



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

RODRIGO FRANÇA DA SILVA

**APLICAÇÃO INDUSTRIAL DE DESIGN DE EXPERIMENTOS (DOE) NO ESTUDO
DE SUBSTITUIÇÃO DA FRITA EM ESMALTES CERÂMICOS TRANSPARENTES**

Recife

2019

RODRIGO FRANÇA DA SILVA

**APLICAÇÃO INDUSTRIAL DE DESIGN DE EXPERIMENTOS (DOE) NO ESTUDO
DE SUBSTITUIÇÃO DA FRITA EM ESMALTES CERÂMICOS TRANSPARENTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Oscar Olímpio de Araújo Filho.

Coorientador: Prof. Dr. Edval Gonçalves de Araújo.

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecário Gabriel Luz, CRB-4 / 2222

S586a Silva, Rodrigo França da.
Aplicação industrial de design de experimentos (DOE) no estudo de substituição da frita em esmaltes cerâmicos transparentes / Rodrigo França da Silva – Recife, 2019.
95 f.: figs., quads., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Oscar Olímpio de Araújo Filho.
Coorientador: Prof. Dr. Edval Gonçalves de Araújo.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2019.
Inclui referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Esmalte cerâmico. 3. Design de experimentos. 4. Otimização. 5. Contração esmalte/suporte. I. Araújo Filho, Oscar Olímpio de (Orientador). II. Araújo, Edval Gonçalves de (Coorientador). III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG / 2020-109

RODRIGO FRANÇA DA SILVA

**APLICAÇÃO INDUSTRIAL DE DESIGN DE EXPERIMENTOS (DOE) NO ESTUDO
DE SUBSTITUIÇÃO DA FRITA EM ESMALTES CERÂMICOS TRANSPARENTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em engenharia mecânica.

Aprovada em: 30/08/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Oscar Olimpio de Araujo Filho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Edval Gonçalves de Araújo (Coorientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Yogendra Prasad Yadava (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profª Drª Magda Rosângela Santos Vieira (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Oscar Olímpio e Prof. Edval Gonçalves, por todo conhecimento compartilhado, bem como pela paciência, compreensão e disponibilidade.

Aos meus pais Betania e Roberto, aos meus avós, ao meu irmão Roberto, ao meu padrasto Altino, por todo o apoio, incentivo e esforços durante minha trajetória.

À minha parceira Perla, que sempre me motivou a dar o meu melhor, pela compreensão e apoio, meu eterno carinho.

Aos meus colegas, Alexandro, Claudineide, Dallyany, Fabíola, Jefton e Michael, pelo apoio para execução deste trabalho.

RESUMO

A principal forma de experimentação na indústria cerâmica é a “Uma variável por vez”, onde as interações dos fatores não são avaliadas. O design de experimentos (DOE) vem se mostrando altamente eficaz tanto na indústria, quanto no meio acadêmico. Na indústria de louças sanitárias, os principais defeitos associados ao esmalte cerâmico, têm correlação direta com as propriedades de contração do conjunto esmalte-suporte e a viscosidade do esmalte fundido, que dependem da composição química e granulometria do esmalte e do suporte, bem como do desenvolvimento de fases durante a queima. Este estudo foi realizado visando a otimização da contração e da viscosidade de um esmalte transparente sem a utilização da frita (material vítreo produzido através da moagem e queima de outras fontes de óxidos), visando reduzir custos. Os esmaltes foram produzidos a úmido em moinho excêntrico com esferas de alumina, até um resíduo #325 entre 0,1 e 0,2%. Foram avaliados o efeito de quartzo, feldspato e carbonato de bário na contração e viscosidade dos esmaltes, através dos ensaios de meio anel e torre de escorrimento, respectivamente. Foi utilizado o DOE para avaliar os fatores mais significativos, através de um fatorial completo de dois níveis (2^3) com um ponto central e 3 replicações, com o apoio do software JMP[®]. Seguido de uma etapa de otimização da formulação, tendo em vista manter as propriedades adequadas para queima. Para a fórmula otimizada, também foi realizado o ensaio de gretamento e leituras de cor, visando garantir a correta aplicação do vidrado como um pilar estético. Os resultados mostraram que o quartzo, $BaCO_3$ e a interação dos três fatores são os mais significativos para o processo de duas respostas. Já para o $\frac{1}{2}$ anel, quartzo e $BaCO_3$ são mais efetivos, tendo relação direta com a contração dos esmaltes. Enquanto feldspato e quartzo, principalmente, foram os mais efetivos para a viscosidade do fundido. Através da otimização chegou-se ao ponto (+1) quartzo, (+1) feldspato e (-1) $BaCO_3$ que apresentou um desvio de 6,2% para o $\frac{1}{2}$ anel e 2,9% para o escorrimento, quando comparado ao resultado predito pelo software Minitab 18[®]. Em adição, a fórmula otimizada não apresentou linhas gretamento e a leitura de cor (L^* , a^* , b^*) ficou dentro do especificado, com $\Delta E=0,75$ em relação ao esmalte padrão.

Palavras-chave: Esmalte cerâmico. Design de experimentos. Otimização. Contração esmalte/suporte.

ABSTRACT

The main form of experimentation in the ceramic industry is “One variable at a time”, where the interactions of the factors are not evaluated. Experiment design (DOE) has proven to be highly effective in both industry and academia. In the sanitary ware industry, the main defects associated with ceramic enamel have a direct correlation with the contraction properties of the enamel-support set and the viscosity of the melted enamel, which depend on the chemical composition and granulometry of the enamel and the support, as well as the phase development during firing. This study was carried out aiming to optimize the contraction and viscosity of a transparent enamel without the use of frit (glassy material produced by grinding and burning other sources of oxides), in order to reduce costs. The enamels were produced wet in an eccentric mill with alumina spheres, up to a # 325 residue between 0.1 and 0.2%. The effect of quartz, feldspar and barium carbonate on the contraction and viscosity of the enamels were evaluated through the half-ring and sliding tower tests, respectively. DOE was used to assess the most significant factors, using a complete two-level factorial (2^3) with a central point and 3 replications, with the support of the JMP® software. Followed by a formulation optimization step, with a view to maintaining the proper properties for burning. For the optimized formula, the cracking test and color readings were also performed, in order to ensure the correct application of the glaze as an aesthetic pillar. The results showed that quartz, BaCO₃ and the interaction of the three factors are the most significant for the two-response process. For the ½ ring, quartz and BaCO₃ are more effective, having a direct relationship with the enamels contraction. While feldspar and quartz, mainly, were the most effective for the melt viscosity. Through optimization, the point reached (+1) quartz, (+1) feldspar and (-1) BaCO₃, which showed a deviation of 6.2% for the ½ ring and 2.9% for draining, when compared to result predicted by Minitab 18® software. In addition, the optimized formula showed no cracking lines and the color reading (L *, a *, b *) was within the specified, with $\Delta E = 0.75$ in relation to the standard enamel.

Keywords: Ceramic glaze. Design of experiments. Optimization. Glaze/support contraction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de desenvolvimento de fase cristalina e vítrea.....	18
Figura 2 – Representação esquemática de um cristal de SiO ₂ (a) e um vidro de SiO ₂ (b).	20
Figura 3 – Representação esquemática de um vidro de silicato de sódio	21
Figura 4 – Representação projetada da estrutura da caulinita	28
Figura 5 – Fluxograma do processo de fritagem	30
Figura 6 – Ensaio para determinar a viscosidade de esmaltes.....	31
Figura 7 – Ensaio de botão de fusibilidade.....	33
Figura 8 – Gretamento causado no vidro pelo excesso de tensão	34
Figura 9 – Destacamento do esmalte.....	34
Figura 10 – Retração do esmalte	35
Figura 11 – Curvatura causada pela falta de acoplamento esmalte – suporte. Contração do suporte maior que a do vidro.....	39
Figura 12 – Curvatura causada pela falta de acordo esmalte – suporte. Contração do suporte menor que a do vidro.....	40
Figura 13 – Sistema de coordenadas L*a*b* para medição de cores.....	41
Figura 14 – Efeito de um fator ou interação	46
Figura 15 – Gráfico dos efeitos dos fatores e interações.....	48
Figura 16 – Forma matricial da regressão linear múltipla	51
Figura 17 – Matriz do design (X)	52
Figura 18 – Fluxograma da metodologia aplicada.....	56
Figura 19 – Procedimento de preparo do ½ anel	60
Figura 20 – Aplicação de esmalte e acabamento final do meio anel	61
Figura 21 – ½ Anel antes da queima.....	62
Figura 22 – Queima dos meio-anéis em forno industrial.	62
Figura 23 – Inclinação da torre de escorrimento	63
Figura 24 – Acabamento da torre e pesagem dos botões de escorrimento.....	64
Figura 25 – Queima das torres de escorrimento em forno industrial	64
Figura 26 – Instrumento binil.....	65
Figura 27 – Fluxograma para o binil.....	66
Figura 28 – Posicionamento do colorímetro para leitura de cor.....	67
Figura 29 – Expansão volumétrica de diferentes variações de sílica.....	70

Figura 30 – Gráfico de predição do ensaio de meio anel	75
Figura 31 – Gráfico dos resíduos	75
Figura 32 – Diagrama de fases da mistura ternária SiO_2 , MgO e Al_2O_3	79
Figura 33 – Mapa de superfície do meio anel em função do BaCO_3 e quartzo.....	79
Figura 34 – Mapa de superfície para o meio anel em função do feldspato e o quartzo	80
Figura 35 – Gráfico de predição do escorrimento.....	81
Figura 36 – Gráfico dos efeitos principais para o escorrimento	83
Figura 37 – Gráfico das interações para o escorrimento	84
Figura 38 – Mapa de superfície para o escorrimento em função do feldspato e quartzo	85
Figura 39 – Otimização dos resultados de $\frac{1}{2}$ anel e escorrimento	86
Figura 40 – Torres de escorrimento otimizadas (Identificadas como TESTE)	87
Figura 41 – Peças de meio anel otimizados.....	87
Figura 42 – Placas esmaltadas com o esmalte rotina e o esmalte otimizado	88
Figura 43 – Placas após ensaio de resistência ao gretamento.....	89

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação dos silicatos cristalinos	17
Quadro 2 – Principais óxidos utilizados, suas funções e principais fontes.....	24
Quadro 3 – Exemplo para cálculo dos efeitos	47
Quadro 4 – Resumo dos ensaios realizados	68
Quadro 5 – Resultado da condição ótima	86
Quadro 6 – Leituras colorimétricas do esmalte de rotina e do otimizado.....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Força de ligação calculada de alguns óxidos	22
Tabela 2 – Fatores para cálculo do coeficiente de dilatação térmica linear de esmaltes.....	37
Tabela 3 – Coeficientes de expansão térmica de várias fases cerâmicas	37
Tabela 4 – Exemplo da replicação de um experimento	44
Tabela 5 – Exemplo da repetição de um experimento.....	44
Tabela 6 – Design utilizado	58
Tabela 7 – Análise química das matérias primas utilizadas	69
Tabela 8 – Níveis dos fatores.....	71
Tabela 9 – Esmalte atual	72
Tabela 10 – Design utilizado no estudo.....	72
Tabela 11 – Significância dos fatores e suas interações nas respostas (contração e viscosidade)	73
Tabela 12 – Resultado dos experimentos do fatorial completo (1/2 anel).....	74
Tabela 13 – Estimativa dos parâmetros para o meio anel.....	76
Tabela 14 – Comparação do aumento do coeficiente de dilatação térmica.....	77
Tabela 15 – Coeficientes de dilatação teórico	78
Tabela 16 – Resultado dos experimentos do fatorial completo (escorrimento).....	81
Tabela 17 – Estimativa dos parâmetros para o escorrimento.....	82
Tabela 18 – Condição ótima	85
Tabela 19 – Deltas dos eixos L*a*b	88

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVO.....	15
1.1.1	Objetivo geral	15
1.1.2	Objetivos específicos.....	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	ESMALTES CERÂMICOS.....	16
2.1.1	Silício e silicatos	16
2.1.2	A natureza do vidrado.....	18
2.1.2.1	Formadores de vidro.....	19
2.1.3	Matérias primas para produção de esmaltes cerâmicos	22
2.1.3.1	Feldspato.....	25
2.1.3.2	Carbonato de cálcio.....	26
2.1.3.3	Carbonato de bário.....	26
2.1.3.4	Óxido de zinco.....	27
2.1.3.5	Caulim.....	27
2.1.3.6	Quartzo.....	28
2.1.3.7	Frita.....	29
2.1.3.7.1	<i>Fritagem.....</i>	<i>30</i>
2.1.4	Propriedades de queima dos esmaltes.....	31
2.1.4.1	Viscosidade.....	31
2.1.4.2	Fusibilidade.....	32
2.1.4.3	Dilatação Térmica.....	33
2.1.4.3.1	<i>Determinação teórica do coeficiente de dilatação térmica.....</i>	<i>36</i>
2.1.4.3.2	<i>Tensões esmalte suporte.....</i>	<i>38</i>
2.1.4.4	Cor e brilho.....	40
2.2	EXPERIMENTOS COM MÚLTIPLAS RESPOSTAS	42
2.3	DESIGN DE EXPERIMENTOS	42
2.3.1	Princípios básicos.....	43
2.3.2	Definições e terminologia	45
2.3.3	Fatoriais completos 2^k	45
2.3.4	Efeito dos fatores	46
2.3.5	Análise de significância	48

2.3.5.1	Teste de hipóteses.....	48
2.3.5.2	Nível de significância.....	49
2.3.5.3	P-Valor.....	49
2.3.5.4	Efeito da hereditariedade.....	50
2.3.6	Regressão linear	50
2.3.7	Desejabilidade	52
3	MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1	ANÁLISE QUÍMICA DAS MATÉRIAS PRIMAS.....	56
3.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	57
3.2.1	Definição das Variáveis de Estudo	57
3.2.2	Design de Experimentos Aplicado.....	57
3.3	PREPARAÇÃO DOS ESMALTES	58
3.4	ENSAIOS REALIZADOS E PREPARO DOS CORPOS DE PROVA.....	59
3.4.1	Ensaio do meio anel.....	59
3.4.2	Torre de escorrimento	63
3.4.3	Análise de cor e resistência ao gretamento	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1	ANÁLISE QUÍMICA	69
4.1.1	Definição dos níveis dos fatores.....	71
4.2	FATORES MAIS SIGNIFICATIVOS	72
4.2.1	Ensaio de meio anel	73
4.2.2	Escorrimento (viscosidade do fundido)	81
4.2.3	Otimização dos resultados	85
5	CONCLUSÕES	90
6	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	91
	REFERÊNCIAS.....	92

1 INTRODUÇÃO

De modo geral, as indústrias têm como um dos principais objetivos elevar a produtividade de peças com qualidade e reduzir o custo. Além disso, o mercado é caracterizado por uma concorrência global cada vez mais elevada, impulsionada por novas tecnologias inovadoras e pela demanda das empresas por produtos de maior qualidade (HEVERLY et al., 1992). Esse aumento de produtividade pode ser alcançado através da implementação de novas tecnologias de controle de matéria prima e de processo, bem como, por meio de treinamento de pessoal e investimento em pesquisa e desenvolvimento.

Usualmente, na indústria cerâmica de produção de louças sanitárias, utiliza-se uma metodologia de experimentação em que não se avalia a interação entre os fatores, apenas o efeito individual de cada fator, resultando em falsas condições ótimas. Neste sentido, tem-se a oportunidade de melhorar esta forma de experimentação, visando maximizar a sua eficiência através de uma metodologia que ofereça caracterização do processo, resolução de problemas e mapeamento e redução de erros. (BARKER et al., 2016).

O design de experimentos (DOE) é uma metodologia que visa o planejamento e execução de experimentos de maneira eficiente, baseado em princípios estatísticos. Através dessa metodologia, os fatores, bem como a interação entre eles, são avaliados quanto aos efeitos que causam em uma ou mais respostas, permitindo desenvolver uma equação que descreve o comportamento destas respostas em função destes fatores. (BARROS NETO et al., 2010; ANTONY, 2014).

O processo de colagem por barbotina em moldes de gesso (slip casting) é amplamente empregado em cerâmicas (argilosas) devido à possibilidade de obtenção de produtos com formas complexas, quando comparado a outros processos de conformação, bem como ao baixo custo e simplicidade do método de fabricação. Neste processo, um molde de gesso é preenchido com uma suspensão de materiais argilosos e rochosos moídos e, pela capilaridade da estrutura porosa dos moldes (pressão de sucção estimada em 0,1-0,2 MPa), a água é retirada da suspensão, formando camadas de barbotina sobre a superfície, onde a espessura final dependerá do tempo de permanência da barbotina no molde. O acabamento final destes produtos, após a secagem até aproximadamente 1% de umidade, dá-se pelo emprego

de uma fina camada de esmalte cerâmico que, após a queima, promove benefícios estéticos, como cor, brilho e textura, e o aumento da resistência mecânica, além dos benefícios higiênicos promovidos pela camada selante. (RAHAMAN, 2003; SCHAFFÖNER et al., 2012; OCHOA et al., 2017).

Um dos custos relacionados à produção de louças sanitárias são as matérias primas para esmaltes que, diferente daquelas destinadas à produção de barbotina para colagem, são, em sua grande maioria, beneficiadas e até mesmo importadas. Este beneficiamento vai desde moagem para uma granulometria controlada e a desferrização (retirada de ferro da matéria prima) nos feldspatos, a processos mais complexos como o de fritagem (produção de materiais vítreos chamados fritas, que se dá por moagem e queima de outras matérias primas, obtendo um composto homogêneo) e de corantes cerâmicos, que envolvem maiores controles das fases no processo, e também por utilizarem matérias primas com maior valor agregado (óxidos com elevado grau de pureza). (EPPLER et al., 2000; SERPA, 2007).

Os esmaltes cerâmicos são constituídos, principalmente, de uma mistura de óxidos formadores de cadeia, fundentes, estabilizantes e opacificantes, advindos tanto de materiais argilosos, aluminossilicatos/silicatos e carbonatos, quanto de matérias primas processadas, como as fritas. O uso das fritas, por sua vez, vem crescendo na última década. No entanto, esmaltes produzidos com fritas apresentam elevado custo, apesar de demonstrarem vantagens como maior controle da homogeneidade da formulação e da distribuição granulométrica e de fases, por passar por um processo prévio de dosagem, mistura e homogeneização. (SÁNCHEZ, 1997; SERPA, 2007; SINGER et al., 1960; HUPA et al., 2005; KRONBERG et al., 2019).

No que se refere à queima do esmalte cerâmico, as propriedades de expansão térmica e viscosidade do esmalte fundido são parâmetros importantes, pois influenciam diretamente na qualidade superficial final do produto acabado, podendo gerar retrabalhos e refugos se não forem bem controladas. Dentre os defeitos que podem ocorrer, destacam-se: retração do esmalte (o esmalte “solta” da peça, deixando esta à mostra), gretamento (formação de linhas, como teias de aranha, na superfície do vidrado) e ponta de agulha (pequenos furos na superfície do esmalte). Essas propriedades são diretamente relacionadas a composição do esmalte, curva de queima e de reações químicas/desenvolvimento de fases, granulometria etc. (KRONBERG et al., 2019).

O presente trabalho traz a proposta de analisar a substituição da frita no esmalte cerâmico transparente em uma indústria de produção de louças sanitárias, onde este material representa aproximadamente 27% do custo do vidrado, por meio da utilização do design de experimentos como ferramenta de planejamento e análise de resultados. Para isso, será avaliado o comportamento de queima dos esmaltes quanto às propriedades de contração, viscosidade do fundido, cor e resistência ao gretamento. Além da redução de custos pela substituição da matéria prima por uma de menor valor, o sucesso deste trabalho também trará resultados ambientais, tendo em vista a redução de uma etapa de queima e moagem (processo de fritagem).

1.1 OBJETIVO

Neste tópico são descritos o objetivo geral e os objetivos específicos do trabalho.

1.1.1 Objetivo geral

Aplicar a metodologia DOE no desenvolvimento industrial de um esmalte cerâmico transparente, sem a utilização de frita, visando alcançar melhorias nas propriedades de queima e redução nos custos de processo.

1.1.2 Objetivos específicos

- Aplicar a metodologia DOE no planejamento e análise de resultados de experimentos no setor industrial;
- Avaliar o efeito do teor de feldspato, quartzo e carbonato de bário no desempenho de queima de esmaltes cerâmicos transparentes;
- Definir quais são os fatores mais significativos no desempenho de queima do esmalte;
- Obter equações que descrevam o comportamento de viscosidade do esmalte fundido e da contração do conjunto esmalte/suporte (1/2 anel);
- Otimizar o processo, buscando reduzir o nível de contração do conjunto esmalte/suporte (1/2 anel), bem como manter a resistência ao gretamento e a cor em esmaltes cerâmicos transparentes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será abordado o comportamento químico, físico e mecânico de esmaltes cerâmicos durante e após a queima. Será explanado o efeito das principais matérias primas nas propriedades de queima do esmalte, como viscosidade, fusibilidade e dilatação térmica. Bem como nas características do produto acabado, como cor, brilho e presença de defeitos superficiais. Por fim, serão apresentadas as principais definições no que diz respeito a metodologia de design de experimentos, ferramentas de análise e a sua importância no desenvolvimento deste trabalho.

2.1 ESMALTES CERÂMICOS

Esmaltes cerâmicos (vidrados) são camadas finas e contínuas fundamentalmente vítreas, preparados a partir de misturas que fundem sobre a superfície cerâmica, tendo como elementos principais o feldspato, quartzo, frita, caulim e água. Onde a frita pode ser substituída por matérias primas com os óxidos correspondentes, como feldspatos (para os álcalis) e silicato de zircônio (para o ZrO_2). (SÁNCHEZ, 1997; SERPA, 2007; SINGER et al., 1960).

O vidrado, além de impermeabilizar o suporte cerâmico, deve possuir características técnicas e estéticas que sejam adequadas ao uso ao qual se destina o produto, como resistência mecânica e ao risco, inércia química e acabamento liso. Os vidrados obtidos a partir de frita são utilizados em peças cerâmicas em que a componente estética é mais importante do que a componente técnica, ou quando é necessária uma melhora na primeira, visto que os esmaltes com frita possuem melhor brilho e textura. (SÁNCHEZ, 1997; SINGER et al., 1960).

2.1.1 Silício e silicatos

O silício é um átomo tetravalente que forma, predominantemente, ligações covalentes. Neste tipo de ligação, o silício encontra-se, normalmente, no centro de um tetraedro (número de coordenação quatro). Átomos de silício não tem afinidade entre si, porém apresentam grande afinidade com o oxigênio, que é um átomo bivalente,

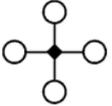
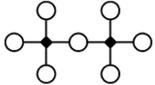
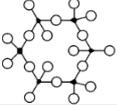
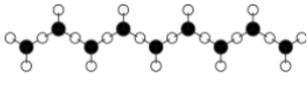
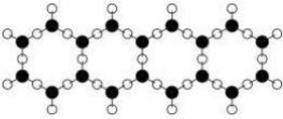
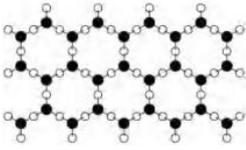
sendo então a molécula teórica simples dessa ligação representada por $O=Si=O$. (SINGER et al., 1960; HÖLAND e BEALL, 2012).

A unidade fundamental dos silicatos são os tetraedros de silício-oxigênio, e são encontrados na sua forma natural mais simples como nesossilicatos. Estes são compostos iônicos cristalinos do ânion tetravalente $[SiO_4]^{4-}$ com cátions, onde os mais comuns são as olivinas ($(Mg,Fe)_2SiO_4$), com aproximadamente 85% de magnésio e 10% de ferro.

Os silicatos cerâmicos são geralmente baseados em materiais aluminossilicatos. Estes materiais exibem propriedades particulares como inércia química, estabilidade térmica e alta resistência mecânica, por isso são muito utilizados em produtos para construção civil e artigos domésticos. (BOCH et al., 2007)

Silicatos cristalinos podem ser divididos em seis grupos, de acordo com seu grau de polimerização do tetraedro básico, conforme quadro 1.

Quadro 1 – Classificação dos silicatos cristalinos

Classificação	Estrutura	Razão Si:O	Exemplo	Representação
Nesossilicatos	Tetraedro isolado	1:4	Forsterita – $Mg_2(SiO_4)$	
Sorossilicatos	Pares de tetraedros	2:7	Thortveitita – $(Sc,Y)_2Si_2O_7$	
Ciclossilicatos	Anéis de silicatos	1:3	Berílio – $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$	
Inossilicatos	Silicatos de cadeia única	1:3	Enstatita – $MgSiO_3$	
	Silicatos de cadeia dupla	4:11	Tremolita – $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})$	
Filossilicatos	Camada de silicatos	2:5	Caulinita - $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ Mica - $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	
Tectossilicatos	Silicatos em rede	1:2	Quartzo – SiO_2 Ortoclásio – $K(AlSi_3O_8)$	

Fonte: HÖLAND e BEALL (2012, p. 6)

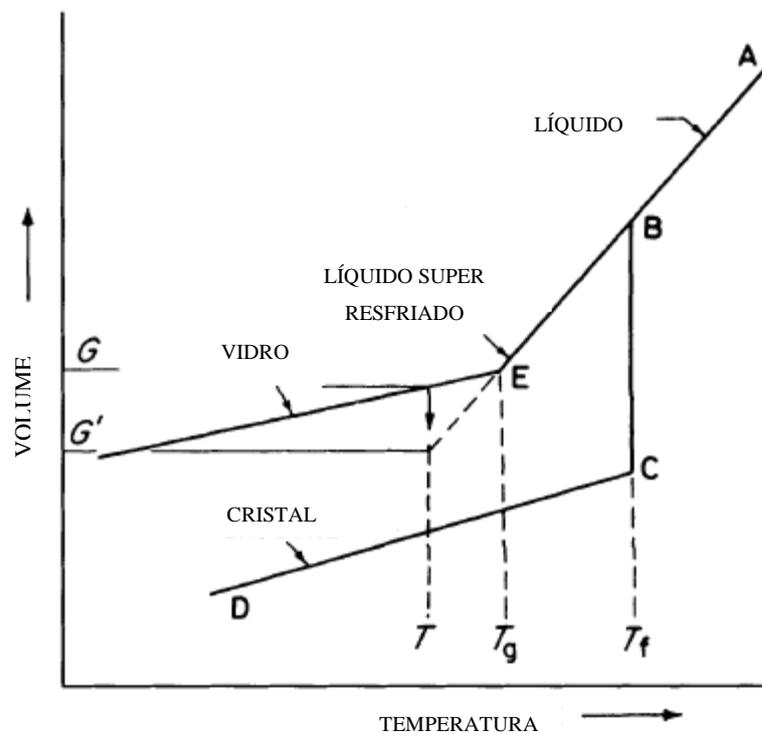
2.1.2 A natureza do vidro

Revestimentos cerâmicos são essencialmente vidros aderidos a um substrato. Onde os vidros são geralmente definidos como um produto inorgânico fundido que foi resfriado sem cristalização (resfriamento rápido). Também podemos dizer que os vidros são líquidos super-resfriados, que atingiram um estado de viscosidade tão alta que adquiriram rigidez de um sólido. (EPPLER et al., 2000; VARSHNEYA, 1994; PAUL, 1982).

De acordo com Matshine (2012), a fusão é um processo físico de passagem da fase sólida para a líquida de um material, onde o ponto que ocorre essa fusão é chamado de temperatura de fusão (T_f). No entanto, nos materiais vítreos esse ponto é chamado de temperatura de transição vítrea (T_g).

Na figura 1 é apresentado um diagrama que ilustra a formação de um vidro, frente a de um cristal.

Figura 1 – Diagrama de desenvolvimento de fase cristalina e vítrea



Fonte: EPPLER et al. (2000)

Pode-se observar que, se um líquido é resfriado vagarosamente a partir do ponto A, indo até o ponto D (cristal) através da reta BC com temperatura de

solidificação T_f , obtém-se um cristal. Enquanto que se for resfriado rapidamente, passando por T_f sem que haja a solidificação, o que só se iniciará no ponto G, e chegará ao ponto G' (vidro) através da reta BE, onde a nova temperatura de solidificação será T_g (Temperatura de transição vítrea). Sendo assim, um vidro é um “estado” da matéria que mantém a energia, volume e arranjo atômico de um líquido, mas para o qual as mudanças de energia e volume com a temperatura são iguais em magnitude às sofridas no estado sólido. (EPPLER et al., 2000).

Na temperatura de transição vítrea, o material sofre uma significativa mudança na expansão térmica (mudança de direção no ponto E), e a partir daí o comportamento se assemelha a curva de um sólido cristalino.

2.1.2.1 Formadores de vidro

Os esmaltes são formados por variados óxidos, onde cada um tem a sua função pré-determinada, por exemplo, pelo raio atômico do cátion, sua força de ligação e número de coordenação. Onde as propriedades finais do vidro formado estão diretamente associadas aos tipos de óxidos contidos e suas proporções.

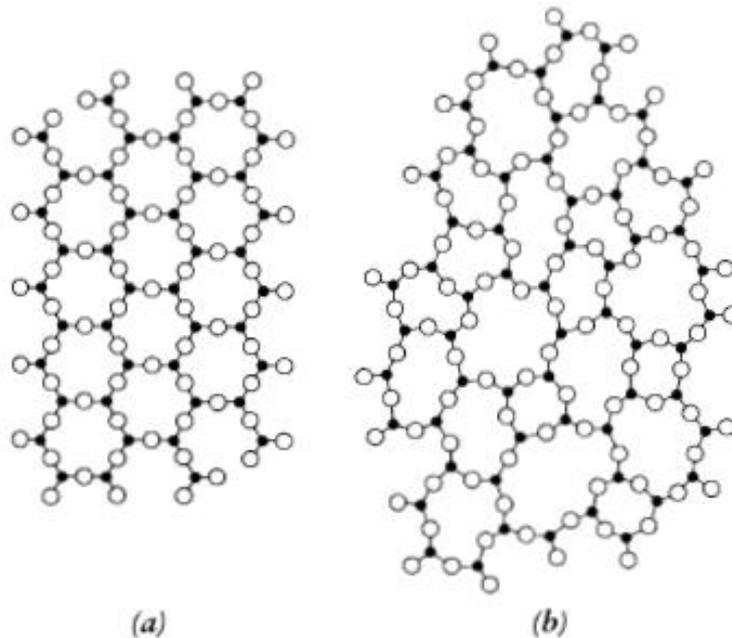
De todos os óxidos, apenas B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 e P_2O_5 formam vidros por contra própria. Os óxidos As_2O_3 e Sb_2O_3 também produzem vidros se forem resfriados rapidamente. Porém, para revestimentos cerâmicos, os óxidos principais são SiO_2 e B_2O_3 . Muitos outros óxidos só formam vidros com o auxílio de um segundo óxido (por exemplo $9TeO_2PbO$), este também é o caso de SeO_2 , MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 e V_2O_5 . (EPPLER et al., 2000; PAUL, 1982)

Dentre as hipóteses para a formação de vidro, uma delas é o critério de raio de Goldschmidt (1930). A hipótese é que para um óxido simples de fórmula geral A_mO_n , há uma correlação entre a capacidade de formar vidros e o tamanho relativo entre o oxigênio e o óxido “A”. Óxidos formadores de vidros são aqueles onde a razão de raio iônico R_A/R_O está entre 0,2 e 0,4, que corresponde a unidades estruturais onde os cátions estão rodeados por quatro oxigênios, formando tetraedros. (MATSHINE, 2012; EPPLER et al, 2000; PAUL, 1982).

A outra hipótese é a da rede aleatória de Zachariasen. Dado que as propriedades mecânicas e densidade do vidro de um determinado óxido são similares às daquelas do cristal correspondente, as distâncias interatômicas e as forças

interatômicas também devem ser similares. Assim, os átomos em vidros devem formar uma extensa rede tridimensional como nos cristais, porém a difusão dos padrões de difração de raios X mostram que a estrutura vítrea não é simétrica e periódica como os cristais. No caso da sílica (SiO_2), por exemplo, como mostrado na figura 2, a única diferença entre as formas vítrea e cristalina é que na rede vítrea a orientação adjacente dos tetraedros de silício-oxigênio é variável, enquanto na forma cristalina a orientação é constante em toda a estrutura.

Figura 2 – Representação esquemática de um cristal de SiO_2 (a) e um vidro de SiO_2 (b).



Fonte: PAUL (1982, p. 11).

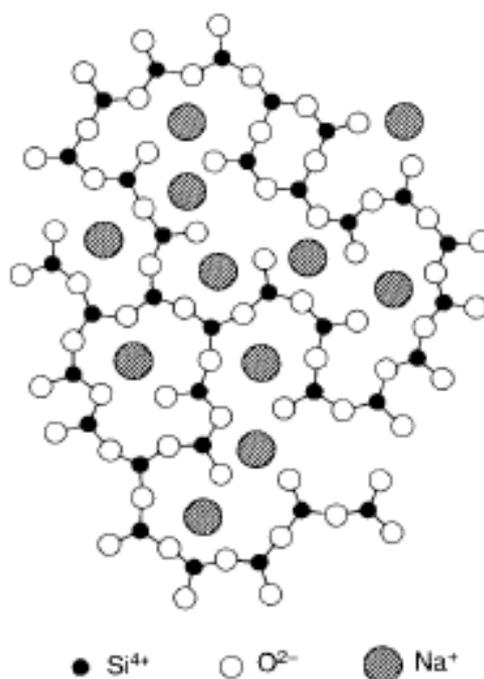
Sendo assim, Zachariasen propôs uma série de regras empíricas que um óxido deve satisfazer para ser um formador de vidro (EPPLER et al., 2000; PAUL, 1982):

- Átomos de oxigênio ligados a não mais que dois cátions;
- O número de coordenação do cátion (ligações com o oxigênio) é baixo, geralmente até quatro;
- Tetraedros de oxigênio compartilham vértices, não arestas ou faces;
- Pelo menos três vértices de cada poliedro devem ser compartilhados (MATSHINE, 2012; EPPLER et al, 2000; PAUL, 1982).

Para Zachariasen, os cátions são divididos da seguinte forma:

- Os óxidos que obedecem aos critérios acima são chamados de formadores de rede vítrea, como Si, B, P, Ge e As. Apresentam número de coordenação geralmente de 3 a 4.
- Óxidos intermediários: são aqueles que contribuem para a formação, mas não a fazem por si só.
- Óxidos modificadores: são cátions remanescentes no vidro que ocupam posições intersticiais aleatórias na matriz, sendo sua principal função destes é de prover íons adicionais de oxigênio, que modificam a estrutura de rede. Alguns deles são Na, K, Ca e Ba, com número de coordenação geralmente maior que 6. Na figura 3 podemos observar os cátions (Na^+) ocupando posições intersticiais, modificando a estrutura local através do rompimento de ligações.

Figura 3 – Representação esquemática de um vidro de silicato de sódio



Fonte: EPPLER et al. (2000, p. 10).

A tabela 1 apresenta a força de uma única ligação para alguns óxidos. Pode ser verificado que esta substituição causa o rompimento de uma ligação de 106 kcal/mol e promove a formação de uma ligação de apenas 20 kcal/mol. (MATSHINE, 2012; EPPLER et al, 2000).

Tabela 1 - Força de ligação calculada de alguns óxidos

Cátion Formador de Rede	Número de Coordenação	Força de Ligação (kcal/mol)
B	3	119
	4	89
Si	4	106
Ge	4	108
P	4	111
V	4	112
As	4	87
Sb	4	85
Zr	6	81
Intermediário		
Al	6	53-67
Zn	2	72
Pb	2	73
Modificadores		
Na	6	20
K	9	13
Ca	8	32

Fonte: EPPLER et al. (2000, p. 11).

2.1.3 Matérias primas para produção de esmaltes cerâmicos

Devido a várias razões, dentre elas o custo, os esmaltes cerâmicos não são produzidos através de misturas de óxidos separados. Ao invés disso, as matérias primas naturais são utilizadas para a formulação de esmaltes dentro das especificações técnicas que o processo necessita. (EPPLER et al., 2000)

Em geral, as matérias primas para esmaltes cerâmicos cumprem algumas das seguintes funções (SÁNCHEZ, 1997):

- Regular a fusibilidade;
- Opacificar;
- Matificar;

- Evitar a sedimentação da suspensão aquosa.
- Outras (regular a expansão térmica, brilho etc.).

Dentre as matérias primas (e seus respectivos óxidos) mais utilizadas nos esmaltes cerâmicos, no quadro 2 são apresentadas aquelas mais destacadas e suas funções.

Alguns fatores devem ser levados em consideração durante a escolha de uma matéria prima, como:

- Composição química, incluindo as impurezas;
- Uniformidade da composição após um determinado período;
- Distribuição de tamanho de partículas do material;
- Viabilidade (localização, transporte, custo etc.);
- Comportamento quando em suspensão aquosa e durante o processamento;
- Efeito ao meio ambiente.

No tópico a seguir serão abordadas algumas matérias primas que serão utilizadas nesse trabalho. Serão avaliadas as principais propriedades de cada uma, e de que forma seus óxidos contribuem para o comportamento do vidro.

Quadro 2 - Principais óxidos utilizados, suas funções e principais fontes

Óxidos	Matérias Primas	Outros óxidos introduzidos	Função
Li ₂ O	Espudonêmio	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	Fundente
Na ₂ O	Feldspato	K ₂ O, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	
	Sienito Nefelínico	K ₂ O, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	
K ₂ O	Feldspato	Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	
	Mica muscovita	Al ₂ O ₃ , SiO ₂	
CaO	Wollastonita	SiO ₂	Estabilizante / Devitrificante
	Carbonato de Cálcio	-	
	Dolomita	MgO	
MgO	Óxido de Magnésio	-	
	Carbonato de Magnésio	-	
	Dolomita	CaO	
	Talco	CaO, SiO ₂	
SrO	Carbonato de Estrôncio	-	
BaO	Óxido de Bário	-	Estabilizante / Devitrificante
ZnO	Óxido de Zinco	-	
PbO	Chumbo Biosilicato	SiO ₂	Estabilizante / Fundente
Al ₂ O ₃	Corundum	-	Estabilizante
	Hidrato de Alumina	-	
	Feldspato	Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	
	Sienito Nefelínico	Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	
	Caulim	SiO ₂	
	Argilas	SiO ₂	
	Mica Muscovita	K ₂ O, SiO ₂	
SiO ₂	Areia quartzosa	-	Vitrificante
	Feldspato	Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	
	Nefelina Sienito	Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	
	Wollastonita	CaO	
	Caulim	Al ₂ O ₃	
	Argila	Al ₂ O ₃	
	Mica Muscovita	K ₂ O, Al ₂ O ₃	
	Talco	CaO, MgO	
ZrO ₂	Zircônio	SiO ₂	Opacificante
TiO ₂	Anatase	-	Opacificante / Devitrificante

Fonte: EPPLER et al. (2000, p. 59).

2.1.3.1 Feldspato

Os feldspatos, são minerais ígneos, aluminossilicatos alcalinos ou alcalinos terrosos, com variações nas quantidades de sódio, potássio, cálcio, lítio e, ocasionalmente, bário e cézio, que regulam seu grau de fusibilidade. As denominações e o comércio são baseados, principalmente, em função do teor destes álcalis, onde os chamados feldspatos potássicos possuem em torno de 2-3% de Na₂O e 10-11% de K₂O, enquanto os feldspatos sódicos possuem, em média, 6,5-7% de Na₂O e 4-4,5% de K₂O. Estes produtos fornecem SiO₂, Al₂O₃, Na₂O e K₂O ao vidro, além de outros óxidos em menores proporções (CaO, MgO, Fe₂O₃), e têm uma cadeia tridimensional de silício – alumínio – oxigênio (com a exceção do espodumênio que tem uma cadeia de íons (SiO₃)_n). (EPPLER et al., 2000; SINGER et al., 1960; BOCH et al., 2007).

Os feldspatos são os agentes de fluxo mais comumente utilizados na fabricação dos esmaltes cerâmicos queimados a partir do cone pirométrico 2 (~1140°C). Estes compostos promovem a redução do ponto de fusão para temperaturas mais baixas, e são um dos poucos capazes de fornecer potássio e sódio, além da nefelina sienito e da fritas. Estes álcalis, além do efeito fundente, também evitam a separação de fases e contribuem para o aumento substancial da dilatação térmica. Sua aplicação em revestimentos requer um material com baixíssimos teores de ferro e outras impurezas, evitando a produção de cor ou liberação gases durante a queima. Promovendo a preservação da qualidade superficial necessária. (SINGER et al., 1960; KUMAYAMA, 2007).

Os álcalis presentes no feldspato normalmente são insolúveis em água. Porém, quando o material é muito fino, pode haver a perda de certa quantidade de álcalis através do processo de produção por via úmida. Estes componentes alcalinos, em misturas de argila, quartzo e feldspato, causam a redução do ponto de fusão, tornando o composto vítreo ou, até mesmo, líquido, enquanto a argila e o quartzo mantêm algumas partículas sólidas. O feldspato líquido molha a superfície das demais partículas e as mantém juntas devido à tensão superficial, preenchendo os poros. O feldspato fundido também dissolve alguns sólidos e reage quimicamente com eles, daí a razão da distribuição de fases ser diferente da composição de matérias primas para o produto queimado. (SINGER et al., 1960).

A escolha entre feldspato potássico e sódico depende da temperatura de queima. Em esmaltes que queimam a partir do cone 6 (~1220°C), as melhores propriedades são alcançadas com feldspatos potássicos, especialmente o brilho e a resistência ao escorrimento em superfícies verticais. Para esmaltes queimados entre os cones 2 e 6, a maior fusibilidade do feldspato sódico é mais atrativa e geralmente produz revestimentos de melhor qualidade. (EPPLER et al., 2000).

2.1.3.2 Carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio é a fonte do óxido de cálcio, assim como o calcário dolomítico e a wollastonita, este material aumenta a dureza, a resistência química e torna o esmalte mais fosco (opacificante), enquanto reduz o coeficiente de expansão térmica. A temperaturas superiores a 1100°C, atua como fundente e é caracterizado por uma estrutura muito estável na queima. Essa atuação como fundente também ocorre em baixas temperaturas, porém é necessário que o óxido de cálcio forme misturas eutéticas com os silicatos. Enquanto que em grandes concentrações gera a opacidade no produto sinterizado, pois propicia a cristalização da fase wollastonita (CaO.SiO₂). (SHABBACH, 1999 apud STEFANOV, 1988; JAMALUDIN, 2010).

O maior limitador para o uso do carbonato de cálcio como fonte de óxido de cálcio em revestimentos cerâmicos é a perda de, aproximadamente, 44% de dióxido de carbono durante o processo de queima. Se o cuidado adequado não for tomado, defeitos superficiais, como bolhas de ar, podem afetar a qualidade final do vidrado. (EPPLER et al., 2000).

2.1.3.3 Carbonato de bário

Assim como o carbonato de cálcio, esta matéria prima promove a formação de um óxido alcalino terroso refratário, o óxido de bário (BaO). Porém, quando queimado a partir de 1140°C, este óxido funciona como fluxo, reduzindo a viscosidade do esmalte fundido, bem como aumentando seu brilho. (SÁNCHEZ, 1997)

2.1.3.4 Óxido de zinco

O óxido de zinco é amplamente utilizado e útil para queimas acima de 1100°C. Quando utilizado em pequenas quantidades, serve como catalisador para promover a fusão de outros óxidos. No entanto, em grandes quantidades, pode acarretar em defeitos superficiais, como *crawling* (retração da camada de esmalte, deixando o suporte exposto), *pitting* (pequenas depressões na camada de esmalte, geralmente causada por bolhas de ar) e *pinholing* (pequenos furos que penetram toda a camada de esmalte até o suporte). Em conjunto com outros fluxos, tais como álcalis e B₂O₃, o óxido de zinco contribui com a suavização da superfície (textura).

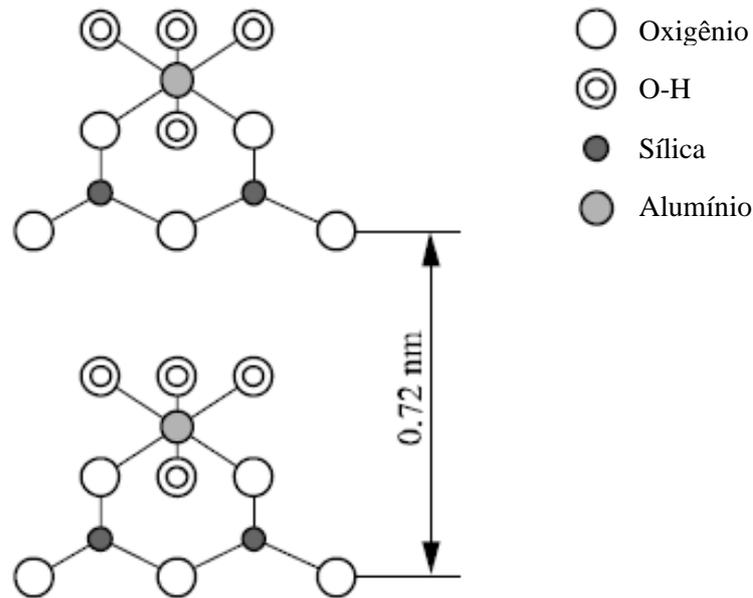
2.1.3.5 Caulim

Caulim é a forma relativamente pura do mineral filossilicato caulinita, que correspondem a argilas de queima branca ou clara, geralmente de baixa plasticidade e alta refratariedade (1750-1770 °C). A Caulinita (Si₂Al₂O₅ (OH)₄ ou Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O), ilustrada na figura 4, é o argilomineral mais comum utilizado em cerâmicas, e sua estrutura cristalina consiste no empilhamento alternado de camadas de [Si₂O₅]²⁻ e [Al₂(OH)₄]²⁺. O grau de cristalinidade da caulinita depende fortemente das condições em que ela foi gerada, bem como das impurezas contidas, por isso o seu grau de cristalinidade é muito variado. (EPPLER et al., 2000; SINGER, 1960; BOCH et al., 2007).

Além de fornecer sílica e alumina para a formulação do esmalte, o caulim tem papel importante como agente de suspensão em revestimentos cerâmicos, que se dá pelo reduzido tamanho de partículas deste material (quanto menor o tamanho, maior o efeito de suspensão), o que, no entanto, acaba limitando o seu uso devido ao ajuste reológico necessário para a aplicação do esmalte na peça, bem como a elevada retração de secagem proporcionada por este material. (EPPLER et al., 2000).

Além do elevado poder de suspensão, o caulim também é utilizado para o controle de fusibilidade e ajuste de dilatação térmica do revestimento cerâmico, além de potencializar a transparência da frita, pela incorporação de Al₂O₃ no vidro formado durante a queima. (BISCARO et al., 2012).

Figura 4 – Representação projetada da estrutura da caulinita



Fonte: BOCH et al. (2007, p. 99)

Durante a queima, o caulim inicia a perda de água a partir de 450 °C, através de um fenômeno endotérmico, resultando em um metacaulim amorfo $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$, que possui a organização estrutural da caulinita de origem. Elevando-se a temperatura para aproximadamente 1075°C, o caulim é transformado em mulita, numa faixa estequiométrica entre $3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ e $2\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$. Durante esta reação, a sílica amorfa é liberada e começa a se cristalizar sob a forma de cristobalita a partir de 1200°C. (EPPLER et al., 2000; SINGER, 1960).

2.1.3.6 Quartzo

O quartzo ou a areia quartzosa é uma forma de sílica cristalizada (SiO_2) encontrada na natureza, que é a estrutura principal dos revestimentos cerâmicos. Dentro da formulação de esmaltes a sua principal função é reduzir a plasticidade e o coeficiente de dilatação térmica. (EPPLER et al., 2000).

Durante a queima do revestimento cerâmico, a sílica reage principalmente com os fluxos (álcalis), mas essa reação raramente é completa. A transformação do quartzo residual em cristobalita acontece a partir de 1200°C, e é favorecida pelo aumento da temperatura, presença de certas impurezas, grãos finos e atmosfera redutora. (EPPLER et al., 2000; SINGER, 1960).

A forma estável do quartzo à temperatura ambiente é o quartzo- α , que passa por uma transformação reversível para quartzo- β à 573 °C, o que causa uma variação dimensional abrupta de ($\Delta L/L= 0,35\%$ e $\Delta V/V= 2\%$). Sendo assim, durante o resfriamento, a transformação de β para α pode ocasionar a redução das propriedades mecânicas do produto acabado devido à esta contração. (EPPLER et al., 2000; SINGER, 1960; BOCH et al., 2007).

2.1.3.7 Frita

Frita é um material vítreo moído preparado por fusão de matérias primas em um forno a gás, óleo ou elétrico. Uma das razões do uso de frita é que alguns materiais são solúveis em água, e, dessa forma, não podem ser processados da maneira usual (moagem à úmido e aplicação em suspensão aquosa), sendo necessário fazer com que esses materiais se tornem insolúveis por meio da fritagem (produção de frita). Sendo assim, esses materiais solúveis são secos e misturados com outros componentes, fundidos e resfriados em vidros. (EPPLER et al., 2000; SERPA, 2007).

As matérias primas utilizadas no processo de fabricação da frita são as mesmas que para os esmaltes cerâmicos, com adição de bórax, óxido de boro, e carbonatos de sódio e potássio, bem como fontes de óxidos com elevado grau de pureza. (SERPA, 2007; EPPLER et al., 2000).

Na formulação de uma frita leva-se em consideração a ação dos seus componentes nas propriedades físico-químicas finais, como contração, viscosidade e cor. De acordo com Serpa (2007), os óxidos mais usados e seus mecanismos de ação são:

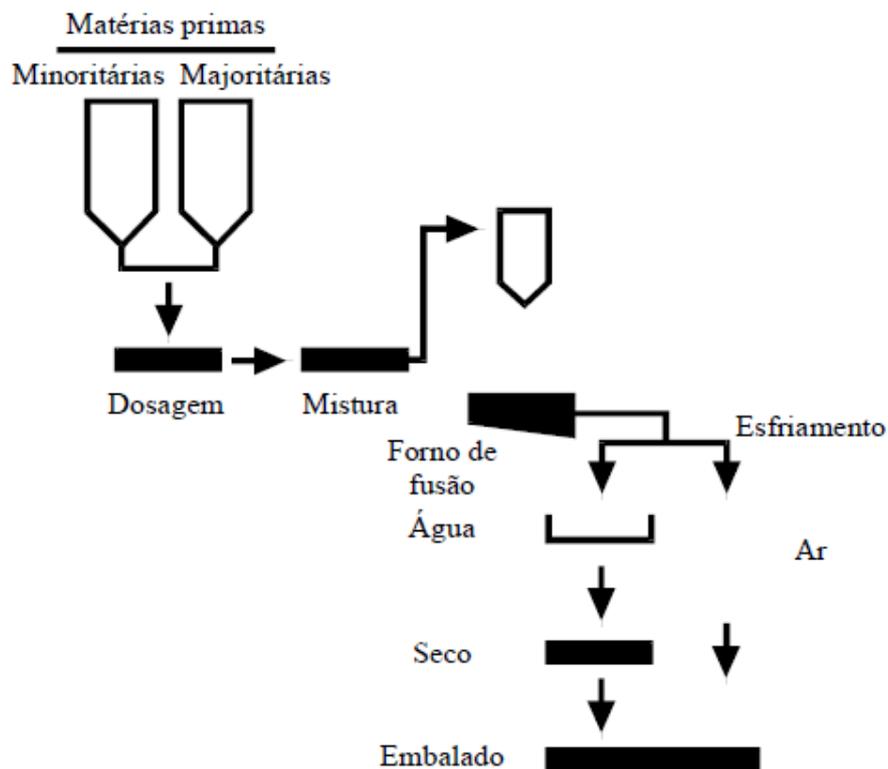
- Vitrificantes: SiO_2 , B_2O_3 ;
- Fundentes: Na_2O , K_2O , PbO_2 , B_2O_3 , Li_2O ;
- Estabilizantes: CaO , BaO , MgO , PbO , Al_2O_3 , ZnO ;
- Opacificantes: ZrO_2 , SnO_2 , TiO_2 ;
- Devitrificantes: ZnO , CaO , BaO , MgO , TiO_2 .

No tópico a seguir será abordado o processo de fritagem, no qual ocorre a produção das fritas cerâmicas, sendo a principal vantagem frente à outras matérias primas que são apenas beneficiadas (moídas e peneiradas).

2.1.3.7.1 Fritagem

O procedimento de fritagem consiste na dosagem das matérias primas e em seguida, de sua mistura a seco. Essa mistura homogênea é então levada para o forno, onde é fundida a aproximadamente 1500°C, seguindo-se de um resfriamento brusco em água ou ao ar, que resulta em um vidro fragmentado em forma angular, conforme esquema apresentado na figura 5. (SHABBACH, 1999; SÁNCHEZ, 1997).

Figura 5 – Fluxograma do processo de fritagem



Fonte: SÁNCHEZ (1997, p. 34).

Dentre as vantagens de se utilizar a frita como fonte de óxidos, podem ser listadas:

- Todas as reações de queima que podem gerar liberação de gases e vapor d'água já ocorreram, o que irá melhorar o acabamento final do produto queimado, devido à redução de defeitos associados a bolhas superficiais;

- O processo de fritagem promove homogeneização dos componentes e uma melhor distribuição de composição, granulometria e propriedades do produto final;
- Redução no tempo de queima dos vidrados, pois as primeiras etapas de queima das matérias primas já foram realizadas;
- Redução na tendência de segmentação que as suspensões de matérias primas apresentam por conter materiais de diferentes granulometrias e densidades.

2.1.4 Propriedades de queima dos esmaltes

Dentre as propriedades de queima dos esmaltes, as principais são viscosidade, fusibilidade e dilatação térmica, que estão diretamente relacionadas aos principais defeitos dos vidrados.

2.1.4.1 Viscosidade

A viscosidade indica, na temperatura de queima (maturação), o quanto o esmalte pode fluir sobre a peça para formar uma camada uniforme, sem escorrer para fora de uma superfície inclinada. De acordo com Singer et al. (1960), a viscosidade também indica o quão fácil uma bolha de ar escapará da película de esmalte durante a reação de queima. Navarro (2003) define viscosidade como uma medida de resistência interna ou fricção de um fluido ao fluxo quando submetido a uma tensão. Na figura 6 é apresentado um ensaio típico de medida de viscosidade de esmaltes.

Figura 6 – Ensaio para determinar a viscosidade de esmaltes



Fonte: o autor (2019)

2.1.4.2 Fusibilidade

A fusibilidade de um esmalte corresponde a quantidade de líquido que é formada na temperatura de maturação/patamar de queima. (SINGER et al., 1960) Na figura 7 a seguir temos um ensaio qualitativo, utilizado para comparar a fusibilidade de diferentes esmaltes/matérias primas.

Os vidrados são formados basicamente por SiO_2 e podem ter suas propriedades alteradas pela adição de óxidos formadores de vidro (B_2O_3 e P_2O_5), óxidos modificadores de rede (álcalis e alcalinos terrosos), e por óxidos intermediários (ZnO , PbO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2). (SCHABBACH, 1999; SINGER et al., 1960).

Existem 5 alterações estruturais para se chegar a um vidrado mais fusível:

- a) Substituição da rede tetraédrica da sílica pela triangular do óxido de boro, o que ocasiona, na ausência de álcalis, a redução da força interna das ligações e o aumento do coeficiente de expansão, reduzindo a temperatura de fusão;
- b) Variação da razão oxigênio/silício. Aumentando a razão de oxigênio, ocorre a redução da força interna das ligações e redução da temperatura de fusão. Isto pode ser alcançado através da adição de álcalis, alcalinos terrosos e outros óxidos metálicos, bem como pela adição de P_2O_5 ;
- c) Substituição de SiO_2 por co-formadores de rede (Al_2O_3 , TiO_2 e PbO , por exemplo). Estes óxidos não são capazes de formar redes vítreas por si só, reduzindo a força de ligação da rede do vidrado, o que promove a temperatura de fusão;
- d) Variando os modificadores de rede:
 - Fator de tamanho: Quanto menor o cátion, menos viscoso é o vidro;
 - Complexidade: A substituição de um componente por outros dois ou mais certamente causará a redução da temperatura de fusão, pois uma mistura complexa tem um faixa maior de temperatura de fusão;
- e) Ânions monovalentes. A substituição de um ânion bivalente de oxigênio por um halogênio monovalente F^- , Cl^- e Br^- irá enfraquecer a estrutura, reduzindo a

temperatura de fusão. Porém, geralmente, esta não é uma alteração aplicada em esmaltes;

Figura 7 – Ensaio de botão de fusibilidade



Fonte: o autor (2019).

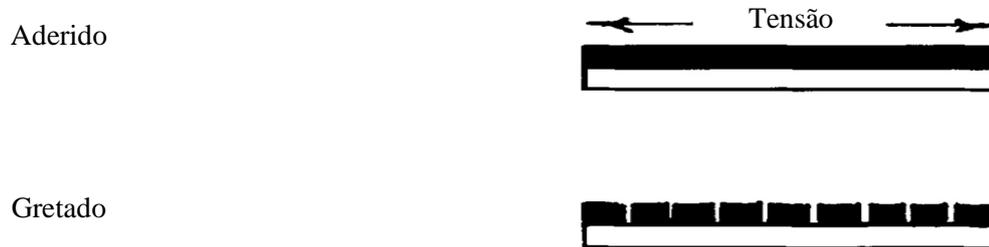
2.1.4.3 Dilatação Térmica

Quando um material sofre ação do calor, a sua energia interna é aumentada, causando maior amplitude das vibrações atômicas. Este aumento das vibrações acarreta em um maior distanciamento entre os constituintes, que é característico de cada material e expresso por um fator que depende da temperatura, o coeficiente de dilatação. Este coeficiente é definido pelo aumento de comprimento por unidade de comprimento causado pela elevação de 1°C de temperatura. (SINGER et al., 1960; AMORÓS et al., 1997)

A resistência mecânica de um corpo cerâmico é aumentada quando o esmalte se encontra sob tensão de compressão. Isto é, quando o coeficiente de dilatação do esmalte é menor que o do suporte. Quando o coeficiente do suporte é menor que o do vidrado, este último fica sob tensão de tração na interface de contato quando a peça é resfriada, o que pode gerar trincas no esmalte. Esta falha, chamada de gretamento (do termo “crazing”, em inglês), está ilustrada na figura 8, e é tão mais

importante quanto mais significativa for a diferença entre os coeficientes de dilatação térmica entre o suporte e o esmalte, e quanto maior for o módulo de elasticidade do esmalte. Para contornar este problema, faz-se necessária a estabilização das fases com alto coeficiente de dilatação no suporte, ou de baixo coeficiente de dilatação no esmalte. (EPPLER et al., 2000; SINGER, 1960; BOCH et al., 2007).

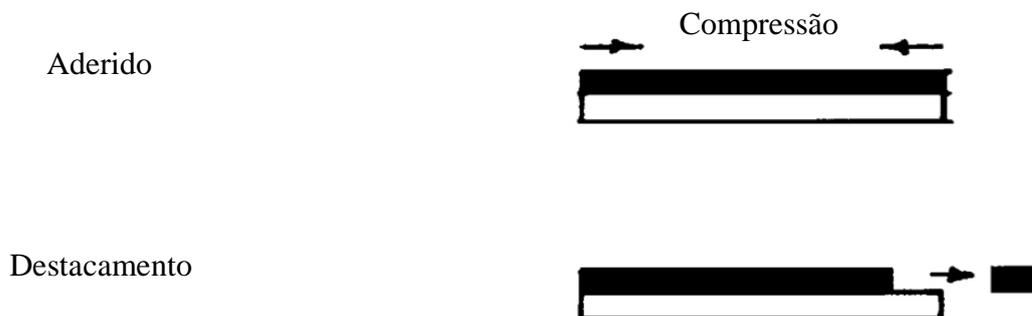
Figura 8 – Gretamento causado no vidro pelo excesso de tensão



Fonte: EPPLER et al. (2000, p. 243).

Por outro lado, quando o coeficiente de dilatação do esmalte é muito baixo em relação ao suporte, o vidro pode ficar sob forte tensão de compressão, o que causa o destacamento do esmalte, ou até mesmo a sua “abertura”, também conhecida como retração (dos termos em inglês “peeling” e “crawling”, respectivamente), conforme descrito nas figuras 9 e 10. (EPPLER et al., 2000; SINGER, 1960; BOCH et al., 2007).

Figura 9 – Destacamento do esmalte



Fonte: EPPLER et al. (2000, p. 242)

Figura 10 – Retração do esmalte



Fonte: Autor.

Embora o acoplamento suporte/esmalte possa ser determinado pela diferença entre os coeficientes de dilatação térmica linear, na prática, durante o processo de queima, isto não é tão simples assim. O vidrado reage de forma seletiva com o suporte, formando uma interface onde podem variar as tensões envolvidas no processo de queima/resfriamento. Além disso, o vidrado pode sofrer volatilização de alguns elementos, como boro e potássio, sofrendo alteração da composição. (AMORÓS et al., 1996).

Por sua vez, o suporte sofre alterações mineralógicas, como a diluição do quartzo, bem como variações de rugosidade devido a alterações no tamanho e distribuição de poros. Estas alterações causam mudanças nas tensões pelas modificações na interface e na dilatação devido à diluição de fases e, conseqüentemente, no acoplamento esmalte/suporte. Outro ponto importante é que, em queimas rápidas em fornos industriais, a dilatação térmica sofrida pelo vidrado e pelo suporte durante o resfriamento é diferente daquela medida em dilatômetros. (AMORÓS et al., 1996).

2.1.4.3.1 Determinação teórica do coeficiente de dilatação térmica

O coeficiente de dilatação térmica é, sobretudo, uma função linear da composição do material, ou seja, pode ser encontrado através de uma ponderação da contribuição de cada material, e existem alguns métodos para realizar essa determinação. A acurácia de determinação deste coeficiente utilizando métodos matemáticos não é tão alta quanto o método experimental. Porém, estes cálculos são relativamente precisos quando utilizados para a comparação de dilatações térmicas entre revestimentos. (EPPLER et al., 2000).

Um método utilizado para a determinação da dilatação térmica teórica de vidrados é o de Appen, que usa a equação 1 com os fatores apresentados na tabela 2, onde a seguinte equação deve ser aplicada:

$$\alpha = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^n (m * \alpha_i) \quad (1)$$

Onde m = fração molar do componente.

Algumas observações são dispostas a seguir:

(1) – Para $67 \leq m(\text{SiO}_2) \leq 100$ usa-se $\alpha = 105 - m(\text{SiO}_2)$

Para $m(\text{SiO}_2) \leq 67$ usa-se $\alpha = 38$

(2) – Para $50 \leq m(\text{SiO}_2) \leq 80$ usa-se $\alpha = 105 - 1,5 * m(\text{SiO}_2)$

(3) e (4) – Os valores em parênteses para os componentes (Me_2O) são válidos apenas para vidros binários ($\text{Me}_2\text{O} - \text{SiO}_2$)

O valor de $\alpha(k_2\text{O}) = 465$ é válido somente para vidros que contenham mais que 1% de Na_2O , caso contrário deve-se utilizar $\alpha(k_2\text{O}) = 420$.

O coeficiente de dilatação linear também pode ser determinado através da análise quantitativa das fases presentes, empregando, da mesma forma, uma equação aditiva como a equação 1, utilizando os coeficientes da tabela 3.

Tabela 2 – Fatores para cálculo do coeficiente de dilatação térmica linear de esmaltes

Componente	$\alpha_{(20-400^{\circ}C)} (10^{-7} C^{-1})$
SiO ₂	5 a 38 ⁽¹⁾
Al ₂ O ₃	-30
Fe ₂ O ₃	55
TiO ₂	-15 a 30 ⁽²⁾
CaO	130
MgO	60
K ₂ O	465 (500) ⁽³⁾
Na ₂ O	395 (410) ⁽⁴⁾
ZnO	50
BaO	200

Fonte: AMORÓS et al. (1997, p. 10)

Tabela 3 – Coeficientes de expansão térmica de várias fases cerâmicas

Nome da fase	Fórmula	$\alpha (10^{-7} C^{-1})$
Corindón	α -Al ₂ O ₃	88
Quartzo	SiO ₂	120
Mulita	Al ₄ O(Al ₂ Si ₂ O ₁₂)	58
Pseudowollastonita	CaSiO ₃	96
Anortita	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)	43
Fosterita	Mg ₂ SiO ₄	98
Clinoesteatita	MgSiO ₃	82
Diópsido	CaMg(Si ₂ O ₆)	68
Cordierita	Mg ₂ Al ₃ (AlSi ₅ O ₁₈)	11
Albita (Feldspato)	Na(AlSi ₃ O ₈)	90
Hematita	Fe ₂ O ₃	94
Magnetita	Fe ₃ O ₄	87

Fonte: AMORÓS et al. (1997, p. 11).

2.1.4.3.2 Tensões esmalte-suporte

Na temperatura de queima o vidro encontra-se em estado viscoso, adequando-se perfeitamente às variações de dimensão do suporte. Ao iniciar o resfriamento da peça, o esmalte começa a entrar em estado de rigidez, aderindo fortemente à peça. A temperatura na qual este fenômeno acontece é chamada de temperatura de acoplamento efetivo (T_a).

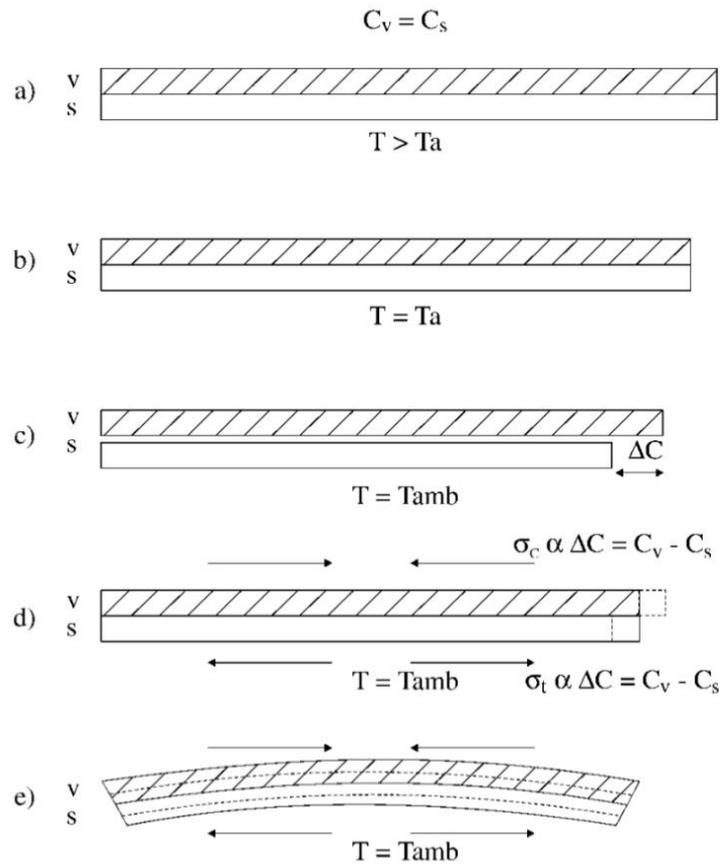
É durante o resfriamento que ocorre o empenamento das peças cerâmicas, devido ao fato de o esmalte e o suporte já estarem rígidos e terem diferenças em seus coeficientes de dilatação térmica linear.

Algumas inferências relativas ao comportamento do acoplamento, podem ser realizadas levando em conta as seguintes considerações:

- O resfriamento é suficientemente lento para que as temperaturas do vidro e do suporte sejam as mesmas;
- O vidro e o suporte são isotrópicos e obedecem a lei de Hooke;
- O vidro e o suporte estão aderidos sem uma interface apreciável entre eles.

Se o esmalte e o suporte cerâmico não estiverem aderidos à interface, eles podem contrair livremente em diferentes taxas, resultando em uma diferença de comprimento Δc , como mostra a figura 11-c. Porém, a força de adesão entre eles os força a manterem o comprimento e desenvolverem tensões na interface vidro/suporte, conforme figura 11-d. Se a contração dos dois forem iguais, eles irão permanecer sem tensões/empenamento após o resfriamento, partindo de uma condição inicial de temperatura $T > T_a$ (Fig. 11(a-b)). Se o vidro tiver uma dilatação térmica linear menor, as tensões geradas no resfriamento são de compressão no vidro (σ_c) e de tração no suporte (σ_t), causando o empenamento da peça no sentido convexo (Fig. 11(e)). (EPPLER et al., 2000; AMORÓS et al., 1996).

Figura 11 – Curvatura causada pela falta de acoplamento esmalte – suporte. Contração do suporte maior que a do vidrado

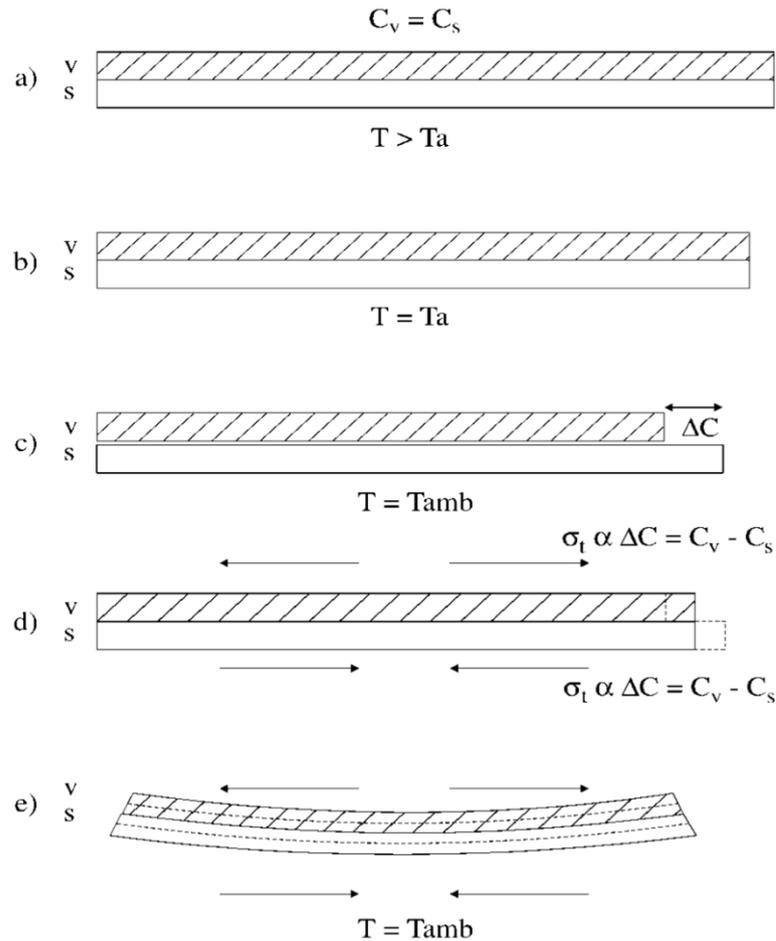


Fonte: AMORÓS et al. (1996).

O gretamento e o empenamento são os defeitos provocados pela falta de acoplamento do esmalte (diferença entre dilatações térmicas). Este primeiro pode ocorrer de forma imediata ou de forma retardada. A forma imediata ocorre quando a tensão de tração resultante, gerada quando a retração no resfriamento da queima do esmalte é maior que a do suporte, e ultrapassa o limite de resistência da camada do vidrado. Enquanto que a forma retardada deste defeito ocorre quando a dilatação sofrida pelo suporte, devido à umidade absorvida, transforma a tensão de compressão inicial em um esforço de tração. (AMORÓS et al., 1996).

Se o esmalte cerâmico tiver uma dilatação térmica maior que o suporte, o empenamento causado é no sentido contrário, conforme pode ser observado na figura 12.

Figura 12 – Curvatura causada pela falta de acordo esmalte – suporte. Contração do suporte menor que a do vidrado.



Fonte: AMORÓS et al. (1996).

2.1.4.4 Cor e brilho

De acordo com Pezenti et al. (2017) a cor é resultado da absorção e/ou reflexão de parte dos raios de luz desde o interior do esmalte. Enquanto Shabbach (1999) pontua que a aparência dos vidrados depende da reflexão, transmissão e modificações das propriedades da luz incidente em sua superfície.

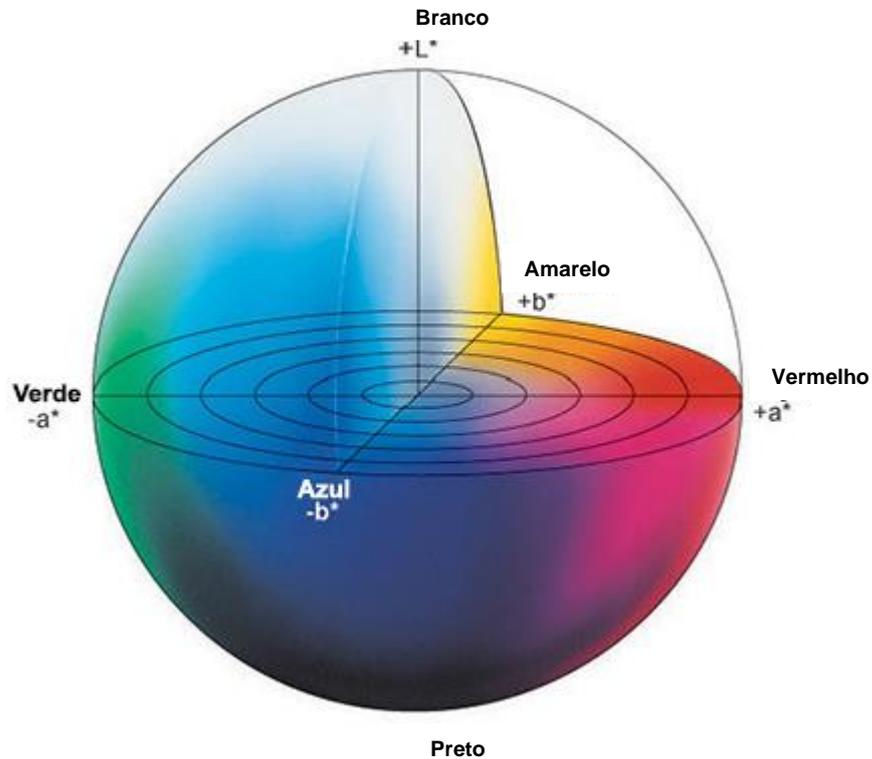
O brilho é a capacidade da superfície esmaltada refletir diretamente a luz, e depende da rugosidade superficial e absorbância do vidrado, podendo ser determinado através da medição com equipamentos chamados brilhômetros.

Uma das formas mais utilizadas para medição de cor na indústria cerâmica é através de colorímetro no sistema CIELAB (CIE – Comissão Internacionale

d'Eclairage), em que a cor é representada através de um sistema de três coordenadas, conforme figura 13.

Neste sistema o eixo L* vai do preto (L=0) ao branco (L=100), o eixo a* vai do verde (-a) ao vermelho (+a) e o eixo b* vai do azul (-b) ao amarelo (+b). (MACHADO et al., 1997)

Figura 13 – Sistema de coordenadas L*a*b* para medição de cores



Fonte: <http://sensing.konicaminolta.com.mx>

Através desse sistema é possível não só medir, mas comparar quantitativamente duas cores através de uma fórmula de distância entre pontos apresentada na equação 2.

$$\Delta E = \sqrt{(L_p - L_a)^2 + (a_p - a_a)^2 + (b_p - b_a)^2} \quad (2)$$

Onde p = padrão e a = amostra.

2.2 EXPERIMENTOS COM MÚLTIPLAS RESPOSTAS

No meio da produção de produtos cerâmicos, é comum o uso da experimentação para observar como os fatores/variáveis sozinhos geram o resultado/resposta, sem levar em conta a possibilidade de interação entre eles (OVAT). Este método depende de adivinhação, sorte, experiência e intuição para ter sucesso, pois possui uma quantidade limitada de informação, não levando em conta as possíveis interações entre as variáveis de processo. Portanto, o OVAT é um método ineficiente para estudo da melhoria de processos/produtos, consumindo muito tempo e gerando resultados irreais e falsas condições ótimas de processo. (ANTONY, 2014; MONTGOMERY, 2001).

Porém, os experimentos normalmente geram múltiplas respostas que precisam ser otimizadas conjuntamente. No âmbito do planejamento de experimentos, esses resultados podem ser expressos na forma de níveis ótimos para cada variável do processo que sejam tidas como significante. (PAIVA, 2006; GUEDES, 2006).

Visando contornar este problema, foi utilizado o DoE para realizar o planejamento e a execução dos testes de maneira coerente e eficiente neste trabalho, otimizando múltiplas respostas (contração e viscosidade). Esses planejamentos experimentais são baseados em princípios estatísticos, a partir dos quais os pesquisadores podem extrair do sistema em estudo o máximo de informações úteis, fazendo um número mínimo de experimentos, obtendo os efeitos – mudança na resposta gerada pela variação no nível do fator, e pela interação entre os fatores – de cada um dos fatores na resposta. (BARROS NETO et al., 2010).

2.3 DESIGN DE EXPERIMENTOS

Segundo Montgomery (2001), experimentos são uma série de testes nos quais são executadas mudanças propositalmente nas variáveis de entrada (input), e são observadas as mudanças na resposta (output), analisando as razões pelas quais ocorreram. (ANTONY, 2014; MONTGOMERY, 2001).

O DoE foi desenvolvido no início dos anos 1920 por Sir Ronald Fisher, na Inglaterra. Os seus experimentos iniciais determinaram o efeito de vários fertilizantes em diferentes lotes de terra. A partir desses experimentos ele verificou que as

condições finais não dependiam apenas do tipo de fertilizante, mas também de outros fatores como tipo de terra e umidade desta. (ANTONY, 2014).

Quando o objetivo é a análise de poucas variáveis em níveis fixos – valores pré-determinados que as variáveis podem assumir - de processos bem conhecidos, é normal a utilização de experimentos fatoriais, que podem ser completos (2^k) ou fracionados (2^{k-p}). Os fatoriais completos permitem a varredura completa da área de interesse, mas não é capaz de verificar variações intermediárias (curvaturas) entre os 2 níveis estudados, pois não possui leituras nesta região. Estes experimentos geram um grande número de corridas quando há um grande número de variáveis. Visando uma abordagem inicial, são utilizados os fatoriais fracionados, que geram menos experimentos que o necessário para varrer toda a área dos parâmetros, mas o suficiente para avaliar a influência dos fatores, favorecendo a redução de custos e obtenção mais rápida dos resultados. (NILO JR., 2003).

2.3.1 Princípios básicos

Para Montgomery (2001), os princípios básicos para design de experimentos são: replicação, aleatorização e blocagem. Conforme apresentado na tabela 4, a replicação consiste na reprodução do experimento utilizando os mesmos níveis dos fatores em corridas aleatórias, e não de forma consecutiva, e auxilia na estimativa do erro experimental, na redução do mesmo (aumento da precisão) e na obtenção de uma média mais fidedigna, reduzindo a dispersão das medidas. Enquanto repetição é a reprodução do experimento utilizando os mesmos níveis dos fatores em corridas consecutivas, conforme tabela 5.

No entanto, segundo Antony (2014), a utilização de repetições em escala industrial requer uma análise de tempo e custo, visto que estes podem se elevar devido à configuração de parâmetros de máquinas ou uso de materiais de alto custo. Ainda pensando em custos e praticidade, muitos experimentadores utilizam “repetição” ao invés de “replicação”, neste caso, todos os experimentos com a mesma configuração de níveis dos fatores são feitos em sequência, e não aleatoriamente, o que dificulta a verificação de erros de experimentação. (MONTGOMERY, 2001; FUNKENBUSH, 2005; ANTONY, 2014).

Tabela 4 – Exemplo da replicação de um experimento

Ordem Aleatória do Experimento	Quantidade de Leituras da Resposta	Fator A	Fator B
4	1	-	-
1	1	-	+
3	1	+	+
2	1	+	-
8	1	-	-
5	1	-	+
7	1	+	+
6	1	+	-

Fonte: Autor.

Tabela 5 – Exemplo da repetição de um experimento

Ordem Aleatória do Experimento	Quantidade de Leituras da Resposta	Fator A	Fator B
4	2	-	-
1	2	-	+
3	2	+	+
2	2	+	-

Fonte: o autor (2019).

Levando em consideração que condições de ruído – aqueles parâmetros que não são controlados numa escala industrial/real – estão sempre mudando, ou que variações de comportamento de pessoal, de maquinário, temperatura/umidade do meio, de matéria prima, e etc, sempre irão existir, é essencial a utilização de experimentos aleatórios para garantir a distribuição normal destes processos (teorema do limite central). (MONTGOMERY, 2001; FUNKENBUSH, 2005; ANTONY, 2014; BARROS NETO et al., 2010)

A blocagem é uma ferramenta utilizada quando os experimentos serão realizados em um processo propício a mudanças, por exemplo, quando os experimentos são realizados em diferentes períodos de tempos e estão sob condições de ruído distintas, ou quando ocorrer variações nas entradas do processo, como uma

nova matéria prima, nova máquina, mudança de operador, etc. A blocagem é, então, um método de eliminar o efeito de condições extraordinárias sobre os experimentos. (VUCHKOV et al., 2001; ANTONY, 2014; GUEDES, 1996).

2.3.2 Definições e terminologia

De modo geral, usa-se uma codificação nos níveis dos fatores visando uma maior padronização, melhor visualização e montagem dos designs. Neste sentido, sendo x_1, x_2, \dots, x_k os fatores do experimento e Y a resposta estudada, é conveniente codificá-los, conforme equação 3.

$$X_j = \frac{x_j - x}{d_j}, j = 1, 2, 3, \dots, k. \quad (3)$$

Onde X_j é o nível codificado, x_j é o valor de um nível respectivo, x é a média dos níveis e d_j é um termo de ajuste para se obter o nível codificado.

Sendo a resposta Y , dada pela equação 4, o resultado de uma combinação dos níveis dos fatores, e sabendo da existência de erros experimentais (ε), que fazem com que ocorram variações no resultado da resposta, tem-se que:

$$Y = E(x) + \varepsilon \quad (4)$$

Onde $E(x)$, conforme equação 5, é representada por uma superfície de resposta, e geralmente é descrita por um polinômio de baixo grau. (GUEDES, 1996; BARROS NETO et al., 2010).

$$E(x) = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k) \quad (5)$$

2.3.3 Fatoriais completos 2^k

Um conjunto de experimentos de k fatores e 2 níveis, é chamado de design fatorial de dois níveis. Neste tipo de experimento, as variáveis não são analisadas separadamente, mas como uma unidade experimental para prover avaliações matemáticas independentes (ortogonais) dos efeitos de cada fator sobre a resposta.

O número de observações, ou experimentos (n), é tomado elevando-se a quantidade de níveis pela quantidade de fatores, conforme equação 6 a seguir.

$$n = 2^k \quad (6)$$

Um dos requerimentos de um design fatorial é a independência entre os fatores, ou seja, covariância zero. O que não significa que as variáveis em estudo são fisicamente independentes, mas sim que a análise matemática produzirá resultados que são independentes para cada variável. A seguir é apresentada a equação 7 para o cálculo da covariância.

$$\text{Covariância: } s_{xy} = \frac{\sum(x-\bar{x})(y-\bar{y})}{n-1} \quad (7)$$

Onde:

n = número de pares de x e y

\bar{x} é a média de x

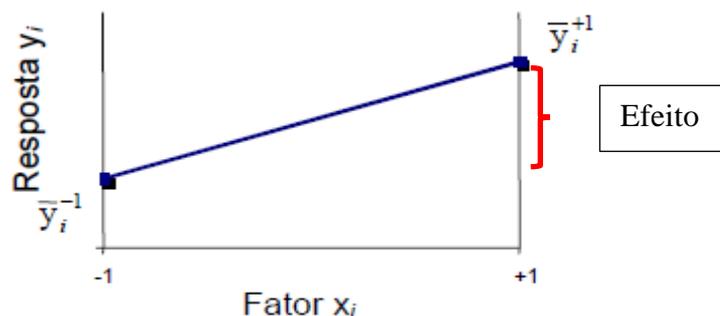
\bar{y} é a média de y

Outro fator importante no desenvolvimento de designs são as réplicas, já que em um experimento sem réplicas não é possível a estimativa do erro. (MONTGOMERY, 2001; BARKER et al., 2016).

2.3.4 Efeito dos fatores

O efeito é a variação que a alteração de um fator principal ou interação, do menor (-1) para maior (+1) nível, causa na média da resposta, mantendo os demais fatores constantes, conforme ilustrado na figura 14.

Figura 14 – Efeito de um fator ou interação



Fonte: GALDÁMEZ, 2002.

O procedimento para determinação do efeito é conhecido como análise das médias – Analysis Of Means (ANOM), e consiste em comparar as médias produzidas por cada nível do fator. Ou seja, comparar a média de todos os experimentos no nível -1 (m_{-1}) de um fator hipotético A com a média dos experimentos no nível +1 (m_{+1}). (GALDÁMEZ, 2002; FUNKENBUSCH, 2005).

O quadro 3 consiste em um exemplo hipotético do cálculo dos efeitos. Neste quadro temos as colunas dos fatores (A, B e C), bem como as colunas das interações (AB, AC, BC, ABC) com as respectivas respostas para cada experimento e o seu valor médio. As três últimas linhas do quadro correspondem a ANOM e são calculadas conforme as equações 8, 9 e 10 que são um exemplo para o fator A. (FUNKENBUSCH, 2005).

Quadro 3 - Exemplo para cálculo dos efeitos

Experimento	Fatores Principais			Interações				Respostas		Média
	A	B	C	AB	AC	BC	ABC	y_1	y_2	α
1	-	-	-	+	+	+	-	8,19	6,43	7,31
2	+	-	-	-	-	+	+	2,56	1,94	2,25
3	-	+	-	-	+	-	+	8,15	9,00	8,58
4	+	+	-	+	-	-	-	8,30	8,87	8,58
5	-	-	+	+	-	-	+	5,52	6,67	6,1
6	+	-	+	-	+	-	-	6,61	4,43	5,52
7	-	+	+	-	-	+	-	11,04	9,81	10,42
8	+	+	+	+	+	+	+	8,98	9,36	9,17
m_{-1}	8,10	5,30	6,68	6,69	6,84	7,20	7,96			
m_{+1}	6,38	9,19	7,80	7,79	7,65	7,29	6,53			
Δ	- 1,72	3,89	1,12	1,10	0,81	0,09	- 1,43			

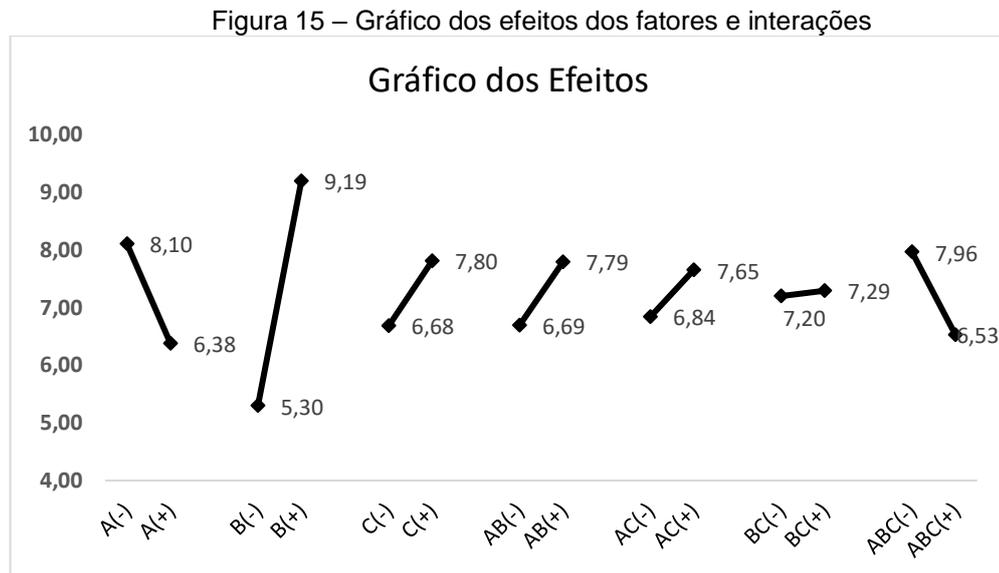
Fonte: o autor (2019).

$$m_{-1}(A) = \frac{7,31+8,58+6,1+10,42}{4} = 8,1 \quad (8)$$

$$m_{+1}(A) = \frac{2,25+8,58+5,52+9,17}{4} = 6,38 \quad (9)$$

$$\Delta = m_{+1}(A) - m_{-1}(A) = 6,38 - 8,1 = -1,72 \quad (10)$$

A partir deste quadro chega-se ao gráfico da figura 15 abaixo, onde fica nítido que o fator de maior efeito é o B, pois é o de maior inclinação (Δ).



Fonte: o autor (2019).

2.3.5 Análise de significância

Uma das análises chave do DOE é análise de significância, que indica quais fatores são mais decisivos para as respostas. Para realizar esta análise, utiliza-se um teste de hipóteses conforme será descrito a seguir.

2.3.5.1 Teste de hipóteses

O teste de hipóteses é utilizado para averiguar a diferença entre médias de duas populações. O teste baseia-se em duas hipóteses, alternativa ($H_1 : \mu \neq \mu_0$) e nula ($H_0 : \mu = \mu_0$) e pode gerar dois tipos de erro:

- Erro tipo I: consiste em rejeitar a hipótese nula quando esta é verdadeira. Ou seja, assumir que as médias são diferentes quando elas são iguais (risco α).
- Erro tipo II: consiste em aceitar a hipótese nula quando ela é falsa. Ou seja, assumir que as médias são iguais quando elas são diferentes (risco β). (GALDÁMEZ, 2002; BARKER, 2016).

2.3.5.2 Nível de significância

O nível de significância de um teste corresponde a probabilidade de se cometer um erro do tipo I, e é decidido através do nível de risco aceitável de erro (α). Geralmente, utiliza-se um erro de 0,1 ou menos. (GALDÁMEZ, 2002; BARKER, 2016).

2.3.5.3 P-Valor

O p-valor, também conhecido como nível descritivo, corresponde ao menor nível de significância onde se rejeita H_0 . Quanto menor for o p-valor, maior a evidência de que a hipótese nula é falsa. (MONTGOMERY, 2013).

De acordo com Barker (2016), para realizar um teste de hipóteses deve-se seguir os seguintes passos:

- Determinar a hipótese alternativa e nula. Ex.:
 - $H_0 : \mu = \mu_0 = 5 \text{ min};$
 - $H_1 : \mu \neq \mu_0 \neq 5 \text{ min};$
- Verifique os requisitos que os erros são independentes e normalmente distribuídos;
- Determinar os níveis de risco α e/ou β . Ex.:
 - $\alpha = 0,05;$
- Realizar o teste estatístico (P-Valor)
- Realizar a análise dos resultados.

2.3.5.4 Efeito da hereditariedade

Em experimentos multifatoriais é comum que algumas interações estejam entre os principais efeitos, e, através de observações, verificou-se que fatores com baixos efeitos tendem a não apresentar interações significantes. (SAS INS. INC, 2017).

O efeito da hereditariedade pode ser:

- Forte – Requer que todos os fatores e interações de menor ordem sejam inclusos no modelo. Ou seja, se uma interação ABC está no modelo (elevado efeito), os fatores principais A, B e C e as interações AB, AC e BC também devem estar no modelo;
- Fraca – Requer que, se uma interação de terceira ordem esteja no modelo, pelo menos um fator principal e uma interação de segunda ordem também devem estar no modelo. Seguindo o mesmo exemplo acima, pelo menos B e BC devem estar no modelo. (SAS INS. INC, 2017).

2.3.6 Regressão linear

Quando as respostas dos experimentos são quantitativas, o experimentador estará sempre em busca de um modelo matemático que descreva o seu sistema. Supondo que uma resposta y depende das k variáveis de entrada x_1, x_2, \dots, x_k . A relação entre essas variáveis que resulta em y é caracterizada por um modelo matemático chamado de modelo de regressão, que corresponde a uma curva ajustada que descreve a contribuição das entradas na resposta.

Em geral, uma regressão linear é descrita conforme a equação 11.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_{p-1} x_{p-1} + \varepsilon \quad (11)$$

Os parâmetros $\beta_j, j=0, 1, \dots, p-1$ são chamados coeficientes de regressão, onde β_j é a expectativa de variação em y em unidades de x_j quando $x_i (i \neq j)$ é mantido constante. Enquanto o parâmetro β_0 é a intersecção do hiperplano de k dimensões para $x_i = 0$. Em modelagens mais complexas, um fator β_k pode ser substituído por um fator e interação, como, por exemplo β_{12} , e x_k por $x_1 * x_2$.

Este modelo de regressão linear múltipla pode ser escrito na forma matricial como mostrado na figura 16.

Figura 16 – Forma matricial da regressão linear múltipla

$$Y = \begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_n \end{pmatrix}; \quad X = \begin{pmatrix} 1 & X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1,p-1} \\ 1 & X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2,p-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 1 & X_{n1} & X_{n2} & \dots & X_{n,p-1} \end{pmatrix}; \quad \beta = \begin{pmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_{p-1} \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{pmatrix}$$

Fonte: ARAÚJO (2008).

A forma matricial pode ser reescrita como a equação 12.

$$Y = X\beta + \varepsilon \tag{12}$$

Onde:

Y = vetor de observações

β = vetor de parâmetros

X = matriz de constantes

ε = vetor de variáveis aleatórias independentes e com distribuição normal.

Segundo Montgomery (2001), os parâmetros de regressão do modelo são definidos pelo método dos mínimos quadrados, que considera a soma dos quadrados dos desvios de Y com relação ao valor esperado. Definindo-se $b = (b_0 \ b_1 \ \dots \ b_{p-1})$ o vetor estimador dos parâmetros $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_{p-1}$, obtém-se as equações 13 e 14 a seguir.

$$(X'X)b = X'Y \tag{13}$$

e

$$b = (X'X)^{-1}X'Y \tag{14}$$

Onde:

X = Matriz do design;

X' = Transposta de X;

Y = Vetor das observações / Respostas.

Na figura 17 é mostrado um exemplo de matriz (X) referente a um design 2^2 . A primeira coluna é sempre preenchida com +1 por representar a constante b_0 da regressão. As três colunas seguintes representam, respectivamente, a , b e ab , que são os fatores e a intersecção do design 2^2 .

Figura 17 – Matriz do design (X)

$$X = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & +1 \\ 1 & +1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & +1 & -1 \\ 1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix}$$

Fonte: MONTGOMERY (2001)

2.3.7 Desejabilidade

Em experimentos de múltiplas respostas é comum a busca por uma configuração que una as condições ótimas de todas as respostas envolvidas, de modo que essa solução de compromisso com a otimização das respostas possa ser obtida através de funções desejabilidade. Essas funções são calculadas de acordo com o quão desejável é cada resposta otimizada, e encontra-se em um intervalo de 0 a 1. Ou seja, de 0-100%, quanto a resposta final no ponto ótimo satisfaz o experimentador, frente ao que esperado. (BOX, 2007; VUCHKOV, 2001; MYERS, 2009; BARROS NETO, 2010)

Sendo $d_1, d_2 \dots d_n$ a desejabilidade das n respostas características, a desejabilidade total D da configuração é dada pela equação 15.

$$D = \sqrt[n]{d_1 * d_2 \dots * d_n} \quad (15)$$

Sendo A o limite inferior da resposta, B um valor intermediário, C o limite superior e y' o valor alvo da resposta, d é definido pelas equações 16 e 17.

$$d = \frac{y' - A}{B - A}, \quad \text{se } A \leq y' \leq B \quad (16)$$

$$d = \frac{y' - C}{B - C}, \text{ se } B \leq y' \leq C \quad (17)$$

Para podermos realizar a otimização dos resultados, inicialmente precisamos planejar e executar os experimentos (DOE), o que será abordado no capítulo a seguir.

Design de experimentos vem ganhando espaço tanto no meio acadêmico quanto na indústria, nas mais variadas áreas, incluindo as cerâmicas. Campos et al (2006) utilizaram o DOE como ferramenta de estudo, através do planejamento em rede simplex. Foi analisado o efeito da composição de uma mistura binária de bentonitas na reologia de fluidos de perfuração. Neste estudo, três argilas (A, B e C) foram analisadas em misturas binárias, onde cada uma variava nas seguintes concentrações: 0%, 25%, 50%, 75%, 100%. Foram analisados os comportamentos reológicos de cada mistura, com o objetivo de otimizar a viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP) e volume de filtrado (VF). Ao final da análise, essas propriedades foram otimizadas em uma faixa de composição (Argilas A e B: $33\% \leq A \leq 45\%$ e $55\% \leq B \leq 67\%$). Palm et al (2010) estudaram o efeito de 15 parâmetros no desenvolvimento de defeitos (trincas e bolhas) na produção de louças de mesa através da utilização de um modelo Taguchi – DOE, obtendo uma redução de aproximadamente 74% das bolhas após a otimização.

Shokri (2018) empregou um design fatorial completo para analisar o efeito do pH, concentração inicial de Fe^{2+} e de H_2O_2 na degradação de derivados de fenóis em efluentes petroquímicos. Após a etapa de otimização, houve a redução de aproximadamente 70% desses compostos nos efluentes.

Mohamed et al (2018) realizaram um estudo de otimização de cerâmica para tratamento de águas residuárias de banheiro utilizando um design composto central. Neste estudo foi desenvolvido um sistema de filtragem, constituído de resíduos cerâmicos, para realizar a filtragem de água de banheiro, visando reduzir demanda de oxigênio (COD), sólidos suspensos totais (TSS), nitrogênio total (TN) e turbidez. Através da metodologia da superfície de respostas, os fatores tamanho de partícula da cerâmica e tempo de retenção hidráulica foram otimizados para 0,25 mm e 3 horas, respectivamente, gerando um resultado final (COD = 38,8%, TSS = 58,47%, TN=66,66% e turbidez=88,31%) próximo ao predito (COD = 39,8%, TSS = 59,59%, TN=67,32% e turbidez=89,02%). Estes estudos mostram o alto potencial dessa metodologia.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O projeto foi desenvolvido em uma indústria cerâmica do segmento de louças sanitárias, aliando a metodologia científica à prática industrial, objetivando a redução do custo associado à produção de esmaltes cerâmicos, no qual a frita corresponde a 23% do custo do tipo de esmalte em análise (transparente), e representa menos de 5% em peso.

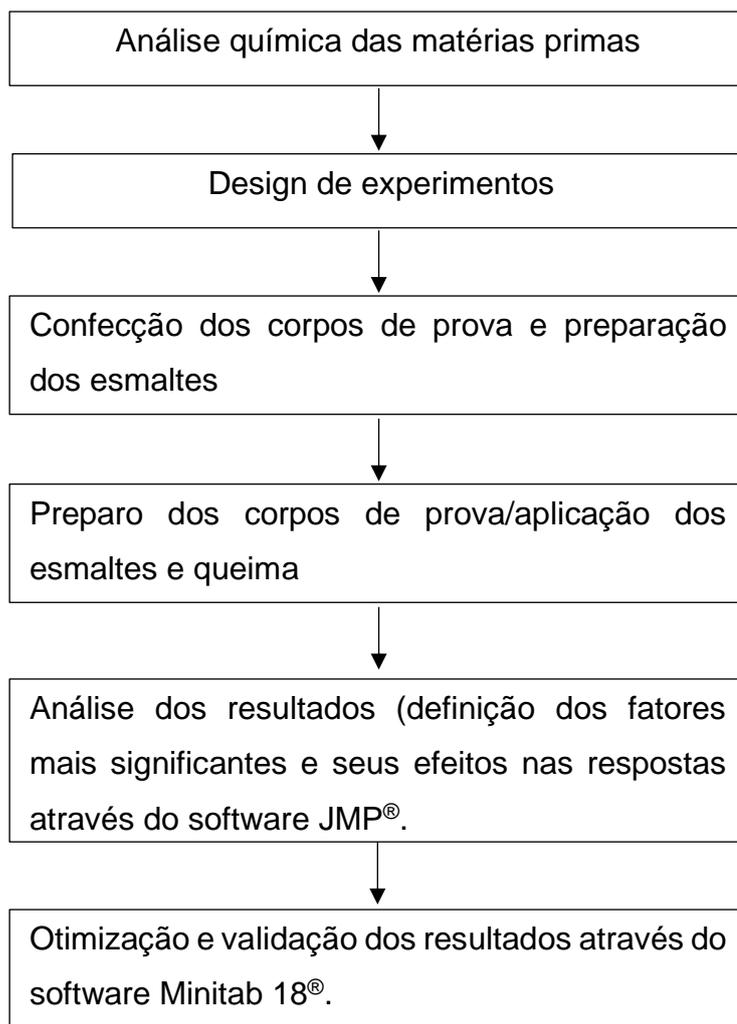
Visando avaliar a possibilidade de substituição da frita cerâmica por outras matérias primas com menor custo, inicialmente foram realizadas as análises químicas de todas as matérias primas utilizadas através da Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX).

Após a análise química, foram definidos quais seriam os fatores de estudo (matérias primas), seguindo com a definição do planejamento de experimentos (tipo de fatorial, níveis utilizados e quantidade de réplicas). Aplicando-se dois softwares específicos, Minitab 18[®] e JMP[®], considerando as especificidades e vantagens de cada um na fase de tratamento e apresentação dos dados.

Em seguida foram confeccionados os corpos de prova de meio anel e torre de escorrimento, bem como foram produzidos os esmaltes a serem analisados. A seguir os corpos de prova foram preparados conforme aleatorização definida pelo JMP[®] e queimados em forno industrial, seguindo curva de queima idêntica aos produtos produzidos na indústria.

Para finalizar, foram realizadas as análises estatísticas de significância dos fatores e os efeitos de cada um nas respostas (contração e escorrimento do esmalte fundido), seguindo com a otimização da formulação e ensaios de validação do esmalte otimizado (contração, escorrimento, análise de cor, resistência ao gretamento e redução de custos). O resumo da metodologia aplicada encontra-se apresentada no fluxograma da figura 18.

Figura 18 – Fluxograma da metodologia aplicada



Fonte: o autor (2019).

3.1 ANÁLISE QUÍMICA DAS MATÉRIAS PRIMAS

Inicialmente, foram realizadas as análises químicas das matérias primas, por meio da técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), visando realizar um melhor planejamento experimental. Foi utilizado um espectrofotômetro modelo Epsilon 3, marca PANalytical de alta performance (50 kV e 3 mA).

As amostras foram secas em estufa para retirada da umidade residual, e prensadas na forma de pastilhas em seguida. Após a prensagem das pastilhas, a amostra foi posicionada no carrossel do equipamento para a execução da leitura. Para o carbonato de bário foi utilizada a composição química teórica, tendo em vista dificuldades na sua determinação pela metodologia aplicada. Enquanto que, para

determinação da perda ao fogo, os materiais foram submetidos à uma calcinação em forno mufla à 1000°C.

O princípio da espectrometria de fluorescência de raios X consiste na emissão de uma descarga de raios X em átomos da amostra a ser analisada, onde elétrons são excitados e retirados dos níveis mais baixos de energia, deixando um espaço vazio que é preenchido por elétrons de maior energia. Esta transição de um orbital de maior energia para um de menor, libera a energia excedente na forma de fóton de raios X (fluorescência) que é característico para cada elemento químico, e pode ser quantificado a partir da intensidade da energia. (FERRETTI, 2009).

3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental é uma das etapas mais importantes na realização de um trabalho de pesquisa, pois ele define como o trabalho será realizado do início ao fim e sob qual metodologia.

Esta etapa consiste na definição das respostas a serem analisadas, definição dos ensaios realizados e qual a metodologia utilizada para cada um, variáveis de estudo, níveis em que serão analisadas, quantidade de experimentos e réplicas por formulação e o modo de análise (software, por exemplo).

3.2.1 Definição das Variáveis de Estudo

Inicialmente, foi realizado um brainstorming (tempestade de ideias) envolvendo um analista de laboratório e dois engenheiros, onde, por meio da expertise, das análises químicas e do comportamento de queima das matérias primas, foram levantadas quais delas possivelmente teriam um maior impacto no resultado de queima do esmalte cerâmico transparente, em substituição à frita. Para isso, através do resultado das análises químicas, foram verificados quais materiais continham os óxidos que compõem a frita, em quantidade suficiente que viabilizasse a substituição.

3.2.2 Design de Experimentos Aplicado

Decidiu-se realizar um experimento fatorial completo a partir da combinação de 3 fatores em 2 níveis mais 1 ponto central com três réplicas, totalizando 27 experimentos com duas respostas, conforme tabela 6, utilizando um p-valor = 0,05 para rejeição da hipótese $H_0: \mu - \mu_0 = 0$. Ou seja, com p-valores abaixo de 0,05 iremos rejeitar a hipótese de que os fatores podem assumir valor 0, ou não tem efeito sobre as respostas.

Após a realização dos experimentos, foram conduzidas as análises de significância dos fatores e qual o efeito de cada um nas duas respostas analisadas (contração e viscosidade do fundido) utilizando o software JMP[®]. Após a definição dos fatores mais influentes no desenvolvimento das respostas, foi utilizada a técnica de desejabilidade, visando a otimização dos resultados obtidos e atingimento dos objetivos do trabalho, através do software Minitab 18[®], visando a obtenção de um esmalte com aproximadamente 51,5 mm de escorrimento e minimização da contração.

Tabela 6 - Design utilizado

Experimento	Fatores			Respostas	
	X ₁	X ₂	X ₃	½ Anel (%)	Escorrimento (mm)
1	-1	-1	-1		
2	1	-1	-1		
3	-1	1	-1		
4	1	1	-1		
5	-1	-1	1		
6	1	-1	1		
7	-1	1	1		
8	1	1	1		
9	0	0	0		

Fonte: o autor (2019).

3.3 PREPARAÇÃO DOS ESMALTES

Para a preparação dos esmaltes foram utilizados moinhos excêntricos, ou planetários, preenchidos com esferas de alta alumina ($2,7-2,8 \text{ g/cm}^3$) na proporção de 50% de 21 mm e 50% de 13 mm de diâmetro. Estes moinhos promovem a redução do tamanho de partícula através do trituração pelo impacto das esferas, gerado pelo movimento centrífugo ao qual é submetido.

As cargas de esmalte cerâmicos foram pesadas em balança semi-analítica da marca Ohaus, modelo ARD 110 Adventurer, com precisão de 0,01g. Em seguida, foram moídas em moinho excêntrico da marca Servitech com capacidade de 1000 ml, acoplado a um gira moinho de 2 módulos com esferas de alumina até se obter um resíduo entre 0,1 e 0,2% em malha #325.

3.4 ENSAIOS REALIZADOS E PREPARO DOS CORPOS DE PROVA

Para medir o desempenho de queima dos vidrados, foram realizados ensaios de $\frac{1}{2}$ anel e de torre de escorrimento. Os corpos de prova foram enfiados em posições aleatórias de uma mesma vagoneta (vagão de fornos industriais onde as peças são posicionadas para queima) do forno contínuo, visando eliminar possíveis variações de queima durante o percurso.

3.4.1 Ensaio do meio anel

O ensaio do $\frac{1}{2}$ anel é amplamente utilizado na indústria como fonte de informações quanto ao acoplamento massa/esmalte, o que está intrinsecamente relacionado ao coeficiente de dilatação térmica de ambos. Foi aplicada uma camada de aproximadamente 1,0 mm de esmalte na superfície externa de um anel. Posteriormente, o anel foi cortado ao meio com uma serra de 0,6 mm de abertura, gerando duas amostras. O procedimento de aplicação do esmalte é descrito na figura 19 (a-b).

Figura 19 – Procedimento de preparo do $\frac{1}{2}$ anel

a) Nivelamento das faces



b) Limpeza

Fonte: Autor.

Inicialmente foi realizado o nivelamento e limpeza dos anéis de barbotina (todos fundidos em moldes de gesso com a mesma barbotina). Em seguida os anéis foram colocados, um a um, em um recipiente metálico que foi cheio com esmalte até a borda externa do anel como descrito na figura 20(a). Após 25 segundos de imersão, o anel foi retirado do esmalte, acabado e cortado ao meio, gerando dois $\frac{1}{2}$ anéis.

Posteriormente, com o objetivo de quantificar qual a redução (contração) deste $\frac{1}{2}$ anel, mediu-se a sua abertura inicial (A_0) com um paquímetro de 0,05 mm de resolução, e registrou-se o valor na sua região interna com uma peça metálica, conforme indicado na figura 20(b-e). A seguir, o mesmo foi sujeito a um ciclo de queima industrial.

Nas figuras 21 e 22 são apresentadas, respectivamente, fotografias do $\frac{1}{2}$ anel, após a aplicação do esmalte e posicionados na vagoneta. Para determinação da contração sofrida pelo $\frac{1}{2}$ anel, utilizou-se a equação 18, onde A_f é a abertura final após o ciclo de queima.

Figura 20 – Aplicação de esmalte e acabamento final do meio anel



a) Aplicação do esmalte



b) Retirada do excesso de esmalte



c) Corte do anel



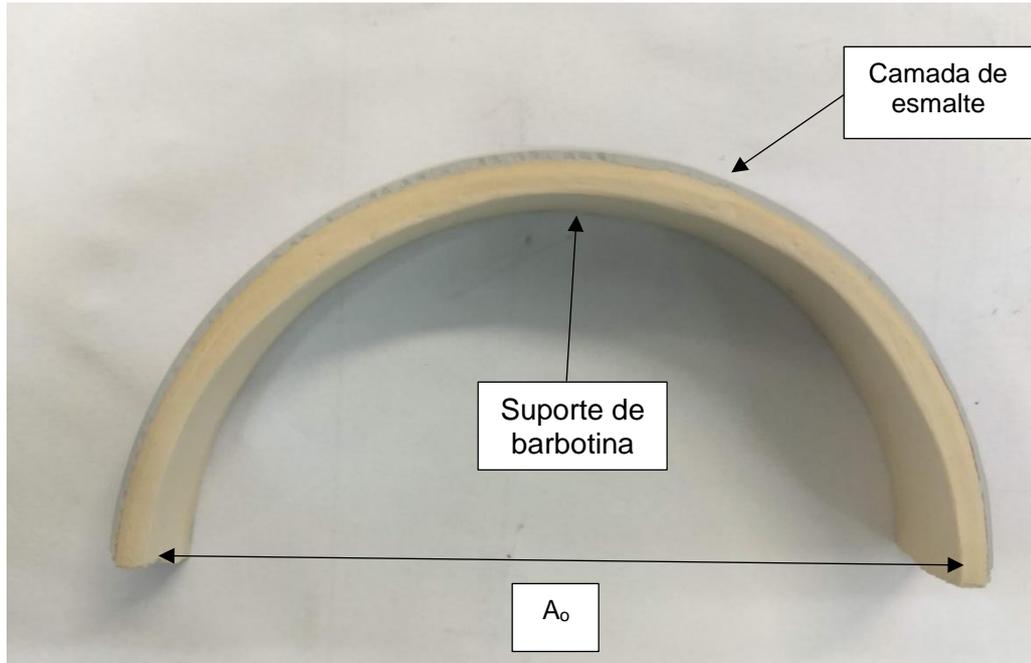
d) Medição da abertura inicial



e) Identificação dos corpos de prova

Fonte: o autor (2019).

Figura 21 – ½ Anel antes da queima



Fonte: Autor

Figura 22 – Queima dos meio-anéis em forno industrial.



Fonte: o autor (2019).

$$y = \frac{(A_0 - A_f)}{A_0}$$

(18)

3.4.2 Torre de escorrimento

O ensaio de torre de escorrimento, que é uma medida de viscosidade do esmalte fundido, consiste na medição do quanto um “botão” de esmalte, pesando 3g de material seco, escorre em uma torre com 69° de inclinação em relação a horizontal, conforme apresentado na figura 23.

Figura 23 – Inclinação da torre de escorrimento



Fonte: o autor (2019).

Para a obtenção do peso de esmalte necessário para alcançar as 3g de material seco, foi medida a densidade do esmalte (d) através de um densímetro da marca Servitech e, através das equações 19 e 20 determinou-se a concentração de sólidos da suspensão.

$$\text{Concentração de Sólidos } (Cs) = \frac{(d-1)*d_s}{(d_s-1)} \quad (19)$$

Sendo:

d = Densidade do esmalte; d_s = Densidade do esmalte seco (pó) = 2,82 kg/L
(para o esmalte em questão)

A equação 16 torna-se:

$$\text{Concentração de Sólidos } (Cs) = (d - 1) * 1,549 \quad (20)$$

Sendo assim, para obter a quantidade de esmalte necessária para alcançarmos 3g de material seco, utilizou-se a equação 21 que é a divisão da quantidade de material necessário pela concentração de sólidos da equação 20.

$$\text{Esmalte em Suspensão (g)} = \frac{3}{c_s} \quad (21)$$

Após a determinação da quantidade de esmalte necessária para a realização do ensaio, conforme figura 24, as torres (todas fundidas em gesso com a mesma barbotina) foram limpas com esponja úmida e posicionadas na balança com as cavidades paralelas a bancada. Em seguida os esmaltes foram depositados nas cavidades e, após estarem secos, as torres foram posicionadas na vagoneta e queimadas em forno industrial, conforme figura 25.

Figura 24 – Acabamento da torre e pesagem dos botões de escorrimento



a) Torre acabada

b) Pesagem dos esmaltes nas cavidades

Fonte: o autor (2019).

Figura 25 – Queima das torres de escorrimento em forno industrial

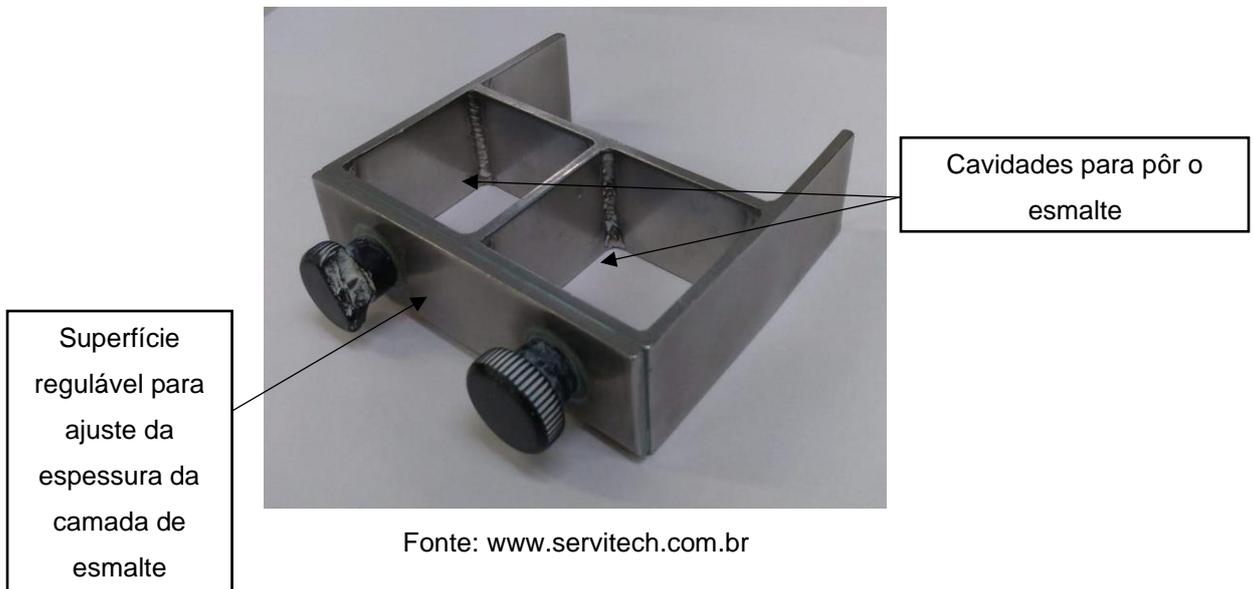


Fonte: o autor (2019)

3.4.3 Análise de cor e resistência ao gretamento

Para análise de cor foram utilizadas placas esmaltadas via dispositivo binil da marca servitech (modelo ajustável), que consiste num instrumento com duas cavidades cúbicas contendo uma das faces com distância da base regulável, como mostrado na figura 26.

Figura 26 – Instrumento binil



Inicialmente a superfície regulável do binil foi ajustada para promover uma camada de esmalte crua entre 0,9-1,0 mm. Em seguida, conforme as figuras 27 a) e b), as placas passaram por um acabamento superficial com esponja, visando a retirada de impurezas, e foram identificadas na região inferior conforme configuração de cada experimento. Após o preparo das placas de barbotina, o binil foi posicionado sobre as placas e enchido com o esmalte, como ilustrado nas figuras 27 c) e d). Neste ponto o binil foi esmaltado com um esmalte diferente em cada cavidade, visando aumentar a aleatoriedade do experimento. Seguindo as figuras 27 e) e f), após o enchimento das cavidades, o binil foi movimentado com o objetivo de formar a camada esmaltada, e o excesso de esmalte foi retirado.

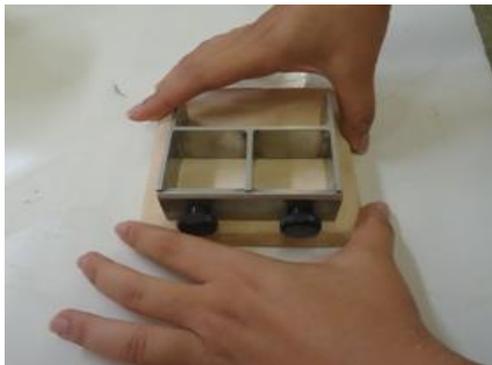
Figura 27 – Fluxograma para o binil



a) Acabamento com esponja



b) Identificação da placa



c) Posicionamento do binil sobre a placa



d) Enchimento das cavidades do binil



e) Arraste do binil para formar a camada de esmalte



f) Acabamento – retirada do excesso de esmalte

Fonte: o autor (2019).

Com as placas queimadas, a leitura de cor foi realizada através de um da marca Konica Minolta, modelo CR-10 Plus. Para a leitura, o colorímetro foi posicionado sobre cada metade do binil, de modo que o leitor ficou sempre sobre uma região totalmente plana, evitando a entrada de luz no dispositivo, conforme figura 28. As leituras foram realizadas em 5 regiões diferentes, visando a redução do erro da estimativa da média.

Figura 28 - Posicionamento do colorímetro para leitura de cor



Fonte: o autor (2019).

Após a queima do esmalte e leitura de cor, as placas passaram pelo ensaio de resistência ao gretamento, conforme a norma ASME A112.19.2-2013/CSA B45.1-13. Inicialmente as placas foram imersas em uma solução à $110\pm 3^{\circ}\text{C}$ de cloreto de cálcio anidro e água em porções iguais em massa por 90 minutos. Em seguida as amostras foram retiradas da solução e imediatamente imersas em água a uma temperatura de $2,5\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Com o objetivo de melhorar a visualização das possíveis linhas de gretamento, as amostras foram retiradas da água e mergulhadas em uma solução aquosa de azul de metileno à 3% (v/v) em temperatura ambiente por 12 horas. Após esta imersão, as amostras foram analisadas visualmente quanto a existência de linhas de gretamento.

A seguir, no quadro 4, está o quantitativo de ensaios por etapa.

Quadro 4 - Resumo dos ensaios realizados

Ensaio	Quantidade de réplicas	Etapa
½ Anel	27	Definição dos fatores mais significativos
	4	Otimização
Escorrimento	27	Definição dos fatores mais significativos
	3	Otimização
Análise de cor	5	
Resistencia ao gretamento	2	

Fonte: Autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão discutidos os resultados obtidos nas análises químicas e de comportamento de queima dos esmaltes.

4.1 ANÁLISE QUÍMICA

Na tabela 7, são apresentadas as análises químicas das matérias primas obtidas por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX).

Tabela 7 – Análise química das matérias primas utilizadas

Óxidos	Feldspato	Quartzo	Caulim	Calcita	Óxido de zinco	Carbonato de Bário*	Frita
SiO ₂	74,40%	99,10%	47,32%	2,68%	0,18%		62,76%
Al ₂ O ₃	14,43%	0,48%	37,13%	0,37%	0,05%		12,39%
Fe ₂ O ₃	0,07%	0,04%	0,78%	0,14%	0,02%		0,07%
TiO ₂	0,01%	0,01%	0,10%	0,01%	0,05%		0,01%
CaO	0,22%	0,02%	0,10%	51,70%	0,02%		13,26%
MgO	0,03%	0,00%	0,15%	2,08%			2,06%
K ₂ O	6,56%	0,09%	0,68%	0,07%			4,08%
Na ₂ O	3,01%	0,08%	0,16%	0,06%	0,00%		3,72%
ZnO	0,00%	0,00%		0,00%	99,57%		0,56%
P ₂ O ₅	0%	0%	0,06%	0%	0,05%		0,03%
Li ₂ O	0%	0%		0%			
ZrO ₂	0%	0%		0%	0,00%		0,17%
MnO			0,01%				0,01%
BaO					0,00%	77,70%	0,34%
Cr ₂ O ₃							0,01%
SrO					0,00%		0,53%
Perda ao fogo	0,28%	0,19%	13,05%	41,90%	0,05%		0,0%

*Carbonato de Bário – Retirado de Eppler, et al. (2000).

Fonte: o autor (2019).

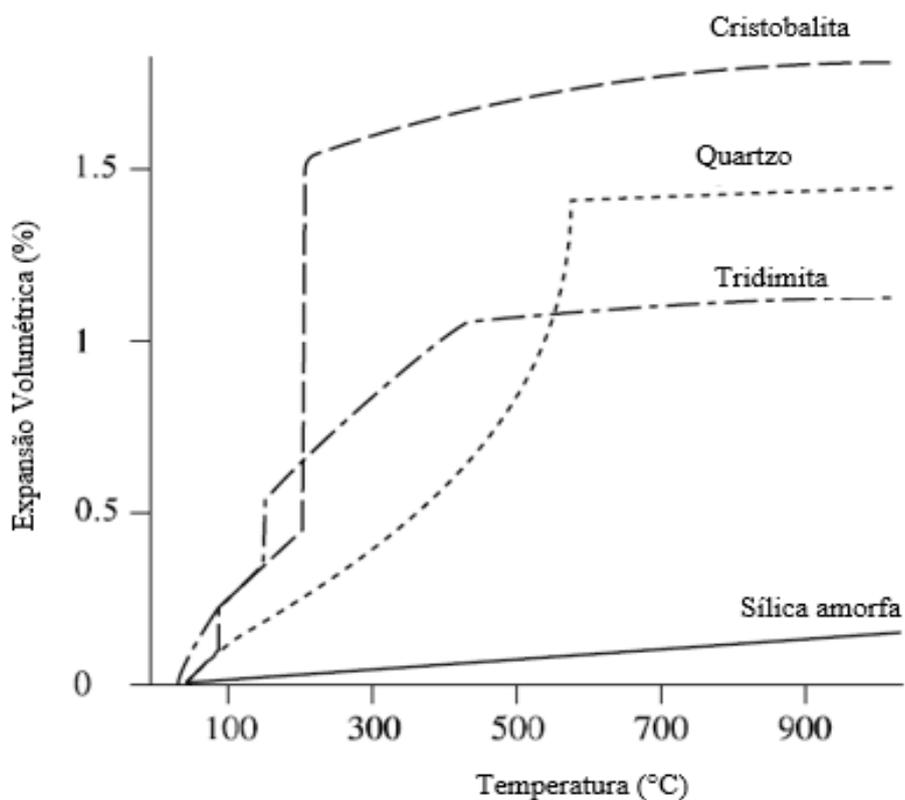
Através da análise química verifica-se que a frita em questão conta com a presença de 62,76% de SiO₂, que é um formador de fase vítrea. O quartzo analisado

apresentou um percentual de 99,10% de SiO_2 e o feldspato, um percentual deste óxido de 74,4%.

Sendo assim, com os altos percentuais de sílica observados para o quartzo e feldspato, fica evidente a possibilidade de substituição da sílica proveniente da frita pela sílica proveniente destas matérias primas, salvo o detalhe que o óxido de silício da frita está em fase amorfa, enquanto no feldspato e quartzo, o SiO_2 encontra-se em fase cristalina, causando diferentes comportamentos de queima para uma mesma quantidade do óxido proveniente dessas diferentes fontes.

Esta diferença citada acima pode ser observada na figura 29, que evidencia que a sílica amorfa possui expansão volumétrica inferior as demais. Sendo assim, a frita propicia a redução da contração do esmalte, mantendo-a ligeiramente inferior à do suporte, onde a ocorrência de defeitos superficiais, como retração e gretamento, é minimizada. Portanto, a formulação otimizada sem a frita precisa compensar este aumento do coeficiente de dilatação térmica. (EPPLER et al., 2000; SINGER, 1960; BOCH et al., 2007; HUPA; KRONBERG, 2019).

Figura 29 – Expansão volumétrica de diferentes variações de sílica



Fonte: Boch, et al. (2007).

Pode-se observar também que a frita contém, principalmente, óxidos devitrificantes e fundentes, como CaO, ZnO, MgO, K₂O, Na₂O, MnO, BaO e SrO. Isto está diretamente ligado ao poder que esta frita tem de aumentar a torre de escorrimento (reduzir viscosidade), melhorando a textura e brilho do esmalte. Outro ponto importante para o melhor acabamento superficial do esmalte com frita está na sua perda ao fogo igual a 0%, devido ao processo de queima já sofrido na sua fabricação, acarretando em, possivelmente, uma superfície com menos defeitos causados por bolhas de ar geradas pela decomposição das matérias primas. Somado a isso, segundo Hupa e Kronberg (2019), o esmalte sem frita passa por reações de perda de água entre 100-200°C, água quimicamente ligada até 600°C, e decomposição de carbonatos até 800°C. Logo, nos esmaltes com frita, essas reações não ocorrem no percentual de material correspondente a este material. Porém, as perdas ao fogo do feldspato e quartzo são muito baixas, e não devem ter influência significativa no acabamento.

4.1.1 Definição dos níveis dos fatores

Após a análise das matérias primas, foram definidos os fatores feldspato, quartzo e carbonato de bário para a análise, conforme níveis dispostos na tabela 8. Estas matérias primas foram adicionadas em uma mesma base fixa contendo caulim, calcita, bentonita e CMC (Carboximetilcelulose), sendo o somatório da concentração destes quatro últimos igual a 32,81%. Comparativamente a formulação atual, que corresponde a tabela 9 mais 31,37% de caulim, calcita, bentonita e CMC, os níveis do design visaram aumentar a quantidade álcalis através do aumento de feldspato, sem elevar o percentual de sílica através da redução do quartzo. Pensando em compensar o efeito estético de brilho através do aumento do escorrimento, o carbonato de bário também foi elevado. Na tabela 10, é apresentado o design utilizado no estudo.

Tabela 8 - Níveis dos fatores

Nível	Feldspato	Quartzo	Carbonato de Bário
-1	31,4%	28,81%	3,4%
0	32,9%	30,31%	3,9%
+1	34,4%	31,81%	4,4%

Fonte: o autor (2019).

Tabela 9 - Esmalte atual

Feldspato	Quartzo	Carbonato de Bário	Frita
26,67%	33,91%	3,81%	4,76%

Fonte: o autor (2019).

Tabela 10 - Design utilizado no estudo

Experimento	Fatores			Respostas	
	Feldspato	Quartzo	Carbonato de Bário	1/2 Anel (%)	Escorrimento (mm)
1	-1	-1	-1		
2	1	-1	-1		
3	-1	1	-1		
4	1	1	-1		
5	-1	-1	1		
6	1	-1	1		
7	-1	1	1		
8	1	1	1		
9	0	0	0		

Fonte: o autor (2019).

4.2 FATORES MAIS SIGNIFICATIVOS

Na tabela 11 a seguir são apresentados os níveis de significância de cada fator (e suas interações) nas duas respostas analisadas, contração (1/2 anel) e viscosidade (torre de escorrimento).

Pode-se observar que o quartzo e o carbonato de bário são os fatores de maior significância nas duas respostas para o design utilizado, isto é, dentro dos níveis em que foram realizados os experimentos.

Mesmo que o fator feldspato e as interações feldspato*quartzo, feldspato*BaCO₃ e quartzo*BaCO₃ tenham apresentado valor p maior que 5%, ou seja, foram rejeitados como significantes nas respostas com um nível de confiança de 95%, os mesmos não podem ser retirados do modelo, pois, de acordo com o princípio da hereditariedade, quando uma interação de maior ordem é significativa, todas as

interações e fatores que a compõe são significantes. Neste caso o feldspato e demais interações compõem a interação tripla, que foi significativa. (SAS INSTITUTE INC., 2017)

Tabela 11 – Significância dos fatores e suas interações nas respostas (contração e viscosidade)

Fonte	Significância		PValor
Quartzo	3,830		0,00015
BaCO ₃	3,281		0,00052
Feldspato*Quartzo*BaCO ₃	3,040		0,00091
Feldspato	1,652		0,02230
Feldspato*Quartzo	1,569		0,02698
Feldspato*BaCO ₃	0,415		0,38449
Quartzo*BaCO ₃	0,070		0,85141

Fonte: o autor (2019). Software JMP[®]

A seguir, é apresentada uma análise de quais fatores influenciam as respostas individualmente.

4.2.1 Ensaio de meio anel

Na tabela 12 são apresentados os resultados do ensaio do meio anel para cada combinação de fatores, bem como a média (μ) e desvio padrão (σ) para cada formulação. Pode ser observada a presença de um desvio padrão elevado nas formulações 1, 6, 7 e 9 quando comparadas às demais. Esse comportamento pode ser relacionado a valores discrepantes encontrados em algumas repetições, que ocorrem pela dependência manual desde a produção do anel até o processo de esmaltação do mesmo, bem como pela heterogeneidade do processo de queima.

A figura 30 apresenta um gráfico de predição que mostra a distribuição das 27 respostas obtidas para o meio anel no experimento realizado, onde foi obtido um p-value de 0,002, que indica que o modelo é significativo, apesar dos valores discrepantes (fora da faixa demarcada) que elevaram o erro padrão (RMSE) para 6,163.

Tendo em vista uma melhor visualização dos desvios obtidos, apesar da significância dos valores, foi gerada a figura 31, que mostra os resíduos de cada rodada do experimento, mostrando que há uma oportunidade de melhora na predição

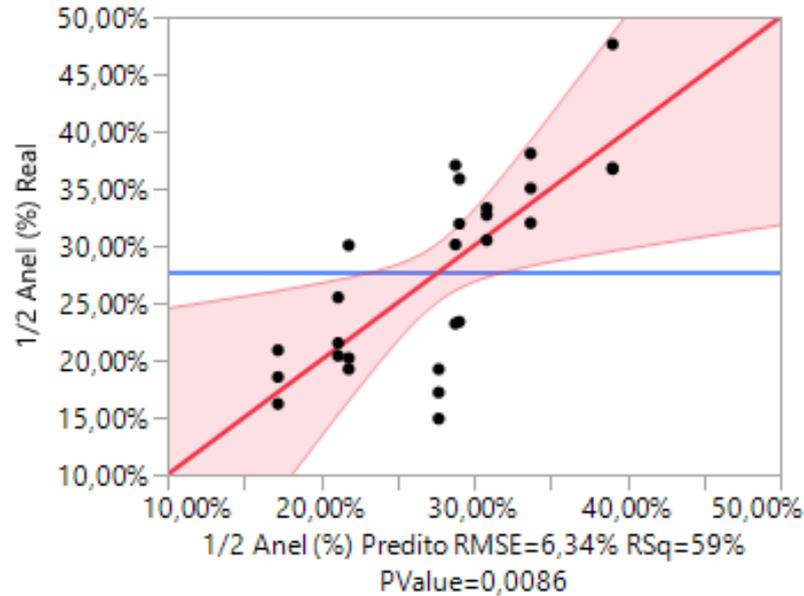
dos resultados devido à variação que ocorre, por exemplo, nas linhas 5, 7 e 23. Estes desvios explicam também o $R^2=59\%$, porém, de acordo com Barker (2016), este valor apenas mostra a falta de ajuste para prever os resultados atuais obtidos, não diz o quão bem ou mal será a predição de resultados futuros. Em acréscimo, de acordo com Montgomery (2001), um modelo está inadequado quando apresenta tendências visíveis dos resíduos com o decorrer dos experimentos, ou de uma combinação de níveis para outra. Com o decorrer dos experimentos a variação dos resíduos não apresentam uma tendência de valor, visto que valores mais próximos de zero também foram obtidos.

Tabela 12 – Resultado dos experimentos do fatorial completo (1/2 anel)

Fórmula	Ordem execução	Fator			½ Anel (%)				
		Feldspato	Quartzo	Car. Bário	1ª	2ª	3ª	μ	σ
1	8, 16 e 17	-1	-1	-1	19,2 3	20,1 9	30,0 5	23,1 6	5,99
2	4, 5 e 21	1	-1	1	30,5 0	32,7 0	33,3 0	32,1 7	1,47
3	15, 22 e 27	1	-1	-1	16,1 9	20,8 9	18,5 4	18,5 4	2,35
4	1, 10 e 14	1	1	1	35,0 3	32,0 0	38,0 6	35,0 3	3,03
5	2, 20 e 23	0	0	0	17,1 9	19,2 2	14,9 0	17,1 0	2,16
6	6, 13 e 26	-1	1	-1	35,8 5	31,9 3	23,3 7	30,3 8	6,38
7	7, 19 e 25	-1	1	1	47,6 2	36,7 1	36,8 2	40,3 8	6,27
8	3, 11 e 24	1	1	-1	20,4 0	25,5 0	21,5 1	22,4 7	2,68
9	9, 12 e 18	-1	-1	1	23,2 1	37,0 4	30,1 2	30,1 2	6,92

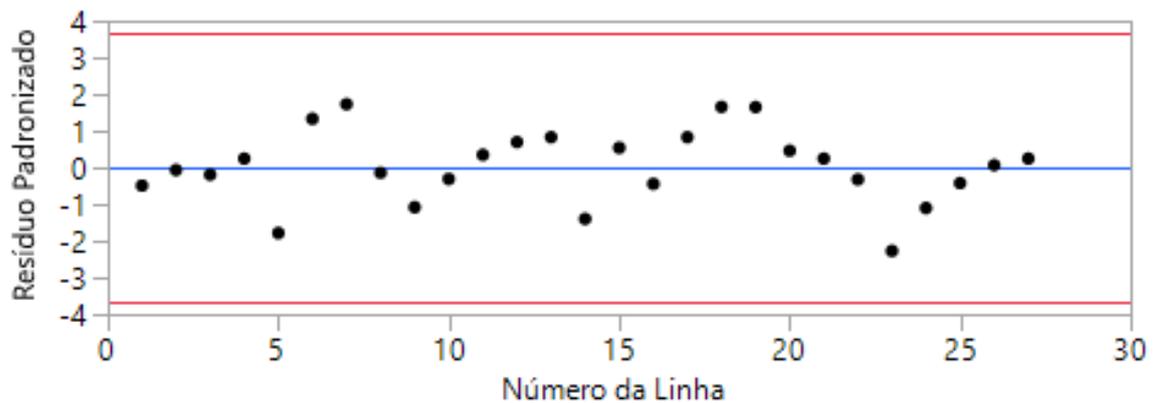
Fonte: Autor.

Figura 30 – Gráfico de predição do ensaio de meio anel



Fonte: Autor. Software JMP®

Figura 31 – Gráfico dos resíduos



Fonte: Autor. Software JMP®

A tabela 13 apresenta a estimativa dos parâmetros (efeitos) para cada termo do modelo, onde os termos que apresentaram probabilidade <5%, ou seja, não podem assumir valor 0 (zero), são quartzo e carbonato de bário. Porém, conforme dito no tópico de fatores mais significativos, todos os fatores e combinações serão avaliados. Através dessa tabela é possível chegar na equação 22, que mostra, por exemplo, a variação em 1 nível de quartzo acarreta em + 3,04% de meio anel, enquanto que com o carbonato de bário o aumento é de 5,39%.

Tabela 13 – Estimativa dos parâmetros para o meio anel

Termo	Estimativa	Erro Padrão	Razão T	Prob> t
Intersecção	0,277063	0,012206	22,70	<,0001*
Feldspato (F)	-0,0198	0,012946	-1,53	0,1427
Quartzo (Q)	0,03035	0,012946	2,34	0,0301*
Carbonato de Bário (C)	0,0539417	0,012946	4,17	0,0005*
Feldspato*Quartzo (F*Q)	-0,013367	0,012946	-1,03	0,3148
Quartzo*Carbonato de Bário (Q*C)	0,0024583	0,012946	0,19	0,8514
Feldspato*Quartzo*Carbonato de Bário (F*Q*C)	-0,005125	0,012946	-0,40	0,6966
Feldspato*Carbonato de Bário (F*C)	0,011525	0,012946	0,89	0,3845

Fonte: Autor. Software JMP®

$$\begin{aligned}
 \text{Meio Anel (\%)} = & 27,71 - 1,98 * F + 3,04 * Q + 5,39 * C - 1,34 * F * Q + 0,25 * Q * C - \\
 & 0,51 * F * Q * C + 1,15 * F * C
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

$$R^2=59\%$$

Este resultado pode ser explicado pelo modelo de Appen, descrito por AMORÓS et al. (1997), para determinação da dilatação térmica linear, visto que, quando o carbonato sai do menor para o maior nível, o aumento em % deste na formulação é de 1,0%. O que corresponde a um aumento de 0,78% de BaO em peso seco (visto que o BaO corresponde a 77,7% do carbonato de bário), que é superior ao 0,29% de aumento do teor de álcalis em peso seco quando o feldspato aumenta em 3,0% do menor para o maior nível (visto que os álcalis K₂O e Na₂O correspondem, respectivamente, a 6,56% e 3,01% da composição do feldspato). Esse aumento de 2,69 vezes mais óxido de bário em relação aos álcalis (K₂O e Na₂O) explica a maior influência do BaO no teste de meio anel, nas condições ensaiadas, mesmo com o fator α menor, conforme explicitado na tabela 14. Na tabela 15 é possível verificar que os maiores coeficientes de dilatação teóricos são obtidos nas formulações 2 e 9, correspondentes ao nível “1” de carbonato de bário.

Somado a isso, segundo Singer et al. (1960), o feldspato causa a dissolução do quartzo, reduzindo a sua forma residual e formando mais rede vítrea (sílica),

ocasionando a redução da dilatação térmica final, pois a sílica tem um coeficiente de dilatação inferior ao quartzo. Njoya e Hajjaji (2019) identificaram que a queima a alta temperatura (1250°C) e a elevação do feldspato na formulação (40%), elevou a formação da fase mulita, que é uma fase de menor dilatação térmica que o quartzo, reduzindo o ½ anel.

Por mais que a contribuição para o coeficiente de dilatação térmica da SiO₂ seja pequena, a contribuição da fase quartzo é alta, devido a transformação de quartzo- α para quartzo- β a 573°C, causando uma abrupta distorção e variação do coeficiente de dilatação, sendo ainda mais efetivo com uma granulometria mais elevada. Devido a isto, o quartzo é um dos fatores principais no teste do meio anel (AMORÓS et al. ,1997). Em adição a isso, de acordo com CHENG et al. (2012), a diferença de dilatação térmica entre a matriz vítrea e as partículas dispersas (tal como quartzo), bem como as fases cristalinas formadas durante a queima (como tridimita e cristobalita), produzem fortes tensões de compressão na fase vítrea. Que, conforme EPPLER et al. (2000), essas tensões de compressão, se elevadas, podem ocasionar o crawling/retração do esmalte.

Com a redução do quartzo na formulação, ocorre a redução da relação Si/Al, que favorece a formação da fase mulita. Segundo Marino et al. (1998), na faixa de temperatura de 0-1000°C a mulita possui um coeficiente de dilatação 56% menor que o quartzo, o que explica a redução do meio anel quando reduz-se a quantidade de quartzo na formulação.

Tabela 14 – Comparação do aumento do coeficiente de dilatação térmica

Óxido	$\alpha \cdot 10^{-7}(C^{-1})$	Aumento na composição de -1 para +1	Aumento de α
BaO	200,00	0,78%	1,56
K ₂ O	465,00	0,20%	0,93
Na ₂ O	395,00	0,09%	0,36

Fonte: o autor (2019).

Tabela 15 – Coeficientes de dilatação teórico

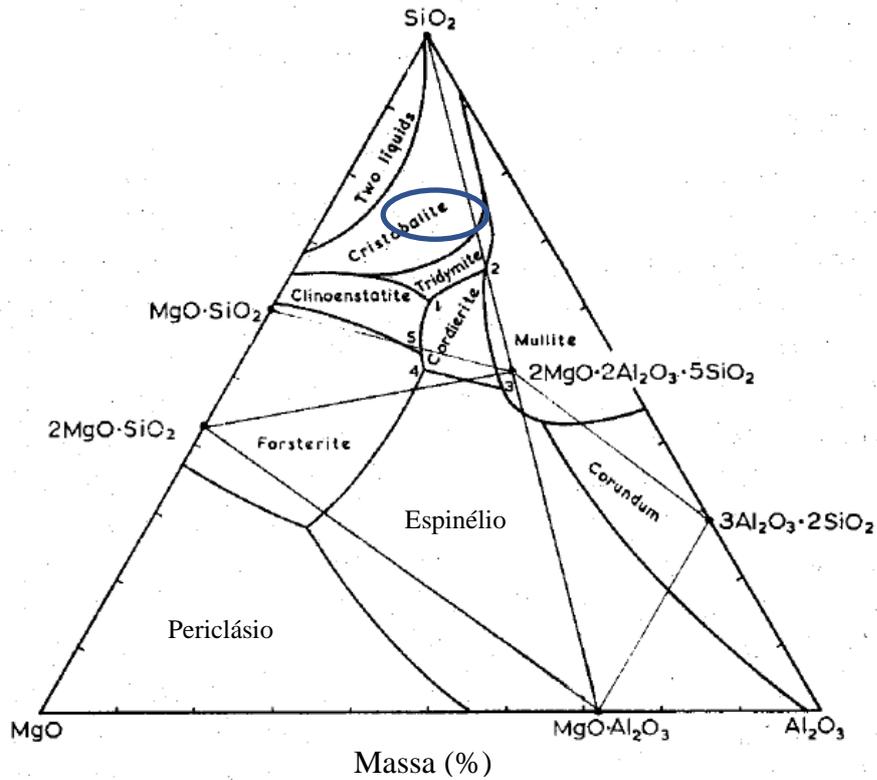
Formulação	α (C ⁻¹)
Padrão	$53,7 \times 10^{-7}$
1	$56,5 \times 10^{-7}$
2	$57,1 \times 10^{-7}$
3	$56,4 \times 10^{-7}$
4	$55,5 \times 10^{-7}$
5	$56,0 \times 10^{-7}$
6	$54,9 \times 10^{-7}$
7	$55,7 \times 10^{-7}$
8	$54,8 \times 10^{-7}$
9	$57,3 \times 10^{-7}$

Fonte: o autor (2019).

Na figura 32 está apresentado o campo de formulações para SiO₂, MgO e Al₂O₃. A redução da relação Si/Al faz com que este campo vá para uma região mais baixa (no sentido de reduzir a sílica), aumentando a incorporação da área de formação de mulita, visto que o campo de formulação utilizado no trabalho encontra-se na região demarcada na imagem (aproximadamente 73% SiO₂, 6,5% Al₂O₃ e 0,08% MgO). Conclusão idêntica obteve NJOYA et al. (2017), onde o aumento de 10% para 30% de feldspato em um corpo cerâmico, queimado a 1200°C, elevou os picos de mulita e reduziu os de quartzo.

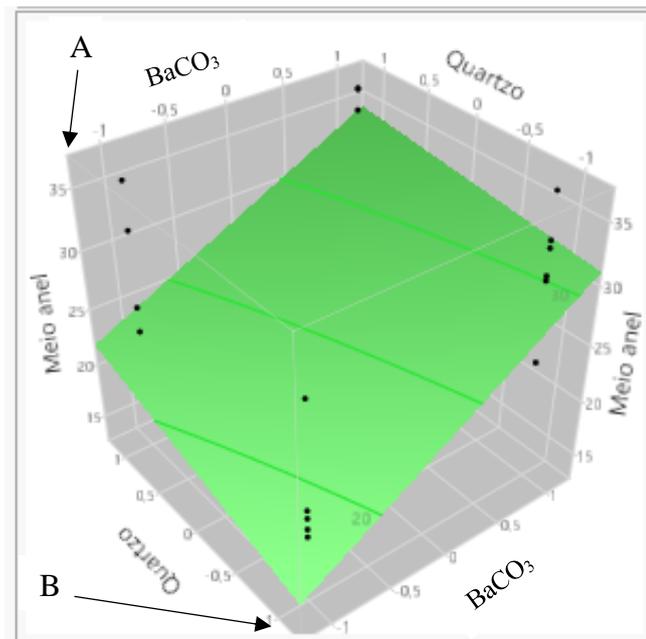
Através da estimativa dos efeitos sabe-se que, a redução do quartzo e do carbonato de bário acarretam na redução do meio anel, o que é necessário para atingir o objetivo deste trabalho, visto que a intersecção da regressão já é um valor elevado (27,71%). Sendo assim, a figura 33 mostra uma superfície para o meio anel em função do quartzo e do carbonato de bário, com o feldspato fixado no nível superior (+1). Pode ser observado que, para reduzir o valor do meio anel, é necessário, por exemplo levar o quartzo para o nível +1 e o carbonato de bário para o -1. (ponto A), ou estes dois fatores no menor nível (ponto B). Esta figura também é útil para fazer uma comparação entre as inclinações das retas quando se reduz um fator do maior para o menor nível, onde, segundo Funkenbusch (2005), quanto maior a inclinação maior a significância, ficando claro que o BaCO₃ causa variação mais rápida no meio anel.

Figura 32 – Diagrama de fases da mistura ternária SiO_2 , MgO e Al_2O_3



Fonte: Singer et al. (1960, p. 217)

Figura 33 – Mapa de superfície do meio anel em função do BaCO_3 e quartzo



Fonte: Autor. Software JMP®

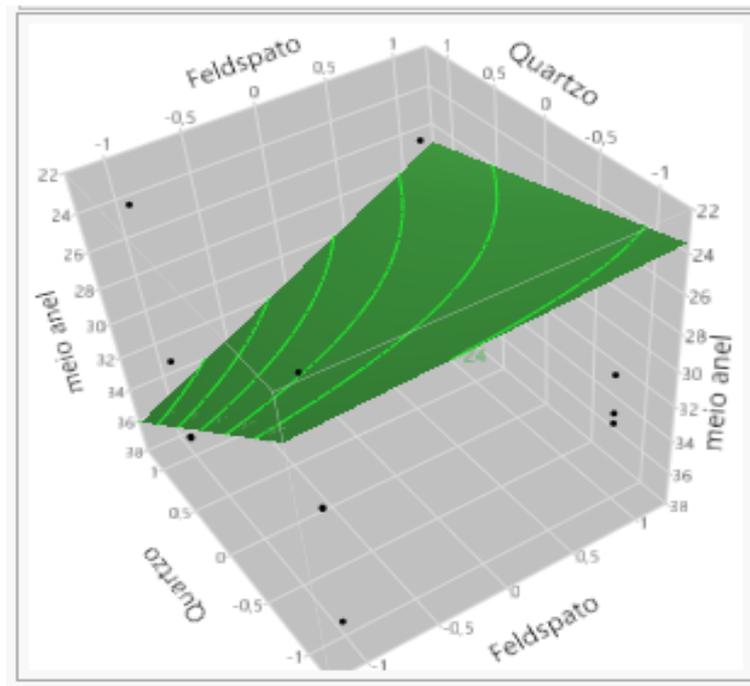
Observando os dados da tabela 12 e a figura 34, pode ser verificado que existe uma curvatura na superfície que corresponde ao meio anel em função do quartzo e

feldspato, por exemplo. Esta curvatura está atrelada ao ponto (0, 0, 0) do design, que apresentou o menor resultado de meio anel do modelo.

O feldspato ao passar do nível -1 para o 0 causa a redução de viscosidade devido à presença dos álcalis (EPPLER et al., 2000). De acordo com Schuller et al. (2008), a mulita primária pode ser formada através da decomposição de fontes de alumina, como o caulim, e da redução da razão sílica/alumina, que pode ser gerada também pelo aumento de feldspato.

Enquanto a mulita secundária origina-se na superfície da primária e cresce a partir das regiões de menor viscosidade. Sendo assim, o aumento do feldspato do nível -1 para o nível 0 causa a redução da dilatação térmica através da formação de mulita e, conseqüentemente, redução do meio anel. Conforme o quartzo aumenta, a sua fase cristalina residual também aumenta, fazendo com que o meio anel volte a crescer. Enquanto que o aumento do carbonato de bário intensifica a contribuição da sua elevada dilatação térmica, favorecendo também o aumento meio anel. (AMORÓS et al., 1997).

Figura 34 – Mapa de superfície para o meio anel em função do feldspato e o quartzo



Fonte: o autor (2019). Software JMP ®

4.2.2 Escorrimento (viscosidade do fundido)

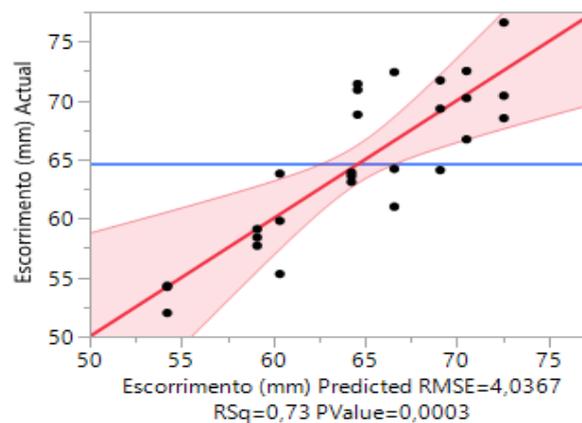
Na tabela 16 constam os resultados dos 27 experimentos realizados para a torre de escorrimento, com a respectiva média e desvio padrão para cada formulação. Na figura 35 pode-se observar o gráfico de predição dos experimentos, que indica que não houve desvios estatísticos significativos, ou seja, o modelo é válido ($p\text{-value} < 0,0001$). O ajuste dos resultados mostra que a predição foi $R^2=73\%$ e o erro padrão $RMSE = 4,04$.

Tabela 16 – Resultado dos experimentos do fatorial completo (escorrimento)

Fórmula	Fator			Escorrimento (mm)				
	Feldspato	Quartzo	Carbonato de Bário	1ª	2ª	3ª	Média	Desvio Padrão
1	-1	-1	-1	66,7	70,2	72,5	69,8	2,9
2	1	-1	1	76,6	70,4	68,5	71,8	4,2
3	1	-1	-1	63,9	63,1	63,6	63,5	0,4
4	1	1	1	52	54,2	54,3	53,5	1,3
5	0	0	0	68,8	71,4	70,9	70,4	1,4
6	-1	1	-1	63,8	55,3	59,8	59,6	4,3
7	-1	1	1	71,7	69,3	64,1	68,4	3,9
8	1	1	-1	58,4	59,1	57,7	58,4	0,7
9	-1	-1	1	72,4	61	64,2	65,9	5,9

Fonte: o autor (2019).

Figura 35 – Gráfico de predição do escorrimento



Fonte: o autor (2019). Software JMP®

Na tabela 17 constam as estimativas do efeito dos parâmetros no escorrimento, através da qual chega-se à equação 23 de estimativa da viscosidade do esmalte durante a queima.

Tabela 17 – Estimativa dos parâmetros para o escorrimento

Termo	Estimativa	Erro Padrão	Razão t	Prob> t
Intersecção	64,588889	0,776867	83,14	<,0001*
Feldspato (F)	-2,05	0,823991	-2,49	0,0223*
Quartzo (Q)	-3,891667	0,823991	-4,72	0,0001*
Carbonato de Bário (C)	1,025	0,823991	1,24	0,2286
Feldspato*Quartzo (F*Q)	-1,975	0,823991	-2,40	0,0270*
Quartzo*Carbonato de Bário (Q*C)	-0,066667	0,823991	-0,08	0,9364
Feldspato*Quartzo*Carbonato de Bário (F*Q*C)	-3,233333	0,823991	-3,92	0,0009*
Feldspato*Carbonato de Bário (F*C)	-0,175	0,823991	-0,21	0,8341

Fonte: o autor (2019). Software JMP®

$$\text{Escorrimento} = 64,59 - 2,05 * F - 3,89 * Q - 1,03 * C - 1,98 * F * Q - 0,67 * Q * C - 3,23 * F * Q * C - 0,18 * F * C \quad (23)$$

$$R^2 = 73\%$$

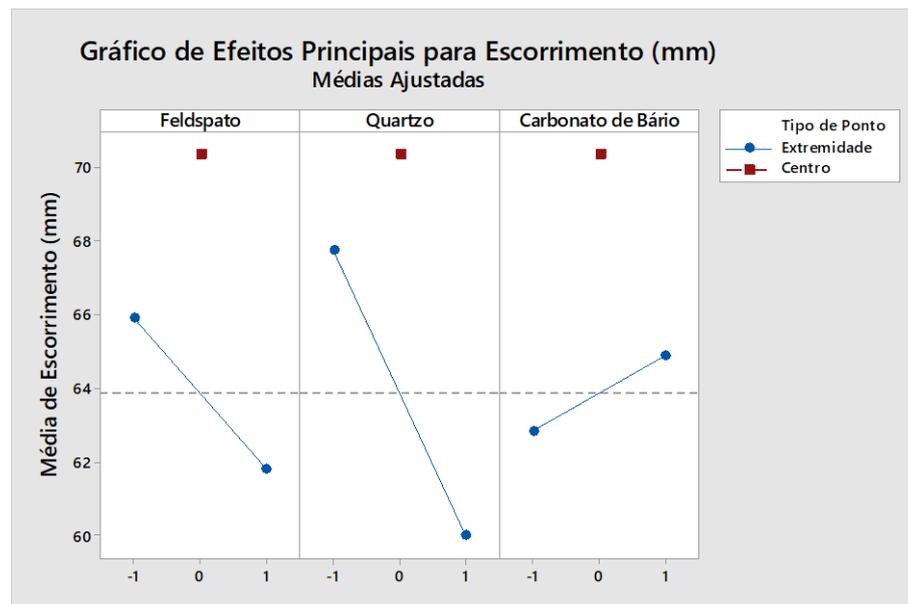
Nesta tabela é possível observar que os termos de maior efeito na resposta são feldspato, quartzo, feldspato*quartzo e feldspato*quartzo*BaCO₃, pois apresentam probabilidade de assumir valor zero menor do que 5%. Porém, todos os fatores e interações são considerados pelo princípio da hereditariedade. (SAS INSTITUTE INC., 2017)

O quartzo, como fonte de SiO₂, mostrou-se altamente efetivo no controle da viscosidade do esmalte fundido. Isto acontece, de acordo com Eppler et al. (2000), devido a sílica possuir um número de coordenação igual a quatro, que forma uma estrutura tetraédrica com energia de ligação elevada, por isso é classificada como formadora de rede. O aumento do feldspato acarretou na redução do escorrimento, que pode estar relacionada ao fato de, segundo Singer et al. (1960), este material propiciar a dissolução das matérias primas mais refratárias em altas temperaturas. Isso significa a dissolução de mais quartzo, ou seja, mais sílica no sistema gerando uma maior formação de fase vítrea, reduzindo, conseqüentemente, a viscosidade. Em adição, Eppler et al. (2000) citam que o feldspato potássico apresenta alta viscosidade

do fundido (menor escorrimento) quando comparado ao feldspato sódico, e por esse motivo é preferido para cerâmicas sanitárias, pois reduz os defeitos por escorrimento excessivo em superfícies verticais. Logo, adicionando mais feldspato (do nível -1 para o +1), aumenta-se ainda mais a viscosidade do fundido e reduz-se o escorrimento.

A figura 36 mostra o efeito dos fatores quando estes saem do menor para o maior nível, indicando que, o carbonato de bário, como fonte de BaO (devitrificante), gera o aumento do escorrimento através da quebra de ligação causada por este tipo de óxido, segundo Eppler et al. (2000).

Figura 36 – Gráfico dos efeitos principais para o escorrimento



Fonte: o autor (2019). Software: Minitab 18®

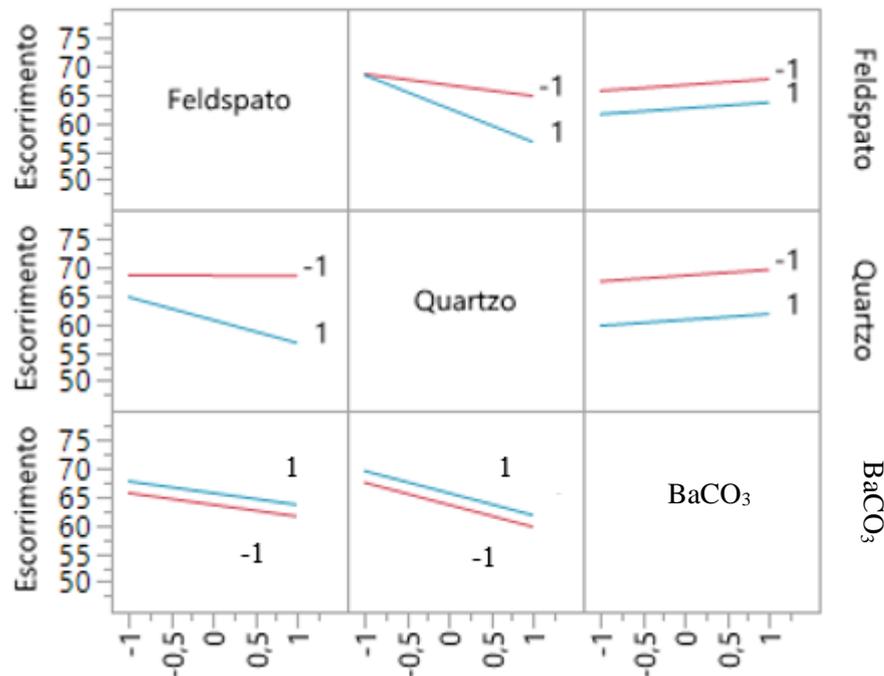
Na figura 37 consta a interação entre esses fatores, onde, nos gráficos que envolvem o carbonato de bário, fica visível o porquê deste fator não ter sido tomado como significativo. Pois, mesmo que ele gere aumento do escorrimento, conforme figura 35, a redução causada pelo quartzo e feldspato são maiores. Sendo assim, em nenhuma interação ele consegue se sobrepôr à redução das outras duas matérias primas.

Verificando a figura 38, pode-se notar a presença de curvatura no gráfico de superfície do escorrimento em função do feldspato e quartzo, onde se tem uma redução da viscosidade no ponto (0,0,0). Conforme explicitado anteriormente, o feldspato tem um elevado poder de fusibilidade, que, de certa forma, reduz a viscosidade do fundido. Conforme o carbonato de bário passa do menor nível (-1) para

o nível 0, ele causa a quebra da rede vítrea e reduz a viscosidade, de acordo com Eppler et al. (2000). Ao passo que o feldspato e quartzo vão para o nível mais alto, tem-se mais sílica para formar rede vítrea (dissolvida pelo feldspato) e mais quartzo residual, fazendo com que o escoamento reduza (aumento de viscosidade), e o meio anel aumente. (Singer et al., 1960)

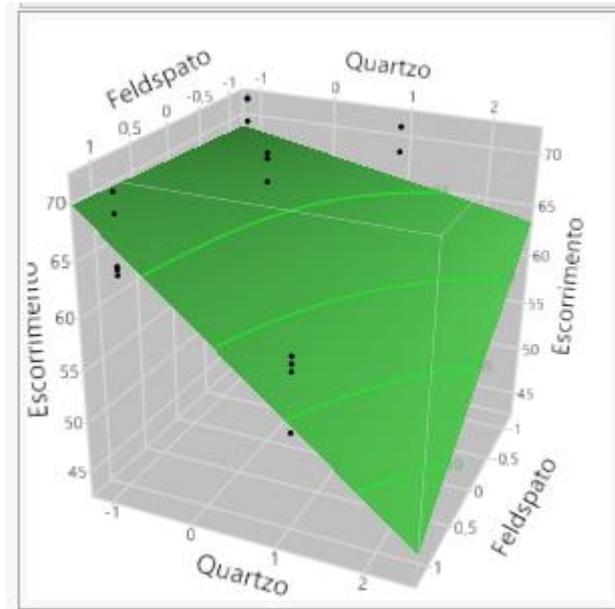
Em adição, de acordo com Goel et al. (2010), o aumento do BaO pode causar redução ou aumento da viscosidade do fundido, a depender das fases vítreas presentes.

Figura 37 – Gráfico das interações para o escoamento



Fonte: o autor (2019). Software Minitab 18[®]

Figura 38 – Mapa de superfície para o escoamento em função do feldspato e quartzo



Fonte: o autor (2019). Software JMP[®]

4.2.3 Otimização dos resultados

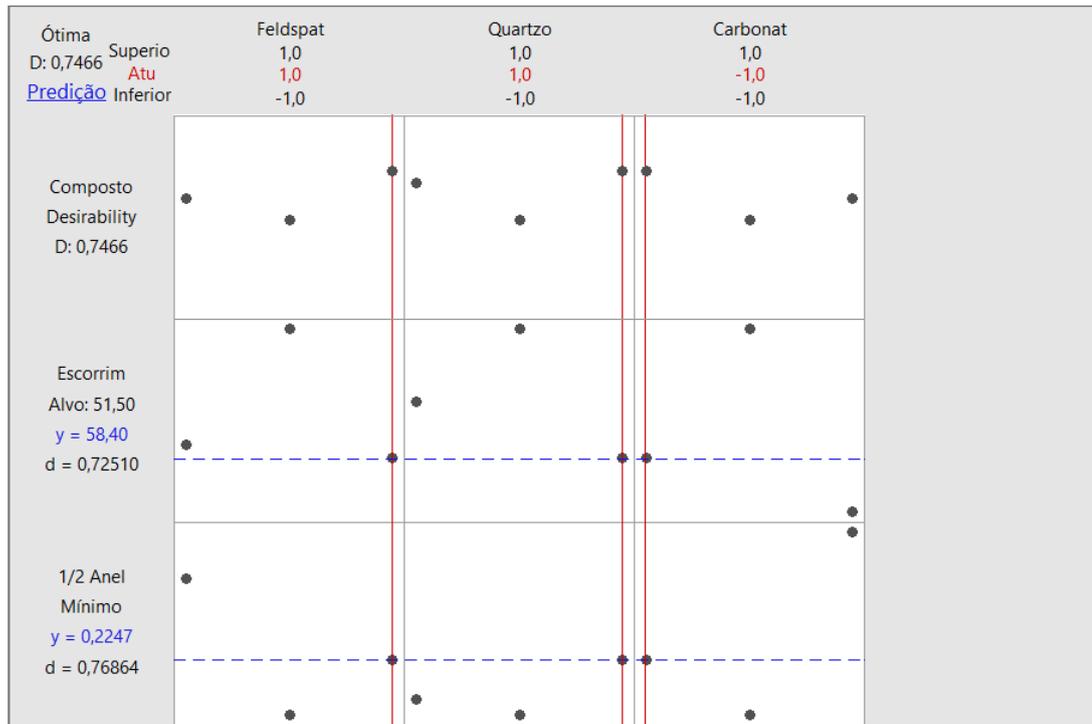
Para a otimização dos resultados, o Minitab 18[®] indicou o ponto ótimo mostrado na tabela 18 e figura 39. O ponto ótimo consistiu em feldspato (+1), quartzo (+1) e carbonato de bário (-1), com uma predição para o escoamento de 58,4 mm ($d=0,72510$) e $\frac{1}{2}$ anel de 22,47% ($d=0,76864$), resultando em uma desejabilidade composta de 0,7466.

Tabela 18 – Condição ótima

Predição da Condição Ótima (D=0,7466)				
Feldspato	Quartzo	Carbonato de Bário	Escorrimento	$\frac{1}{2}$ Anel
1	1	-1	58,4 mm	22,47%

Fonte: o autor (2019).

Figura 39 – Otimização dos resultados de ½ anel e escorrimento



Fonte: o autor (2019). Software Minitab®

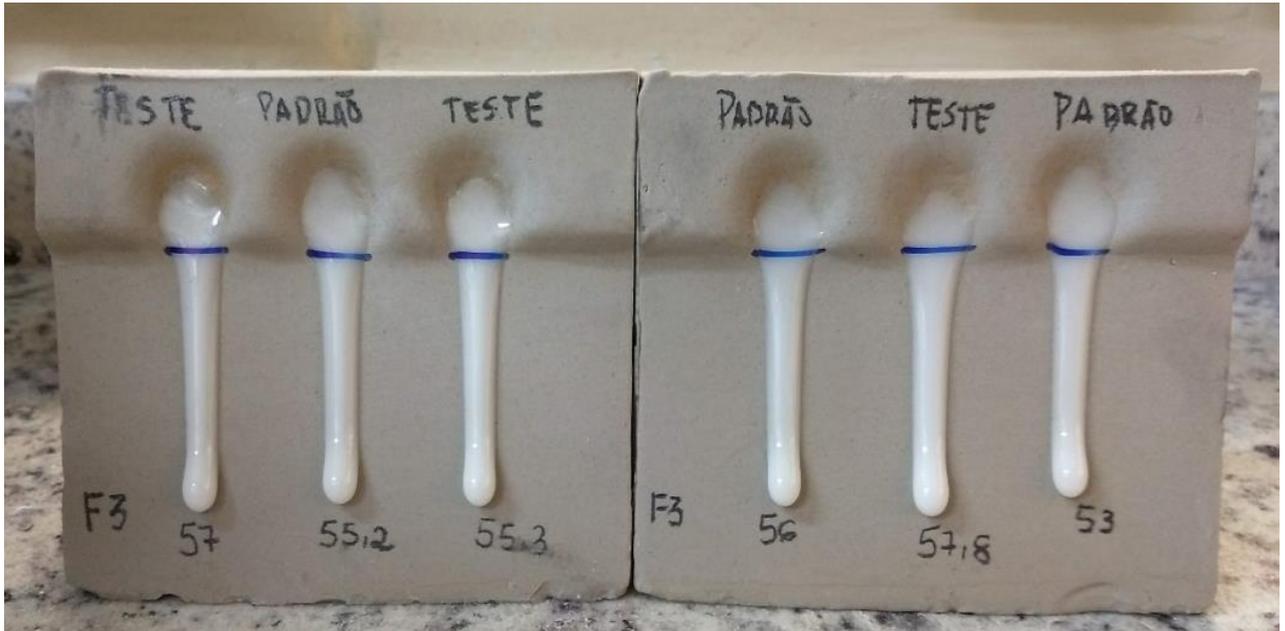
Os resultados do quadro 5 mostram que as médias no ponto ótimo foram de 21,1% e 56,7 para o ½ anel e escorrimento, respectivamente, com um desvio em relação ao predito de 6,2 e 2,9%, o que representa um excelente resultado do ponto de vista prático. Estes desvios podem estar associados ao próprio processo do teste, que envolve diversas etapas manuais na fundição e preparação dos corpos de prova. Nas figuras 40 e 41 são apresentadas as imagens dos corpos de prova queimados, respectivamente, dos ensaios de escorrimento e meio anel.

Quadro 5 - Resultado da condição ótima

Réplica	1/2 Anel (%)	Média (%)	Desvio	Escorrimento (mm)	Média	Desvio
1	20,4	21,1	-6,1%	57	56,70	-2,9%
2	21,5			55,3		
3	22,5			57,8		
4	19,8					
Otimizado		22,47			58,40	

Fonte: o autor (2019).

Figura 40 – Torres de escorrimento otimizadas (Identificadas como TESTE)



Fonte: o autor (2019).

Figura 41 – Peças de meio anel otimizados



Fonte: o autor (2019).

Quadro 6 - Leituras colorimétricas do esmalte de rotina e do otimizado

		Leitura						
		1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	Média	Coef. de variação
Teste	L	71	69,9	69,7	70	69,5	70,02	0,8%
	A	1,6	1,8	1,8	1,8	1,8	1,76	5,1%
	B	7,7	8,1	8,1	8,2	8,2	8,06	2,6%
Rotina	L	70,6	69	69	68,9	68,9	69,28	1,1%
	A	1,6	1,8	1,8	1,8	1,8	1,76	5,1%
	B	7,8	8,2	8,3	8,3	8,3	8,18	2,7%

Fonte: o autor (2019).

Tabela 19 – Deltas dos eixos L*a*b

	L	a	b	E
Deltas	0,74	0	-0,12	0,75

Fonte: o autor (2019).

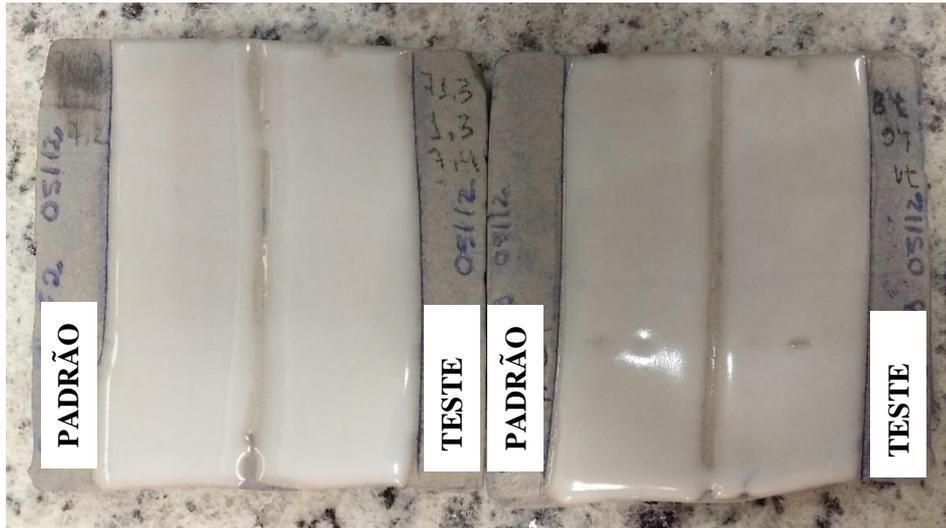
Figura 42 – Placas esmaltadas com o esmalte rotina e o esmalte otimizado



Fonte: o autor (2019).

Após as análises colorimétricas, foi analisada a resistência ao gretamento dos esmaltes, conforme apresentado na figura 43.

Figura 43 – Placas após ensaio de resistência ao gretamento



Fonte: o autor (2019).

Como pode ser observado, as placas esmaltadas não apresentaram linhas de gretamento, evidenciando, mais uma vez, que a formulação otimizada está adequada ao uso. Pois apresenta propriedades de queimas (viscosidade e contração) compatíveis com a necessidade do processo, bem como as características estéticas necessárias (cor e resistência ao gretamento).

5 CONCLUSÕES

No presente trabalho, o método de design de experimentos, através das ferramentas de regressão e desejabilidade, mostrou-se uma excelente ferramenta no que diz respeito a otimização de processos e definição dos fatores que mais influenciam as suas respostas.

Os fatores de maior significância para as duas respostas de saída são quartzo, carbonato de bário e a combinação dos três fatores, nesta ordem. No que diz respeito à contração dos esmaltes, os fatores teor de quartzo e de carbonato de bário mostraram-se mais efetivos, conforme resultados do ½ anel esmaltado, com coeficientes +3,04 e +5,39 e probabilidade de assumir valor 0 igual a 3,01% e 0,05%, respectivamente. Enquanto os fatores quartzo, feldspato e suas interações foram predominantes na determinação da viscosidade do esmalte fundido, onde os fatores primários obtiveram coeficientes -3,89 e -2,05 com o p-value de 2,23% e 0,01%, respectivamente, conforme resultados do teste da torre de escorrimento.

Foi observado que, após a otimização do processo com o uso da ferramenta de desejabilidade, a combinação do nível mais elevado de teor de quartzo e feldspato (+1), com o nível mais baixo de teor de carbonato de bário (-1) favoreceu a obtenção de um esmalte com propriedades de queima (1/2 anel (%), escorrimento (mm), cor, brilho e resistência ao gretamento) apropriadas ao uso. O resultado obtido com a queima dos corpos de prova apresentou um erro de apenas 6,2% e 2,9% em relação ao valor otimizado previsto para ½ anel e escorrimento, respectivamente.

Com a formulação otimizada, o custo da base transparente foi reduzido em 29,7%, devido à eliminação da frita da formulação e também da redução do carbonato de bário, aumentando matérias primas de menor valor (feldspato e quartzo). Somado a isso, a eliminação da utilização da frita promoveu a redução do impacto ambiental, por meio da eliminação de uma fase de moagem e queima.

Apesar da acurácia do processo de otimização, ficou clara a necessidade de maior estabilidade do ensaio, visando reduzir os resíduos e melhorar a predição dos resultados, visto que o ensaio do ½ anel apresentou um $R^2=59\%$ e o escorrimento $R^2=73\%$.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a formação das fases geradas no processo de queima para as diferentes formulações;
- Obter as curvas de expansão térmica dos esmaltes, avaliando as alterações da curva causada por cada matéria prima;
- Avaliar a possibilidade de redução ou eliminação do carbonato de bário, visando redução de custos;
- Desenvolver uma metodologia de ensaio para contração e viscosidade que promova maior estabilidade e redução de ruídos;
- Otimizar a cor do esmalte, possibilitando a obtenção de um esmalte mais transparente, reduzindo consumo de corantes.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. **ASME A112.19.2/CSA B45.1-13**: ceramic plumbing fixtures. 2018.

AMORÓS, J. L.; BLASCO, A.; CARCELLER, J. V.; SANZ, V. Acordo esmalte-suporte (II): expansão térmica de suportes e esmaltes cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n.1/2, p. 8-16, 1997.

AMORÓS, J. L.; NEGRE, F.; BELDA, A.; SÁNCHEZ, E. Acordo Esmalte-Suporte (I): a falta de acordo com causa do empenamento. **Cerâmica Industrial**, v. 1, n. 4/5, p. 6-13, 1996.

ANTONY, J. **Design of experiments for engineers and scientists**. 2. ed. New York: Elsevier, 2014.

ARAÚJO, J. F. de. **A influência da adição de caulim, quartzo e feldspato potássico na formulação de massas cerâmicas para telhas**: modelo estatístico. 2008. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

BARKER, T. B.; MILIVOJEVICH, A. **Quality by experimental design**. 4 ed. New York: Chapman & Hall, 2016.

BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BISCARO, E.; FERRARI, A.; SANTOS, L. R. dos; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A. O. O efeito da natureza dos caulins sobre a transparência de esmaltes de revestimentos cerâmicos. **Cerâmica Industrial**, v.17, n. 2, p. 15-19, 2012.

BOCH, P.; NIÈPCE, J. **Ceramic materials: processes, properties and applications**. London: ISTE, 2007.

BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. **Response surfaces, mixtures, and ridge analyses**. 2 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2007.

CAMPOS, L. F. A.; AMORIM, L. V.; FERREIRA, H. C. Utilização do planejamento experimental no estudo do efeito da composição de misturas de bentonitas na reologia de fluidos de perfuração. Parte I: composições binárias. **Cerâmica**, v. 52, n. 321, 2006.

CHENG, X.; KE, S.; WANG, Q.; WANG, H.; SHUI, A.; LIU, L. Characterization of transparent glaze. **Ceramics International**, v. 38, p. 4801-4908, 2012.

EPPLER, R. A.; EPPLER, D. R. **Glazes and glass coatings**. Westerville: The American Ceramic Society, 2000.

FERRETTI, M. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. **Revista CPC**, n. 7, p. 74-98, 2009.

FUNKENBUSCH, P. D. **Practical guide to design of experiments: a unified modular approach**. 1 ed. New York: Marcel Dekker, 2005.

GALDÁMEZ, E. D. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. 2002. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

GOMES, F. P. **Curso de estatística experimental**. 13. ed. Piracicaba: Livraria Nobel S.A., 1990.

GUEDES, T. A. **Procedimentos de otimização no planejamento e controle da qualidade de produtos e processos**. 1996. 162 f Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – Departamento de Engenharia de Produção e Sistemas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1996.

HEVERLY, M. A.; CORNESKY, R. A. **Total quality management: increasing productivity and decreasing costs**. *New Directions for Institutional Research*, n. 75, p. 103-114, 1992.

HUPA, L.; BERGMAN, R.; FRÖBERG, L.; VANE-TEMPEST, S.; HUPA, M.; KRONBERG, T.; PESONEN-LEINONEN, E.; SJÖBERG, A. **Chemical resistance and cleanability of glazed surfaces**. *Surface Science*, v. 584, p. 113-118, 2005.

HÖLLAND, W.; BEALL, G. H. **Glass-ceramic technology**. 2. ed. New Jersey: John Wiley e Sons., 2012.

JAMALUDIN, A. R.; KASIM, S. R.; AHMAD, Z. A. The effect of CaCO₃ addition on the crystallization behavior of ZnO crystal glaze fired at different gloss firing and crystallization temperatures. **Science of Sintering**. v. 42, p. 345-355, 2010.

KRONBERG, T.; HUPA, L. Melting behaviour of raw glazes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, p. 4404-4416, 2019.

KUMAYAMA, D. M. **Caracterização comparativa de caulins para formulações de engobes e esmaltes cerâmicos**. 2007. 118 f. Dissertação (Mestrado em Geologia Regional) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2007.

MACHADO, P. P.; HOTZA, D.; PETTER, C.; BERGMANN, C. P. Controle da Qualidade para Revestimentos Cerâmicos Através da Análise Colorimétrica de Superfície Vidrada Monocromática. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 3/4, p. 51-55, 1997.

MATSHINE, J. V. **Formulação de materiais vítreos a partir de cinza pesada resultante da queima de carvão mineral: efeito de fundentes**. 2012. 114 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

MARINO, L. F. B.; BOSCHI, A. O. A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos Parte III: Efeitos da Adição de Calcita. **Cerâmica Industrial**, v. 3, n. 4/6, p. 18-23, 1998.

MOHAMED, R.; AL-GHEETHI, A.; ABDULRAHMAN, A.; SAINUDIN, M. S. b.; BAKAR, S. A.; KASSIM, A. H. M. Optimization of ceramic waste filter for bathroom greywater treatment using central composite design (CCD). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 1578-1588, 2018.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 5. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2001.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 8. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013.

MONTGOMERY, D. C. **Introduction statistical quality control**. 6. ed. Jefferson City: John Wiley & Sons, 2009.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; COOK, C. M. A. **Process and product optimization using designed experiments**. 3 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

NAVARRO, J. M. F. **El vidrio**. 3. ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003. 667p

NILO Jr, L. P. **Otimização de um processo de solda MIG/MAG para aplicação na indústria automobilística através da utilização da técnica do projeto de análise de experimentos**. 2003. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2003.

NJOYA, D.; TADJUIDJE, F. S.; NDZANA, E. J. A.; POUNTOUONCHI, A.; TESSIER-DOYEN, N.; LECOMTE-NANA, G. Effect of flux content and heating rate on the microstructure and technological properties of Mayouom (Western-Cameroon) kaolinite clay-based ceramics. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 5, p. 422-426, 2017.

NJOYA, D.; HAJJAJI, M. Quantification of the effects of manufacturing factors on ceramic properties using full factorial design. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 3, p. 32-37, 2015.

OCHOA, R. E.; GUTIÉRREZ, C. A.; RENDÓN, J. C.; RODRÍGUEZ, J. L. Effect of preparation variables of plaster molds for slip casting of sanitary ware. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidro**, v. 56, p. 263-272, 2017

PAIVA, A. P de. **Metodologia de superfície de resposta e análise de componentes principais em otimização de processos de manufatura com múltiplas respostas**

correlacionadas. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2006.

PALM, B.; HEINRICH, J. G. Process optimization in tableware industries using Taguchi's design of experiments. **Int. J. Appl. Ceramic Technology**, v. 7, n. 2, p. 226-234, 2010.

PAUL, A. **Chemistry of glasses.** 1. ed. Kharagpur: Chapman and Hall, 1982.

PEZENTI, K.; MILAK, P.; SOUZA, M. T.; BOMBAZARO, J. L.; ALMEIDA, M.; ZOMER E.; DUTRA, L. Estudo da influência das matérias primas sobre o desenvolvimento de cor em esmaltes de peças decorados com tecnologia a jato de tinta. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 61., 2017, Gramado. **Anais [...]**. Curitiba: CBC, 2017. p. 2313-2321.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic: processing and sintering.** 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2003, 875 p.

SAS INST INC. **JMP® 13: design of experiments guide.** 2. ed. Cary: SAS Institute Inc., 2017, 694.

SÁNCHEZ, E. Matérias-primas para fabricação de fritas e esmaltes cerâmicos. **Cerâmica Industrial.** v. 2, n. 3/4, p. 32-40, 1997.

SCHAFFÖNER, S.; ANEZIRIS, C. G. Pressure slip casting of coarse grain oxide ceramics. **Ceramics International.** v. 38, p. 417-422, 2012.

SERPA, E. C. de S. N. **Obtenção de fritas cerâmicas a partir de resíduo refratário proveniente do setor metalúrgico.** 2007. 81 f. Dissertação (Mestrado em Eng. Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

SHABBACH, L. M. N. **Formulação de fritas cerâmicas utilizando delineamento de misturas.** 1999. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

SHOKRI, A., Application of Sono–photo-Fenton process for degradation of phenol derivatives in petrochemical wastewater using full factorial design of experiments. **Int. Journal of Industrial Chemistry**, 2018.

SINGER, F.; SINGER, S. S. **Industrial ceramics.** London: Chapman and Hall, 1960.

VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of inorganic glasses.** Alfred: Academic Press Inc., 1994.

VOCHKOV, I. N.; BOYADJIEVA, L. N. **Quality improvement with design of experiments: a response surface approach.** v. 3. Springer Science Business Media Dordrecht, 2001.