 2), uma argila de média plasticidade (Argila 3), um talco, um calcário calcítico, um filito, e um anortosito.

A tabela 01 apresenta as características físicas das matérias primas individuais.

Posteriormente, obteve-se as análises químicas das matérias primas (tabela 02), as quais nos fornecem os óxidos presentes com suas respectivas quantidades em cada material, que são de extrema importância para a metodologia empregada no trabalho.

**Tabela 1.** Análises Físicas das Matérias Primas.

Ensaio Físicos*	Argila 1	Argila 2	Argila 3	Talco	Filito	Anort.
Umidade In Natura [%]	30,0	22,0	21,0	32,0	8,0	11,0
Resíduo In Natura 44µm [%]	14,0	25,0	30,0	53,0	68,0	72,0
Expansão a cru [%]	0,5	0,5	0,2	0,4	1,0	0,4
M.R.F. a cru [kgf/cm <sup>2</sup> ]	10,1	6,3	12,8	12,6	5,8	5,6
Retração de secagem [%]	0,0	0,01	0,01	0,2	-0,1	0,1
M.R.F. a seco [kgf/cm <sup>2</sup> ]	24,1	11,6	22,9	28,1	4,1	8,5
Retração de queima [%]	4,3	-0,9	0,7	2,3	3,9	0,8
M.R.F. queima [kgf/cm <sup>2</sup> ]	102	29,0	110	29,7	301	30
Absorção d'água [%]	18,2	18,9	18,6	18,0	12,0	18,5
Dilatação [á x 10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> ]	66	87	66	87	90	49

\*Parâmetros para a análise: umidade para compactação = 6,5%; pressão de compactação = 250kgf/cm<sup>2</sup>; temperatura de secagem = 110 + 5°C; temperatura máxima de queima = 1140°C; ciclo de queima = 40 minutos.

**Tabela 2.** Análises Químicas das Matérias Primas [% mássico].

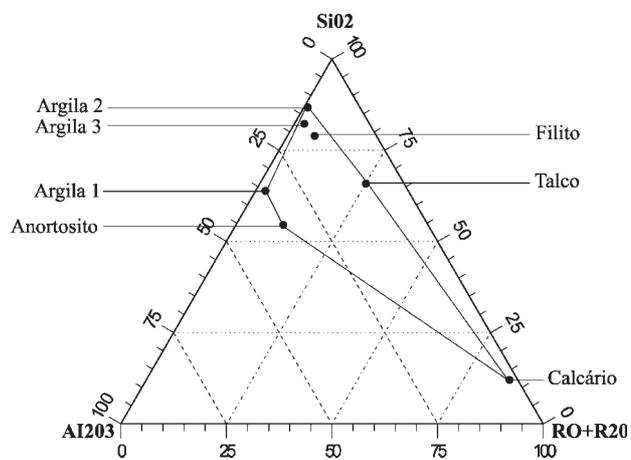
ÓXIDOS	Argila 1	Argila 2	Argila 3	Talco	Filito	Anort.	Calcário
SiO <sub>2</sub>	54,96	82,35	76,23	58,94	75,40	51,15	7,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,15	11,74	14,33	8,09	13,98	32,12	1,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,57	0,37	1,70	1,42	1,29	0,87	0,50
TiO <sub>2</sub>	1,58	0,76	0,66	0,29	0,54	0,14	0,05
CaO	0,08	0,06	0,06	3,96	0,07	7,42	46,66
MgO	0,19	0,06	0,51	16,33	1,45	0,16	3,91
K <sub>2</sub> O	1,68	0,72	1,53	2,11	4,59	0,49	0,24
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,38	0,00
P.F	10,79	3,94	4,98	8,86	2,68	5,27	40,36
<b>TOTAL</b>	<b>100</b>						

**Tabela 3.** Principais Óxidos para o Diagrama Triaxial [100%] [SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- RO+R<sub>2</sub>O].

ÓXIDOS	Argila 1	Argila 2	Argila 3	Talco	Filito	Anort.	Calcário
SiO <sub>2</sub>	63,87	86,75	82,26	65,91	78,96	54,57	12,07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,87	12,36	15,47	9,04	14,64	34,27	1,95
RO+R <sub>2</sub> O	2,27	0,89	2,27	25,05	6,40	11,16	85,99
<b>TOTAL</b>	<b>100,00</b>						

Com os resultados obtidos das análises químicas pode-se extrair os óxidos que mais influenciam na formulação. No caso de um produto monoporoso entram a sílica, alumina e na terceira extremidade, do diagrama triaxial, a soma dos alcalinos e alcalinos terrosos. Esses valores podem ser identificados na tabela 03 sendo que a localização das matérias primas, no diagrama triaxial, estão no gráfico 01, que apresenta uma restrição pela área formada dentro do gráfico, possibilitando que qualquer ponto dentro do mesmo possa ser uma formulação utilizando todas as matérias primas.

Na seqüência, foram feitas análises mineralógicas (tabela 04) para determinar as fases presentes nas amostras, exceto o talco e o anortosito, os quais não foram possíveis por apresentarem muitas fases, dificultando a identificação das mesmas.

**Figura 1.** Diagrama Triaxial das Matérias Primas.

**Tabela 4.** Análises Mineralógicas das Matérias Primas [teor %].

FASES IDENTIFICADAS	Argila 1	Argila 2	Argila 3	Filito	Calcário
<b>Caulinita</b>	74,0	30,0	36,0	23,0	-
<b>Quartzo</b>	21,0	68,0	59,0	55,8	6,0
<b>Calcita</b>	-	-	-	-	73,4
<b>Dolomita</b>	-	-	-	0,2	18,0
<b>Rutílo</b>	1,6	-	-	-	-
<b>Ilita</b>	-	-	*	-	2,6
<b>Mica</b>	-	-	-	16,0	-
<b>Feldspato potássico</b>	-	-	*	-	-
<b>Acessórios</b>	3,4	2,0	5,0	5,0	-
<b>Total</b>	100	100	100	100	100

\* A amostra ensaiada apresenta traços das fases identificadas.

Plasticidade é uma propriedade fundamental de uma argila. é a faculdade que esta possui de constituir com a água, uma massa ou pasta suficientemente macia e dúctil (flexível - elástica) para deixar-se moldar, conservando perfeitamente a forma criada. As argilas constituem a base plástica de uma massa cerâmica e os demais materiais como, por exemplo, feldspato e sílica constituem a base não plástica.

Quanto à plasticidade, as argilas e materiais plásticos, se dividem em: altamente plásticos (gordos), plásticos (média plasticidade) e baixa plasticidade (magros). A plasticidade varia em função de uma série de fatores, tais como: sílica livre (quanto maior o teor, menor a plasticidade), matéria orgânica (quanto maior o teor, maior a plasticidade), tamanho das partículas (quanto menor o tamanho, maior a plasticidade) e o formato dos cristais, entre outros.

Na tabela 05 estão apresentados os índices de plasticidade das argilas utilizadas no trabalho.

### Programação Linear

A programação Linear (PL) é uma técnica de planejamento considerada como das mais poderosas e capazes de produzir resultados expressivos em quase todo ramo da tecnologia. Seus benefícios são exatamente aqueles procurados por qualquer empresa: a otimização (maximização ou minimização) de um custo, de um determinado processo ou de um produto. Em algumas empresas seu uso é frequente e muitas vezes a encontramos embutida em rotinas diárias de planejamento através de aplicativos de informática.

A PL se originou no final da década de quarenta e, com o surgimento do computador na década de cinquenta, encontrou o seu aliado natural, tendo então um desenvolvimento acelerado e sendo também muito difundida. Costuma-se dizer, também, que a PL é um tópico da ciência Pesquisa Operacional, a qual contém outros tópicos tais como Teoria das Filas, Simulação, Teoria dos jogos, Programação Dinâmica, etc.

**Tabela 5.** Caracterização do Índice de Plasticidade das Argilas.

Identificação	índice de plasticidade (%)
<b>Argila de baixa plasticidade</b>	9,8
<b>Argila ílítico caulínica de baixa plasticidade</b>	12,1
<b>Argila de média plasticidade</b>	12,7

Neste trabalho a PL unida ao diagrama triaxial, auxiliam na visualização de uma formulação através dos óxidos presentes. O diagrama triaxial nos fornece a posição das matérias primas, com relação aos três eixos ( $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{RO} + \text{R}_2\text{O}$ ) em percentual em massa. A partir daí, a PL possibilita obter diversas soluções possíveis, e também, através de restrições registradas no software pode-se identificar a formulação que mais adapta-se ao processo com relação ao percentual de cada óxido e ao percentual em massa desejado no produto acabado.

Na PL também se pode visualizar a formulação de menor custo de produção através da função minimizar.

### Procedimento Experimental e Resultados

O desenvolvimento das formulações ocorreu em duas etapas. Na primeira foram selecionados três pontos aleatoriamente dentro da área restringida pelas matérias primas no diagrama triaxial. Estes três pontos deram origem a três formulações denominadas “A, B, e C”, que foram caracterizadas fisicamente.

Em uma segunda etapa foram selecionados outros dois pontos no diagrama triaxial entre os pontos das formulações “A e B”. Estes dois novos pontos foram denominadas formulações “D e E”.

As etapas que precedem o trabalho demonstram todo o desenvolvimento do mesmo a partir dos pontos preestabelecidos no diagrama triaxial de todas as formulações, para facilitar a exposição da metodologia aplicada.

A tabela 06 apresenta os resultados das características

**Tabela 6.** Análises Físicas das Formulações.

ENSAIOS	F 'A'	F 'B'	F 'C'	F 'D'	F 'E'
Resíduo # 325 [Tyler]	6,3	6,2	6,8	6,6	6,3
Expansão Prensagem [%]	0,7	0,6	0,6	0,7	0,7
MRF à Úmido [kg/cm <sup>2</sup> ]	5,2	6,9	6,0	5,7	5,5
Retração Secagem [%]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
MRF à Seco [kg/cm <sup>2</sup> ]	9,9	16,7	12,0	13,5	13,5
Dens. Ap. à Seco [g/cm <sup>3</sup> ]	1,837	1,819	1,801	1,877	1,914
Retração Queima [%]	-0,1	1,0	-0,6	0,1	0,5
MRF Queimado [kg/cm <sup>2</sup> ]	63,8	75,4	58,4	74,8	65,0
Dens. Ap. Queimado [g/cm <sup>3</sup> ]	1,701	1,782	1,626	1,680	1,689
Absorção D'água [%]	20,7	18,3	24,4	20,3	20,9
Dilatação Linear [áx 10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> ]	72	58	75	62	58
Perda ao fogo [%]	8,71	7,63	12,70	8,89	9,01

**Tabela 7.** Análise Química Desejada e Obtida pela PL [% mássico].

ÓXIDOS	SiO <sub>2</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		RO+R <sub>2</sub> O	
	Desejado	Obtido	Desejado	Obtido	Desejado	Obtido
Formulações						
'A'	72,40	72,37	16,50	16,52	11,10	11,11
'B'	69,30	69,31	23,50	23,48	7,20	7,21
'C'	58,20	58,18	17,80	17,78	24,00	24,03
'D'	71,00	70,95	17,80	17,80	11,20	11,25
'E'	68,80	68,80	21,70	21,67	9,50	9,53

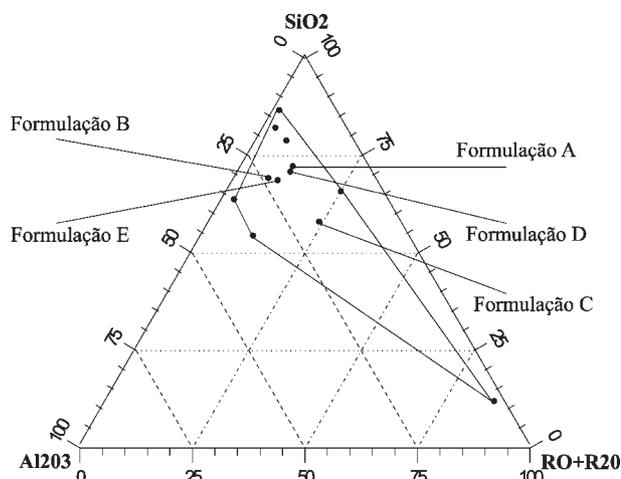
físicas e o gráfico 02 apresenta a localização de todas as formulações criadas.

As características de processamento das amostras foram idênticas às mencionadas na caracterização das matérias primas.

Os resultados físicos demonstraram que a formulação "C" estava com uma absorção d'água e perda ao fogo muito alta e um módulo de resistência a flexão baixo devido ao elevado percentual de calcário na formulação. Nas formulações "A e B", os resultados apresentados demonstraram uma coerência ao desejado, porém, era necessário unir algumas propriedades existentes entre as duas formulações como o alto módulo de resistência à flexão da formulação "B" e a baixa retração de queima da formulação "A".

Tendo selecionado os pontos no diagrama triaxial, extraiu-se os valores em percentual de cada óxido que se situam nos eixos do diagrama (SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – RO+R<sub>2</sub>O) sendo que esses valores são usados como restrição para a PL (tabela 07). Estas restrições apresentam uma taxa de variação que vai de 0.1 a 1% conforme parâmetros preestabelecidos. Com isto obtém-se o percentual em massa adequado ao produto desejado que é visualizado na tabela 09.

Avaliou-se também o custo de cada matéria prima, que estão representados na tabela 08. Os preços utilizados são de maio de 99, incluindo o frete para uma fábrica situada próximo à região de Criciúma.



**Figura 2.** Diagrama Triaxial das Formulações.

Os resultados encontrados no cálculo pela PL, estão na tabela 09, Em percentuais mássicos obtido das matérias primas para cada formulação.

Nota-se, entre as formulações, que a formulação "C", por estar num ponto mais próximo no diagrama triaxial do eixo dos RO+R<sub>2</sub>O, contém um percentual de calcário acima de 12% e de anortosito acima de 17% e um baixo percentual de argilas, tornando inviável a produção da mesma. Parâmetros como este, e os resultados das análises físicas somadas com os da tabela 10, que demonstram o custo de cada formulação, são de extrema importância

**Tabela 8.** Custos Individuais das Matérias Primas [R\$/ton].

Matéria-prima	Argila 1	Argila 2	Argila 3	Talco	Filito	Anort.	Calcário
<b>PREÇO [R\$/ton]</b>	31,00	10,50	11,00	56,00	35,00	11,67	15,00

**Tabela 9.** % Mássico das Matérias Primas Obtido pela PL.

Formulações	Argila 1	Argila 2	Argila 3	Talco	Filito	Anort.	Calcário	Total
'A'	18,2	42,0	9,3	3,3	14,7	3,2	9,3	100,0
'B'	31,0	5,0	27,9	2,0	14,6	16,5	3,0	100,0
'C'	6,1	5,0	24,1	15,0	4,6	26,1	19,1	100,0
'D'	19,0	26,0	24,9	3,9	11,0	6,3	8,9	100,0
'E'	29,0	22,0	22,2	2,0	4,0	14,0	6,8	100,0

**Tabela 10.** Fração de Custo das M. Primas e Custo Total nas Formulações [R\$/ton].

Matéria-prima	Argila 1	Argila 2	Argila 3	Talco	Filito	Anort.	Calcário	Total
'A'	5,65	4,41	1,02	1,86	5,16	0,37	1,39	<b>19,86</b>
'B'	9,61	0,53	3,07	1,12	5,10	1,93	0,45	<b>21,80</b>
'C'	1,90	0,53	2,65	8,40	1,62	3,05	2,85	<b>21,00</b>
'D'	5,90	2,73	2,74	2,19	3,85	0,73	1,33	<b>19,48</b>
'E'	8,99	2,31	2,44	1,12	1,40	1,63	1,02	<b>18,92</b>

para a produção de uma formulação que seja otimizada ao produto desejado.

A formulação "A" apresentou um elevado percentual da argila de baixa plasticidade com pouco anortosito, sendo que a formulação "B" apresentou resultados opostos.

As formulações "D e E" se mantiveram dentro dos parâmetros necessários para um produto monoporoso.

As formulações que mais se destacaram, com relação ao custo por tonelada, foram novamente as formulações "D e E", conforme observamos na tabela 10.

Tendo todos os valores de massa de cada formulação, pode-se analisar quimicamente em um contexto mais amplo com todos os óxidos presentes nas formulações. Referencialmente, segundo dados experimentais típicos, o óxido de silício em um produto de classificação BIII varia de 59-65%, o óxido de alumínio se situa entre 16-20%, e o óxido de cálcio não deve ser superior a 6,5%. Esses parâmetros unidos à perda ao fogo da formulação que deve estar entre 8-11% são determinantes para a obtenção de um produto que sofra as transformações químicas necessárias ao produto desejado. Valores como estes, levam a etapas seletivas antes mesmo da caracterização física do produto.

Pelo resultado da tabela 11 nota-se, mais uma vez, que a formulação "C" está completamente fora do desejado. Também se vê uma pequena divergência nos valores da formulação "A"

A tabela 12 demonstra a composição química que se obteve das formulações sem a perda ao fogo. O valor é apenas comparativo entre as formulações, visando a análise química pós-queima de cada produto.

**Tabela 11.** Composição Química Obtida pela PL com Perda ao Fogo [% mássico].

ÓXIDOS	F 'A'	F 'B'	F 'C'	F 'D'	F 'E'
SiO <sub>2</sub>	67,01	63,27	52,92	65,29	62,81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,02	21,17	16,30	16,14	19,51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,91	1,36	1,12	1,12	1,15
TiO <sub>2</sub>	0,77	0,82	0,41	0,75	0,82
CaO	4,76	2,75	11,43	4,82	4,35
MgO	1,23	0,88	3,44	1,33	0,85
K <sub>2</sub> O	1,54	1,78	1,21	1,53	1,30
Na <sub>2</sub> O	0,08	0,39	0,62	0,15	0,33
P.F	8,69	7,57	12,55	8,88	8,87
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

**Tabela 12.** Composição Química Obtida Pela PL Sem Perda ao Fogo [% mássico].

ÓXIDOS	F 'A'	F 'B'	F 'C'	F 'D'	F 'E'
SiO <sub>2</sub>	73,39	68,45	60,52	71,65	68,93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,45	22,91	18,64	17,71	21,41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,00	1,47	1,28	1,22	1,26
TiO <sub>2</sub>	0,84	0,89	0,47	0,82	0,90
CaO	5,21	2,97	13,07	5,29	4,77
MgO	1,35	0,96	3,93	1,46	0,94
K <sub>2</sub> O	1,68	1,93	1,39	1,68	1,42
Na <sub>2</sub> O	0,08	0,43	0,71	0,16	0,37
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

## Discussão dos resultados

Sabendo que a retração de queima, resistência mecânica, densidade aparente do produto queimado e a absorção

**Tabela 13.** Comparação Entre a PL e Análise Química [% mássico].

ÓXIDOS	Formulação 'D' Obtida pela Programação Linear	Formulação 'D' Obtida em Análise Química
SiO <sub>2</sub>	65,29	65,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,14	16,23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,12	1,03
TiO <sub>2</sub>	0,75	0,76
CaO	4,82	4,36
MgO	1,33	1,36
K <sub>2</sub> O	1,53	1,40
Na <sub>2</sub> O	0,15	0,51
P.F.	8,88	9,20
TOTAL	100,0	100,0

d'água são os valores mais significativos para as características do produto acabado, os resultados obtidos nas análises físicas, demonstram que a expansão pós prensagem, o módulo de resistência a flexão e a retração de secagem apresentaram resultados similares em todas as formulações. A partir daí as formulações começaram a demonstrar suas características específicas. A formulação "C", como já era previsto, apresentou os piores resultados. A formulação "B" comportou-se muito bem com relação ao módulo de resistência à flexão e absorção d'água, porém teve uma alta retração de queima (desfavorável à estabilidade dimensional), e alta densidade aparente (indesejável ao produto monoporoso) e o custo mais alto de todas as formulações tornando inviável a produção da mesma. Das outras formulações, a que melhor se comportou foi a "D", pois todos os valores apresentaram-se dentro de parâmetros preestabelecidos para caracterização de um suporte (biscoito) para processo monoporoso. Na formulação "E", apesar de ter o menor custo de fabricação, a sua retração atingiu os limites desejáveis e um módulo de resistência à flexão baixo. A formulação "A", sabendo que o óxido de silício estava fora dos padrões da teoria apresentou uma dilatação linear muito alta com um módulo de resistência a flexão baixo.

### Conclusões

O método apresentado demonstrou que pode auxiliar no planejamento da formulação de um produto com grande eficácia.

Segundo a aplicação desta metodologia a melhor for-

mulação foi a 'D', por apresentar uma melhor relação custo/benefício, uma vez que os resultados obtidos apresentaram uma melhor eficiência e, ficaram dentro dos parâmetros necessários para o processo com custos competitivos.

A fim de comparar a eficiência da Programação Linear, foi realizada uma análise química da formulação 'D', onde foi comprovado que o método funciona, com pequenas diferenças que podem estar inseridas no arredondamento dos equipamentos ou na amostragem das matérias primas. Esses resultados são visualizados na tabela 13.

### Agradecimentos

Agradecemos a UNESCO, ao CTC, a Cerâmica Portinari, e seus colaboradores sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

### Referências Bibliográficas

1. Prado, D.; Programação Linear. Série pesquisa operacional, volume 01. Editora DG. Belo Horizonte, 1999.
2. Anais do 39º congresso brasileiro de cerâmica (vol. I e II). 10 a 13 de junho de 1995. Águas de Lindóia – SP.
3. Norton, F. H.: Introdução a tecnologia em cerâmica. Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo – SP.
4. Van Vlack. L. H.; Propriedades do materiais cerâmicos. Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo – SP.
5. Barba, A. & Feliu, C. (et al.); Materias primas para la fabricacion de soportes de baldosas cerámicas. Castellón, Instituto de tecnologia cerámica – AICE, Graficas Castañ. 1997.