

Formulação de Fritas Cerâmicas com Auxílio da Técnica de Planejamento Estatístico de Experimentos

**Fábio Gomes Melchhiades, Carlos Lepri Neto,
Helton José Alves, Anselmo Ortega Boschi***

*Laboratório de Revestimentos Cerâmicos – LaRC, Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa,
Universidade Federal de São Carlos – UFSCar,
Rodovia Washington Luiz, km 235, CP 2068, 13574-970, São Carlos - SP, Brasil
e-mail: daob@ufscar.br

Resumo: A formulação de fritas utilizadas na obtenção de esmaltes para revestimentos cerâmicos atualmente é realizada de maneira empírica por grande parte das indústrias. Tendo em vista o elevado número de óxidos que compõem as fritas e a exigência crescente do controle das propriedades das mesmas, é necessário aprimorar os métodos de formulação para a manutenção da qualidade do produto. O presente trabalho buscou utilizar a técnica de planejamento estatístico de experimentos para o desenvolvimento de formulações de fritas transparentes e brilhantes de monoqueima. Foi avaliada a influência dos óxidos modificadores de rede K_2O , CaO e ZnO sobre as seguintes propriedades: viscosidade da suspensão de esmalte, transparência do esmalte, brilho do esmalte, escorrimento do esmalte, coeficiente de expansão térmica e resistência ao ataque ácido. Os resultados do trabalho sugerem que a técnica de planejamento estatístico de experimentos pode ser uma alternativa interessante para a obtenção de fritas cerâmicas, tendo em vista que permite conhecer o papel de cada componente óxido avaliado, reduz o número de composições testadas e a analisa simultaneamente as propriedades.

Palavras-chave: fritas cerâmicas, revestimentos cerâmicos, esmaltes, formulação, planejamento estatístico de experimentos.

1. Introdução

As fritas cerâmicas constituem-se atualmente como as principais matérias-primas dos esmaltes utilizados no setor de revestimentos cerâmicos e também encontram aplicações em outros setores industriais¹. Somente no Brasil, no setor de revestimentos cerâmicos, estima-se que o consumo de fritas seja superior a 200 mil t.ano⁻¹.

São materiais de natureza predominantemente vítrea preparados por fusão e resfriamento brusco de misturas de minerais que aportam uma grande diversidade de óxidos à composição do vidro formado. Nas fritas destinadas ao setor de revestimentos cerâmicos, os óxidos de silício, alumínio, boro, cálcio, zinco, potássio, magnésio, bário, zircônio e sódio, geralmente estão presentes em teores apreciáveis². A proporção relativa entre estes óxidos determina diretamente as características de rede vítrea³ formada e, em consequência disso, se torna responsável pelas propriedades das fritas obtidas.

Dada a complexidade da composição química das fritas – haja visto o elevado número de óxidos que geralmente estão presentes em suas composições – e o panorama do setor de revestimentos cerâmicos, que exige uma gama de fritas com diversidade e qualidade compatíveis com a evolução do setor, a formulação de fritas tornou-se uma atividade de fundamental importância. Todavia, na prática industrial, as fritas ainda hoje são desenvolvidas mediante procedimentos empíricos e a literatura científica é praticamente isenta de estudos direcionados para esta temática.

Dentro deste contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar as possibilidades de utilização da metodologia de planejamento estatístico de experimentos para o desenvolvimento de formulações de fritas transparentes e brilhantes.

O planejamento estatístico de experimentos envolvendo misturas⁴ é uma ferramenta que tem encontrado utilização em diversos setores industriais. Tem por objetivo sistematizar e aperfeiçoar a coleta de dados a respeito de um dado universo de trabalho e, através da análise estatística dos resultados, gerar conclusões confiáveis e objetivas. Além da otimização das respostas de interesse através das variáveis de controle utilizadas, permite a determinação da influência de cada uma das variáveis envolvidas no experimento, de forma a produzir um conhecimento global a respeito do sistema em questão.

No setor de revestimentos cerâmicos, existem trabalhos recentes publicados a respeito de formulações de massas⁵, de pigmentos cerâmicos⁶ e de misturas de defloculantes⁷ através do uso das técnicas estatísticas citadas. Esta mesma metodologia também é citada na literatura^{8,9} como ferramenta utilizada para a maximização de algumas propriedades específicas das fritas cerâmicas, tais como a transparência e a opacidade.

Todavia, além das propriedades óticas acima citadas, as fritas cerâmicas precisam combinar uma série de propriedades para garantir seu desempenho durante o uso. No caso de fritas brilhantes transparentes destinadas à fabricação de revestimentos cerâmicos, as seguintes propriedades assumem especial importância: viscosidade gerada nas suspensões dos esmaltes em que são incorporadas, viscosidade após o amolecimento em altas temperaturas, expansão térmica linear, resistência química, resistência à abrasão, brilho e transparência após o resfriamento.

O comportamento reológico¹⁰ das suspensões obtidas após a moagem das fritas com as demais matérias-primas da composição

dos esmaltes é de fundamental importância para assegurar a perfeita aplicação dos esmaltes sobre os revestimentos cerâmicos. A viscosidade das suspensões também afeta diretamente o rendimento da moagem, a velocidade de transporte e peneiramento dos esmaltes, bem como a tendência à sedimentação destas suspensões.

A viscosidade dos esmaltes durante a queima deve ser convenientemente ajustada em função das condições de queima (tempo e temperatura) dos revestimentos cerâmicos. Assim, viscosidades suficientemente baixas favorecem o estiramento dos esmaltes e a eliminação de bolhas de ar da camada de esmalte¹¹. Por outro lado, esmaltes de viscosidades muito reduzidas tendem a apresentar maior interação com o suporte cerâmico e gerar defeitos de superfície. A expansão térmica linear assume especial importância durante a queima, na etapa de resfriamento. A falta de compatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica dos esmaltes e dos suportes pode gerar curvaturas indesejadas no produto final e defeitos de fabricação, como o gretamento e o lascamento dos esmaltes¹².

Por sua vez, o brilho e a transparência são propriedades importantes para os esmaltes em virtude do aspecto estético que conferem ao produto acabado¹³. Geralmente almeja-se que as fritas de monoqueima sejam capazes de conferir o maior brilho e a maior transparência possível ao esmalte após a queima sob as condições tipicamente utilizadas no setor de revestimentos cerâmicos. Além dos aspectos estéticos do produto definidos pelas propriedades óticas das fritas, a durabilidade dos esmaltes no produto acabado também deve ser considerada. Neste sentido, as propriedades químicas e mecânicas assumem especial importância¹³⁻¹⁵.

Em concomitância com as propriedades acima descritas, o desenvolvimento de fritas deve contemplar os aspectos econômicos, que não podem inviabilizar a comercialização dentro de um mercado altamente competitivo.

2. Materiais e Métodos

Utilizou-se a metodologia de planejamento estatístico de experimentos para avaliar a influência dos óxidos modificadores de rede sobre as principais propriedades de interesse (viscosidade da suspensão do esmalte, transparência, brilho, viscosidade em altas temperaturas, expansão térmica linear e resistência química) de fritas cerâmicas transparentes e brilhantes de monoqueima.

Para a definição dos intervalos de composição química das fritas a estudar, inicialmente foram consultadas formulações de fritas de monoqueima apresentadas na literatura espanhola. Dada a escassez de informações encontradas na literatura, foram coletadas amostras de seis fritas comerciais brasileiras, produzidas por distintos coloríficos. A composição química das mesmas foi determinada por fluorescência de raios X para a determinação dos teores dos principais elementos e o conteúdo de boro foi avaliado por espectrometria de absorção atômica.

A partir de então, foram formuladas sete fritas com variações planejadas nas concentrações molares dos óxidos de potássio, cálcio

e zinco, utilizando o software Minitab 14. Os teores molares de SiO_2 , Al_2O_3 e B_2O_3 das fritas foram mantidos constantes. A Tabela 1 apresenta as composições químicas das fritas, de acordo com a representação de Seger^{16,17}. As composições E e G são réplicas da composição B, necessárias ao planejamento de experimentos para a posterior análise estatística dos resultados. A Figura 1 representa graficamente as composições definidas.

Para a formulação das fritas, as seguintes matérias-primas foram utilizadas:

- Ácido bórico como fonte de B_2O_3 ;
- Óxido de zinco como fonte de ZnO ;
- Carbonato de cálcio como fonte de CaO ;
- Feldspato potássico e, quando necessário, nitrato de potássio como fonte de K_2O ;
- Feldspato potássico e, quando necessário, caulim como fonte de Al_2O_3 ;
- Quartzo como fonte de SiO_2 .

As matérias-primas foram dosadas e a seguir homogeneizadas em moinho de laboratório sem a utilização de cargas moedoras durante 5 minutos. As misturas foram introduzidas em cadinhos refratários de zircônia-alumina-silica, em cargas de 200 g.

Posteriormente foi realizada a fusão das fritas em forno Lindberg de fusão de vidros, à temperatura de 1500 °C durante 30 minutos, introduzindo-se o cadinho contendo a composição da frita em seu interior com o forno já aquecido para reproduzir de forma fiel o procedimento empregado industrialmente para a fabricação de fritas. Ao final da fusão, o conteúdo dos cadinhos foi vertido diretamente em água à temperatura ambiente.

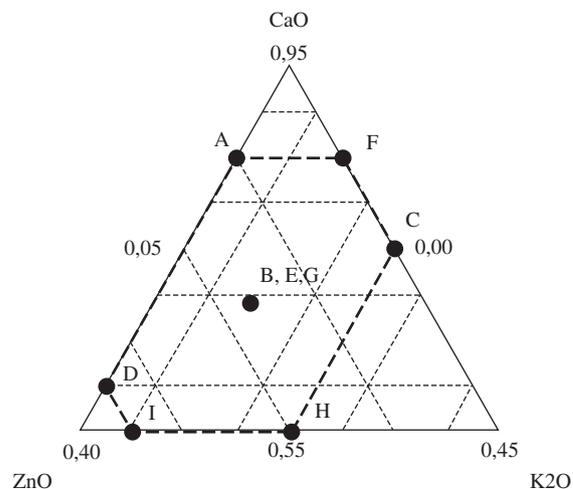


Figura 1. Representação gráfica das composições químicas das fritas.

Tabela 1. Composições químicas das fritas expressas pela representação de Seger.

Óxidos	A	B	C	D	E*	F	G*	H	I
SiO_2	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
B_2O_3	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Al_2O_3	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
CaO	0,85	0,69	0,75	0,60	0,69	0,85	0,69	0,55	0,55
ZnO	0,10	0,17	–	0,35	0,17	–	0,17	0,20	0,35
K_2O	0,05	0,14	0,25	0,05	0,14	0,15	0,14	0,25	0,10

*Réplicas da composição B.

Após a secagem das fritas obtidas efetuou-se a moagem em moinho de bolas de laboratório até a obtenção de teor de resíduo compreendido entre 2,0 e 4,0% em peneira ABNT #325 (abertura de 44 µm). Na moagem, além das fritas empregou-se caulim e os aditivos tipicamente utilizados em composição de esmaltes (defloculantes e ligantes) a fim de viabilizar a obtenção de suspensões de esmaltes estáveis. A Tabela 2 indica a formulação do esmalte utilizada para a caracterização individual de cada uma das fritas.

Os esmaltes obtidos através das distintas fritas foram caracterizados comparativamente de acordo com os procedimentos descritos a seguir:

- **Viscosidade das suspensões:** Foram realizadas determinações da viscosidade aparente das suspensões em taxas de cisalhamento fixas, utilizando-se um viscosímetro rotacional Brookfield, modelo LVT. Para que os resultados fossem comparativos entre as fritas obtidas, todas as suspensões foram mantidas em repouso após a descarga dos moinhos por um período de cinco minutos e posteriormente agitadas manualmente por um minuto precedente à determinação da viscosidade. A medição da viscosidade aparente das suspensões foi realizada sob taxa de cisalhamento constante, fixando-se a velocidade de rotação no viscosímetro em 30 rpm.
- **Transparência:** os esmaltes foram aplicados sobre placas cruas de revestimentos cerâmicos por meio de um binil de abertura conhecida (0,4 mm). Os corpos de prova obtidos foram queimados em forno de laboratório de queima rápida à temperatura de 1060 °C em ciclos da ordem de 30 minutos. A superfície esmaltada dos corpos de prova queimados foi caracterizada por colorimetria, através de um espectrofotômetro Minolta, modelo CM 2600d. A avaliação de transparência baseou-se no parâmetro colorimétrico L*, que indica o grau de branquidão das amostras. Deste modo, as composições que sofrem perda de transparência e geram um aspecto “leitoso”, quando caracterizadas desta forma, apresentam valores de L* mais elevados.
- **Brilho:** os esmaltes foram aplicados sobre placas cerâmicas cruas por meio de um binil de abertura 0,4 mm. Estas peças já haviam recebido a aplicação prévia da camada de engobe por campana. Os corpos de prova obtidos foram queimados em forno de laboratório a 1060 °C em ciclo de 30 minutos. Após a queima, foram caracterizados quanto ao brilho, através de um Glossmeter multiangular Zehntner, modelo ZGM 1110. Determinou-se para cada uma das fritas, o brilho dos esmaltes com ângulo de reflexão de 60°.
- **Viscosidade em altas temperaturas:** corpos de prova cilíndricos de 13 mm de diâmetro foram prensados com 1,0 g de cada um dos esmaltes obtidos a partir das fritas envolvidas no estudo. Aplicou-se para a confecção dos corpos de prova pressão de compactação de 450 kgf.cm⁻² em prensa hidráulica uniaxial nas amostras granuladas com 6,0% de água. A seguir estes corpos de prova foram queimados sob base cerâmica inclinada a 45° em forno tipo mufla de laboratório à temperatura de 1130 °C durante 60 minutos, empregando-se velocidade de aquecimento de 10 °C/min. Os resultados obtidos foram avaliados e comparados entre si através da longitude atingida pelos botões após o escorrimento nas condições de queima acima descritas.
- **Expansão térmica linear:** corpos de prova prismáticos dos esmaltes secos, desagregados e granulados foram prensados em moldes metálicos de dimensões 7,0 × 1,0 cm² e queimados em forno tipo mufla a 1000 °C. A análise dilatométrica foi realizada em dilatômetro BP Engenharia, modelo RB3000, da temperatura ambiente até o amolecimento. A avaliação dos resultados foi realizada mediante a análise dos coeficientes de expansão térmica calculados da temperatura ambiente até 325 °C.

- **Resistência ao ataque químico:** foi avaliada através dos procedimentos descritos pela norma internacional ISO 13.006, empregando-se a solução de ácido clorídrico 3% como reagente, para a avaliação da resistência ao ataque ácido. Os resultados das análises realizadas foram expressos em classes de resistência química, sendo as amostras da classe A aquelas de melhor resistência química e aquelas pertencentes à classe C aquelas de menor durabilidade química. Para a análise estatística dos resultados, as classes de resistência química A, B e C foram convertidas em fatores numéricos: 3, 2 e 1, respectivamente.

Os resultados obtidos pelos esmaltes preparados a partir das distintas fritas elaboradas no estudo foram analisados estatisticamente através do software Minitab 14. Para a interpretação dos resultados, além da obtenção das equações que descrevem a influência de cada óxido sobre as propriedades analisadas, foram elaborados diagramas triaxiais onde se verifica graficamente a influência dos óxidos modificadores de rede sobre as propriedades dos esmaltes. Ao final das análises estatísticas realizadas individualmente para cada propriedade, os resultados foram agrupados de forma a identificar formulações de fritas, dentro do intervalo de composições estudado, capazes de desenvolver um determinado conjunto de propriedades desejadas.

3. Resultados

Na Tabela 3, encontram-se composições químicas de fritas cerâmicas de monoporosa apresentadas na literatura^{1,18} e de algumas fritas comerciais brasileiras, utilizadas como referências para a definição do intervalo de composições contemplado no estudo.

Os esmaltes de monoqueima são caracterizados por se manterem permeáveis durante a queima até temperaturas elevadas para permitir as desgaseificações do suporte cerâmico e, somente a partir de então, apresentar redução de viscosidade para assegurar as características técnicas e estéticas da superfície do produto. Neste sentido, verifica-se através da Tabela 3 que o óxido de cálcio é o modificador de rede majoritário desta tipologia de fritas e que os óxidos de elementos alcalinos (sobretudo de sódio) apresentam participação restrita nas composições, em função de suas intensidades de campo elevadas, que debilitam fortemente o retículo vítreo e, com isso, aceleram a vitrificação do esmalte em baixas temperaturas.

O óxido de zinco, por sua vez, está presente em concentrações elevadas nas fritas mais tradicionais de monoporosa, como as fritas L1 e L2, que são fritas típicas de monoporosa apresentadas na literatura. Dentre as fritas comerciais brasileiras (FI 02, 18, 32, 33, 41 e 42), observa-se que os teores de óxido de zinco são mais baixos e inclusive já existem fritas isentas deste elemento. Este fato se deve ao elevado custo do óxido de zinco no mercado internacional, que tem justificado um movimento recente de redução ou eliminação dos conteúdos de óxido de zinco nas fritas de monoqueima. Tais resultados foram analisados e utilizados para a definição dos intervalos de variação

Tabela 2. Composição dos esmaltes formulados para a caracterização das fritas.

Matérias-primas	% peso fração sólida	% peso total
Frita	94,0	67,0
Caulim	6,0	4,3
Tripolifosfato de sódio (TPF)	0,2	0,15
Carboximetilcelulose (CMC)	0,2	0,15
Água	–	28,4

Tabela 3. Composições químicas expressas em % em peso de fritas de monoporosa.

Óxidos (%)	FI 32	FI 18	FI 33	FI 41	FI 42	FI 02	L1	L2
SiO ₂	57,7	60,6	61,1	64,84	63,17	63,00	60,0	58,1
B ₂ O ₃	3,2	3,9	2,61	2,59	3,77	5,33	5,0	5,2
Al ₂ O ₃	7,4	9,4	6,94	8,95	7,33	9,15	7,0	5,7
CaO	13,1	14,5	15,3	15,28	16,31	13,29	10,0	12,8
MgO	1,2	0,8	1,35	1,11	2,55	–	2,0	1,3
ZnO	8,9	4,2	7,70	1,83	–	1,08	10,0	12,7
BaO	0,1	–	0,01	–	2,94	–	–	–
Na ₂ O	2,1	2,0	2,00	1,37	1,53	1,60	1,0	0,7
K ₂ O	5,4	3,7	3,21	3,86	2,03	5,43	4,0	3,5
Fe ₂ O ₃	0,1	0,3	0,17	0,14	0,17	0,10	–	–
TiO ₂	–	0,04	0,03	0,02	0,02	0,01	–	–

dos óxidos modificadores de rede nas fritas estudadas, conforme indicado abaixo:

- Óxido de cálcio: de 55 a 85% da fração molar dos modificadores de rede;
- Óxido de potássio: de 5 a 25% da fração molar dos modificadores de rede;
- Óxido de zinco: de 0 a 35% da fração molar dos modificadores de rede.

A Figura 2 apresenta os resultados das análises estatísticas dos resultados obtidos após a caracterização das fritas, com relação à viscosidade da suspensão, transparência, brilho, viscosidade em altas temperaturas (escorrimento), expansão térmica linear e resistência ao ataque químico. Como pode ser verificado, a utilização da técnica de planejamento estatístico de experimentos permite a verificação da influência de cada óxido sobre as características de interesse das fritas desenvolvidas.

As diferenças de viscosidade produzidas pelas fritas nas suspensões de esmaltes foram bastante significativas (Figura 2a). Verifica-se de maneira bastante clara que a presença de ZnO em teores elevados em detrimento de K₂O afeta de maneira marcante o comportamento das fritas de monoqueima. Em geral, as suspensões formadas a partir das fritas localizadas na região do diagrama onde se encontram as composições mais ricas em ZnO apresentaram as viscosidades mais baixas dentro do sistema estudado. Por sua vez, todas as composições ricas em K₂O deram origem a suspensões de viscosidades mais elevadas. Tais resultados podem ser explicados em função da concentração volumétrica de sólidos dos esmaltes, a qual tende a ser mais elevada quando os esmaltes são preparados com a mesma quantidade em peso de água a partir de fritas de densidades reais mais baixas; e pela maior tendência à lixiviação de íons na água da suspensão, quando são utilizadas fritas com maior concentração de elementos alcalinos. As fritas de monoqueima de baixo conteúdo ou isentas de ZnO apresentam densidades reais reduzidas¹⁹.

Na Figura 2b observa-se que, muito embora na maior parte do intervalo de composições estudado tenham sido obtidas fritas de elevada transparência ($L^* < 65$), existe uma determinada gama de composições onde a transparência dá lugar a um aspecto leitoso. As fritas isentas de ZnO foram aquelas que apresentaram maior perda de transparência ($L^* > 75$), provavelmente em virtude da formação de fases cristalinas ricas em cálcio, que afetam diretamente as propriedades óticas dos esmaltes resultantes¹⁹. Os resultados da influência dos óxidos modificadores de rede sobre o brilho dos esmaltes (Figura 2c) estão bastante relacionados aos resultados de transparência discutidos. Na maior parte do diagrama de composições são obtidas fritas de brilho elevado ($\beta_{60} > 95$). Entretanto, à medida

que as composições tornam-se pobres em zinco e os teores de cálcio mais elevados, são obtidas fritas de brilho bastante reduzido. Além dos índices de refração dos esmaltes obtidos, estes resultados também são influenciados pela formação de fases cristalinas que ocorre em alguns intervalos de composições químicas. A presença de fases cristalinas nos esmaltes afeta a rugosidade superficial de modo a minimizar a reflexão especular da luz incidente, gerando o aspecto estético menos brilhante.

A viscosidade dos esmaltes obtidos a partir das fritas estudadas foi avaliada através da capacidade de sua capacidade de escorrimento em altas temperaturas. A análise estatística dos resultados obtidos (Figura 2d) aponta para a influência marcante das concentrações dos óxidos de cálcio e potássio sobre esta característica dos esmaltes. Fritas capazes de gerar baixas viscosidades durante a queima dos esmaltes podem ser obtidas pela utilização de composições de reduzido conteúdo de CaO e elevada concentração de K₂O. Estes resultados confirmam a ação dos modificadores de rede alcalinos apresentada na literatura^{3,20}, onde se descreve sua ação enérgica sobre a estrutura da rede de silicatos.

A influência dos óxidos modificadores de rede sobre o coeficiente de expansão térmica linear e a resistência ao ataque ácido dos esmaltes obtidos a partir das fritas envolvidas no estudo é apresentada nas Figuras 2e e 2f, respectivamente. Observa-se que a região central do diagrama de composições indica a possibilidade de obtenção de propriedades distintas quando comparada com as composições localizadas nas suas extremidades. Assim, tanto os coeficientes de expansão térmica mais elevados, como a resistência química alta podem obtidas através de distintas combinações de CaO, ZnO e K₂O desde que sejam evitadas as composições centrais do referido diagrama de composições.

Além da discussão individual sobre a influência da composição química das fritas sobre cada uma das propriedades de interesse, uma outra possibilidade interessante que é dada pela utilização da técnica de planejamento estatístico de experimentos como ferramenta auxiliar para o desenvolvimento de formulações de fritas é a possibilidade da análise combinada dos resultados, visando a obtenção de fritas de comportamento otimizado.

Para ilustrar este recurso técnico, foram definidos os resultados almejados para as diversas propriedades de interesse das fritas, conforme descrito a seguir:

- Viscosidade da suspensão de esmalte: $\eta < 60$ cP;
- Transparência do esmalte: $L^* < 65$;
- Brilho do esmalte: $\beta_{60} > 95$;
- Escorrimento do esmalte a 1130 °C: $\Delta s > 4,5$ cm;

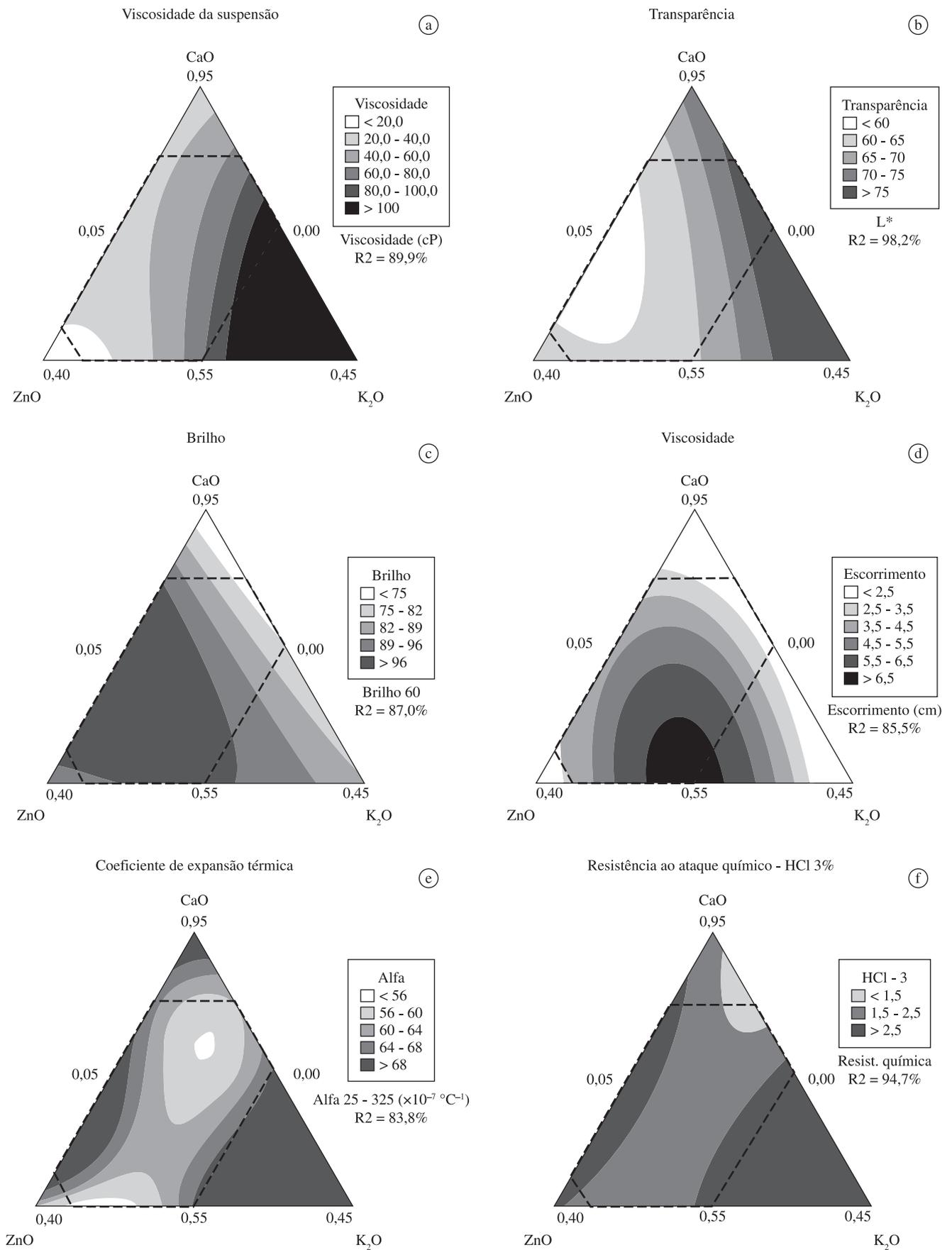


Figura 2. Representação gráfica dos resultados obtidos analisados estatisticamente. Influência da composição química sobre: a) viscosidade; b) transparência; c) brilho; d) escorrimento; e) expansão térmica; e f) resistência ao ataque ácido.

- Coeficiente de expansão térmica: $60,0 \times 10^{-7} < \alpha_{25-325} < 65,0 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; e
- Resistência ao ataque ácido (HCl 3%): $\text{RAQ} \geq \text{GLB} (\geq 2)$.

Tabela 4. Composições químicas das fritas de comportamento otimizado apresentadas através da representação de Seger.

Óxidos	F1	F2	F3
SiO ₂	2,50	2,50	2,50
B ₂ O ₃	0,15	0,15	0,15
Al ₂ O ₃	0,20	0,20	0,20
CaO	0,77	0,67	0,58
ZnO	0,14	0,16	0,22
K ₂ O	0,09	0,17	0,20

Conforme se verifica na Figura 3, existem algumas composições químicas que permitem a obtenção de todas as propriedades definidas simultaneamente. A Tabela 4 apresenta as composições das fritas definidas através deste procedimento, ao passo que as propriedades estimadas para estas fritas encontram-se na Tabela 5. Como pode ser observado, três distintas formulações podem ser desenvolvidas, através de combinações diferentes entre os óxidos modificadores de rede, de forma a produzir fritas de propriedades muito similares entre si. A principal diferença que se verifica entre as fritas em questão, está na capacidade de escorrimento das mesmas, ou seja, na viscosidade dos esmaltes obtidos a partir das mesmas. Obviamente, a aplicação desta técnica para o desenvolvimento de fritas comerciais, permite ainda que o custo das composições seja modelado e que este parâmetro também seja considerado conjuntamente com as propriedades técnicas das fritas.

Tabela 5. Propriedades esperadas para as fritas de comportamento otimizado.

Óxidos	F1	F2	F3
Viscosidade suspensão – cP	42	59	52
Transparência (L*)	61	63	62
Brilho (β_{60})	99,5	99,6	99,0
Longitude escorrimento – cm	4,6	6,2	6,8
$\alpha_{25-325} - ^\circ\text{C}^{-1}$	$61,3 \times 10^{-7}$	$60,2 \times 10^{-7}$	$61,5 \times 10^{-7}$
Resistência química ao HCl 3%	GLB	GLB	GLB

Otimização de comportamento

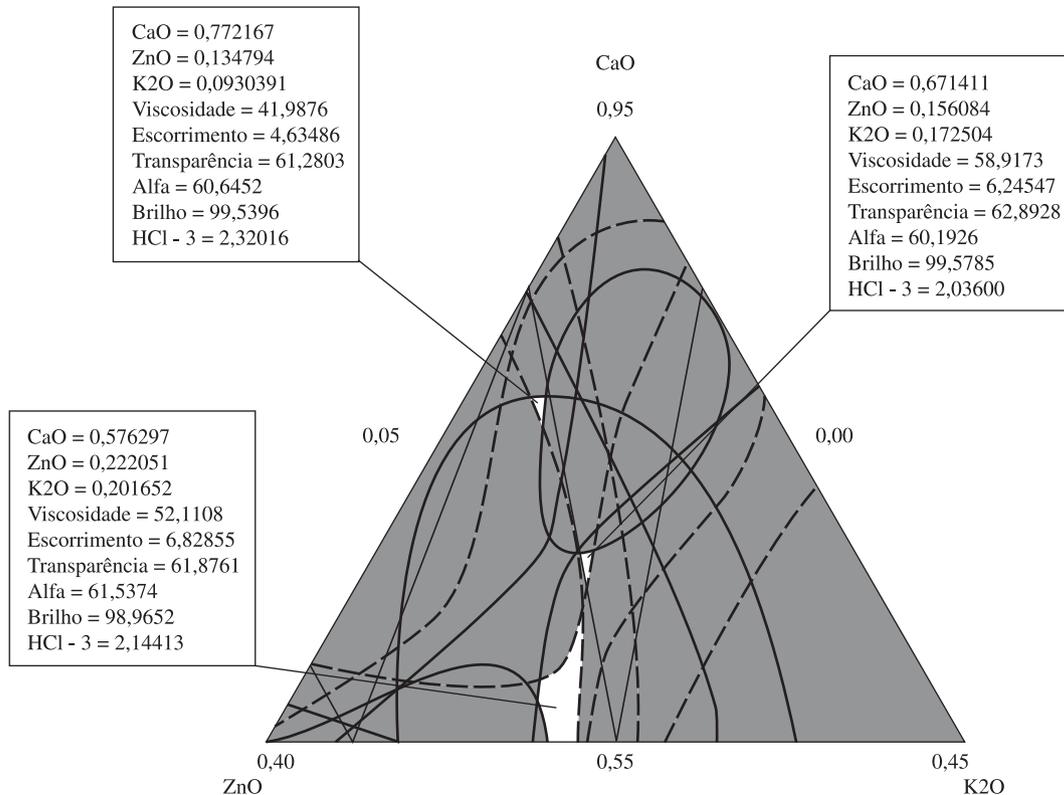


Figura 3. Utilização dos resultados analisados estatisticamente para o desenvolvimento de composições de fritas de comportamento otimizado.

4. Conclusões

A técnica de planejamento estatístico de experimentos, amplamente utilizada em outros setores industriais, porém ainda pouco explorada no setor cerâmico, apresenta grande potencial para utilização como ferramenta auxiliar para a formulação de fritas cerâmicas.

Através dos resultados obtidos neste estudo, pode-se resumir as principais vantagens da utilização desta técnica para o desenvolvimento de formulações de fritas através dos seguintes fatores:

- Redução do número de composições a serem testadas, tendo em vista que os resultados de formulações não testadas podem ser previstos;
- Possibilidades de obtenção de fritas de comportamento otimizado, onde as principais propriedades de interesse podem ser combinadas simultaneamente; e
- Indicações a respeito do papel desempenhado pelos principais componentes sobre cada uma das propriedades de interesse, de modo que além da obtenção de fritas com o comportamento almejado é possível obter uma melhor compreensão sobre o sistema de trabalho.

Estes aspectos tornam-se ainda mais relevantes quando se considera que as fritas desenvolvidas devem atender simultaneamente um elevado número de requisitos e que as exigências de qualidade são crescentes na indústria cerâmica.

Referências

1. EPPLER, R. A.; EPPLER D. R. **Glazes and glass coatings**. 1st edition. Ohio, USA: The American Ceramic Society, 2000. 332 p.
2. AMORÓS, J. L. Glazes for ceramic wall and floor tiles. evolution and perspectives. In: CONGRESO MUNDIAL DE LA CALIDAD DEL AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERÁMICO – Qualicer, 2, 1992, Castellón, Spain.
3. NAVARRO, J. M. F. **El vidrio**. 3 edición. Madrid, España: Artegraf, S. A., 2003. 684 p.
4. CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures**. New York: Wiley, 1981. 305 p.
5. ZAUBERAS, R. T. **Desenvolvimento de uma metodologia para a formulação e o processamento de massas para grês porcelânico**. São Carlos, 2004. 189 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), UFSCar.
6. CABRELON, M. D et al. Design of experiments with mixture variables as a tool for the formulation of pigments: the case of the blue (V-ZrSiO₄). **Ceramic Forum International**, v. 83, n. 11-12, p. E41-E46, 2006.
7. ROMAGNOLI, M.; ANDREOLA, F. Mixture of deflocculants: a systematic approach. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 1871-1874, 2007.
8. GIMENO, R. et al. Optimizing glaze transparency by design. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 75, n. 10, p. 71-75, 1996.
9. DJAMBAZOV, S.; DAMGALIEV, D. Statistical investigation and optimization of frit compositions containing B₂O₃ for monoporous wall tile glazes. **Glass Technology**, v. 41, n. 6, p. 201-203, 2000.
10. Autori Vari. **Glazing and decoration of ceramic tiles**. 1 edición. Modena, Italia: Editore S.A.L.A., 2002. 358 p.
11. AMORÓS, J. L. et al. Evolucion de la porosidad de esmaltes durante la coccion. Mecanismo y cinética de la sinterización. In: CONGRESO MUNDIAL DE LA CALIDAD DEL AZULEJO Y DEL PAVIMENTO CERÁMICO – Qualicer, 4, 1996, Castellón, España.
12. AMORÓS, J. L. et al. Acordo esmalte-suporte (I): A falta de acordo como causa do empenamento. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 4/5, p. 06-13, 1996.
13. IBAÑEZ, M. J. **Estudio de las propiedades mecánicas y superficiales de recubrimientos vidriados de piezas cerámicas. puesta a punto de nuevas técnicas de medida**. Castellón España, 1998. 250 p. Tesis (Doctoral en Ingeniería Química).
14. FRÖBERG, L. et al. Chemical durability of glazed surfaces. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p.1811–1816, 2007.
15. AMORÓS, J. L. et al. Desarrollo de un vidriado cerámico con resistencia a la abrasión y dureza mejoradas. **Rev. R. Acad. Cien. Exact. Fis. Nat.**, v. 92, n. 1, p. 101-106, 1998.
16. SEGER, H. **Collected Writings**. New York, USA: Chemical Publishing Company, 1902.
17. RENAU, R. G. **Pastas y Vidriados**. Castellón, España: Faenza Editrice Ibérica, 1994. 251 p.
18. PEREZ, E. A. **Apuntes de esmaltes y colores cerámicos**. 1 edición. Castellón, España: Generalitat Valenciana, 1984. 107 p.
19. MELCHIADES, F. G. **Relação entre a composição química e o comportamento de fritas cerâmicas de monoporosa**. São Carlos, 2008. 134 p. Dissertação (Mestrado).
20. LEVITSKII, I. A.; GAILEVICH, S. A.; SHIMCHIK, I. S. The effect of bivalent cations on the physicochemical properties and structure of borosilicate glasses. **Glass and Ceramics**, v. 61, n. 3, p. 73-76, 2004.