

APRESENTAÇÃO DE UM MÉTODO GEOMÉTRICO SIMPLES PARA FORMULAÇÃO DE MASSAS CERÂMICAS *

Anselmo Ortega Boschi
Edison Thadeu Guerzoni
Egon Antonio Torres Berg
Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Federal de São Carlos
Caixa Postal 384
13560 - São Carlos - SP

Introdução

A composição química de uma mistura de matérias-primas pode ser obtida pela média ponderada do teor de cada óxido presente em cada uma das matérias-primas que entram nessa mistura (onde as porcentagens das matérias-primas são os pesos).

Exemplo 1 - Uma mistura de três matérias-primas (A, B e C) nas seguintes proporções: 20% de α ; 30% de β e 50% de γ , sendo que cada uma delas apresenta as composições químicas mostradas na Tabela I, possui a seguinte composição em óxidos:

$$\begin{aligned} \% \text{SiO}_2 &= 99,2 \times 0,2 + 67,0 \times 0,3 + 65,0 \times 0,5 = 72,44\% \\ \% \text{Al}_2\text{O}_3 &= 0,0 \times 0,2 + 19,5 \times 0,3 + 34,5 \times 0,5 = 23,10\% \\ \% \text{Na}_2\text{O e K}_2\text{O} &= 0,8 \times 0,2 + 13,5 \times 0,3 + 0,5 \times 0,5 = 4,46\% \end{aligned}$$

Entretanto, o que normalmente se deseja é obter, a partir de matérias-primas conhecidas, é uma dada composição; o exemplo abaixo descreve o procedimento para tal.

TABELA I			
ANÁLISES QUÍMICAS HIPOTÉTICAS DE TRÊS MATÉRIAS-PRIMAS CERÂMICAS			
MP \ ÓXIDOS	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O + K ₂ O
α	99,2	0,0	0,8
β	67,0	19,5	13,5
γ	65,0	34,5	0,5

Exemplo 2 - Composição desejada:
72,44% de SiO₂; 23,10% de Al₂O₃; 4,4% de Na₂O + K₂O

As matérias-primas disponíveis são as mesmas do Exemplo 1; o sistema linear que possibilita saber quais as porcentagens da mistura é o seguinte:

$$\begin{aligned} \text{(A)} \quad &99,2 \times \alpha + 67,0 \times \beta + 65,0 \times \gamma = 72,44\% \text{ de SiO}_2 \\ \text{(B)} \quad &0,0 \times \alpha + 19,5 \times \beta + 34,5 \times \gamma = 23,10\% \text{ de Al}_2\text{O}_3 \\ \text{(C)} \quad &0,8 \times \alpha + 13,5 \times \beta + 0,5 \times \gamma = 4,46\% \text{ de Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \end{aligned}$$

onde α , β , γ são as porcentagens em peso em que cada uma dessas matérias-primas deve ser adicionada (a resolução do sistema acima pode ser encontrada no Apêndice I). Por se

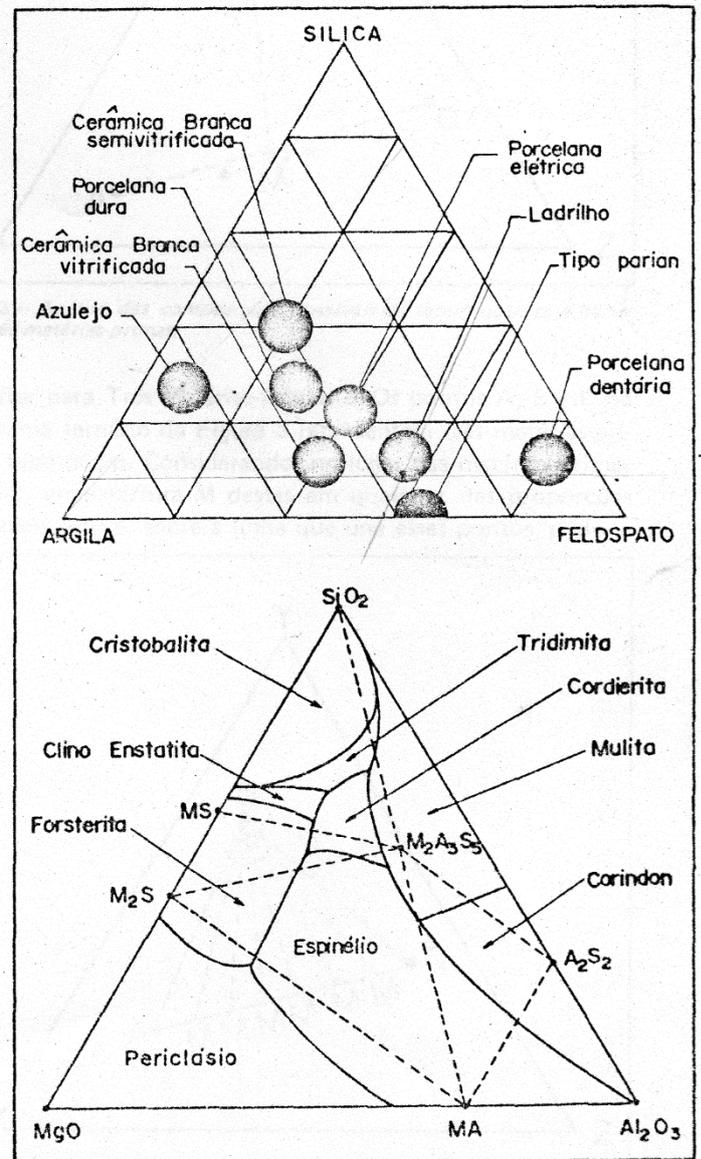


Fig. 1 - Representação de composições e fases cerâmicas em diagrama Ternários, como normalmente são encontradas.

(* Trabalho apresentado ao XXIV Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Bernardo do Campo-SP, Março de 1980.

tratar de um sistema de três equações a três incógnitas, o sistema acima pode ser facilmente resolvido e os resultados obtidos são: 20% de α ; 30% de β ; 50% de γ , como era de se esperar por se tratar da operação inversa à do Exemplo 1.

O Problema — Ocorre que, algumas vezes, os resultados obtidos na resolução desses sistemas lineares podem apresentar valores negativos, o que impossibilita a obtenção da composição química almejada, a partir das matérias-primas utilizadas no estudo; nesses casos é imperativa uma nova escolha de matérias-primas. Porém, em que basear essa nova escolha?

Objetivo — O objetivo do presente trabalho é apresentar um método geométrico simples, que permite a escolha de matérias-primas adequadas, de modo que as raízes obtidas na solução do sistema linear sejam positivas e, conseqüentemente, a composição química desejada possa ser obtida.

DESCRIÇÃO DO MÉTODO

É comum encontrar-se composições de massas cerâmicas representadas por regiões em diagrama ternários, como mostra a Figura 1. Inicialmente, serão analisadas as composições possíveis de serem obtidas a partir de duas matérias-primas e, a seguir, serão estudados casos envolvendo um número crescente das mesmas.

Análise para Duas Matérias-Primas — Os pontos A e B do diagrama ternário da Figura 2 representam duas matérias-primas hipotéticas. As composições possíveis de serem obtidas pela mistura delas são representadas na Figura 2 pela linha tracejada que une os pontos A e B. A proporção em que as mesmas devem ser misturadas de forma a se obter uma composição desejada (sobre a linha tracejada), pode ser calculada pela "regra da alavanca", como mostra o exemplo abaixo.

$$\% A = \frac{OB}{AB} \text{ e } \% B = 1 - \% A = \frac{AO}{AB}; \% A + \% B = \frac{OB}{AB} + \frac{AO}{AB} = 1$$

Desta forma fica claro que, a partir das matérias-primas A e B, as composições que estiverem fora da linha tracejada não poderão ser obtidas. É interessante notar que a proporção que as matérias-primas devem ser misturadas é fixa e "única" (matematicamente seria representado por um sistema linear de três equações a duas incógnitas).

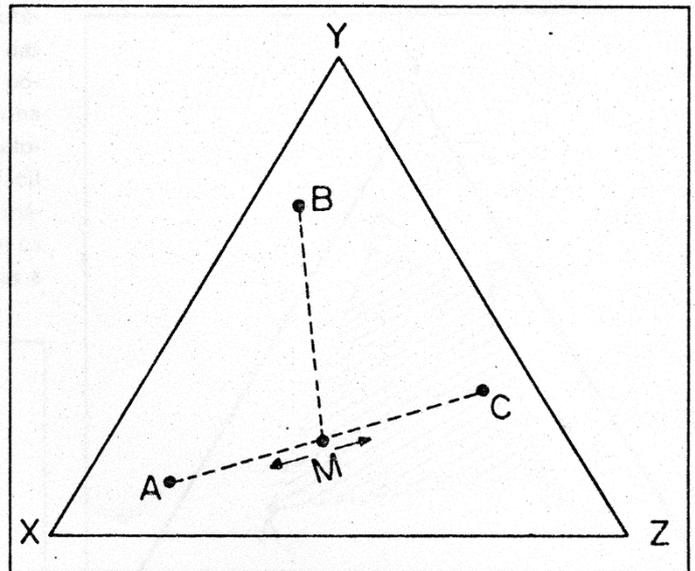


Fig. 3 — Análise das composições possíveis de serem obtidas a partir de três matérias-primas.

Análise para Três Matérias-Primas — Os pontos A, B e C no diagrama ternário da Figura 3 representam três matérias-primas hipotéticas. Considerando, no lugar das matérias-primas A e C, uma mistura M destas em qualquer das proporções possíveis, isto é, sobre a linha que une esses pontos, pode-se

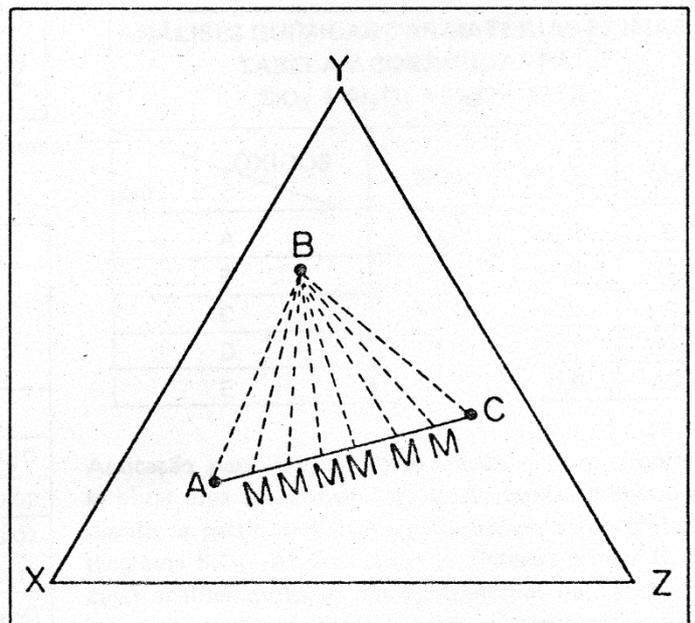


Fig. 4 — O triângulo ABC contém todas as composições possíveis de se obter a partir das matérias-primas A, B e C.

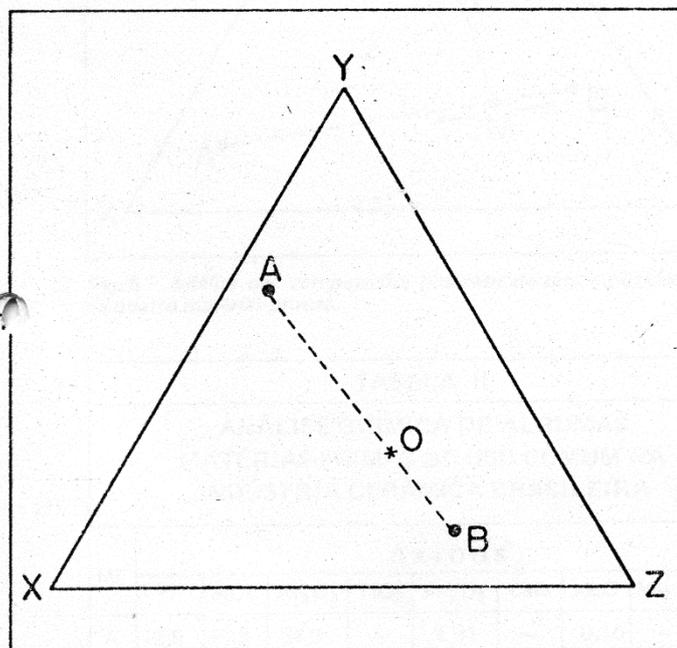


Fig. 2 — Composições possíveis de serem obtidas a partir de A e B.

Exemplo 3 — Para se obter a composição "O" desejada (representada na Figura 2) as matérias-primas A e B devem ser misturadas nas seguintes proporções:

considerar somente o ponto M variando sobre a linha \overline{AC} (em toda a sua extensão); estudando agora as composições possíveis de se obter, a partir da matéria-prima B e a mistura M (qualquer ponto sobre a linha \overline{AC}), é fácil perceber que qualquer composição situada no triângulo ABC, e somente estas, podem ser obtidas a partir das matérias-primas A, B e C (Figura 4). Também este sistema apresenta solução única (matematicamente seria representado por um sistema de três equações a três incógnitas).

Análise para Quatro Matérias-Primas — Os pontos A, B, C e D na Figura 5, representam quatro matérias-primas hipotéticas. Na Figura 5, M e N representam qualquer mistura das matérias-primas AB e DC respectivamente; com M e N, podem ser obtidas todas as composições situadas sobre a linha que os une (Figura 5); porém, como ambos podem se deslocar sobre toda a extensão das linhas que os contêm, é fácil perceber que qualquer composição situada na Figura geométrica (interior ou periferia) formada pelas retas que unem os pontos A, B, C e D, e somente estas, podem ser obtidas a partir dessas matérias-primas (Figura 6).

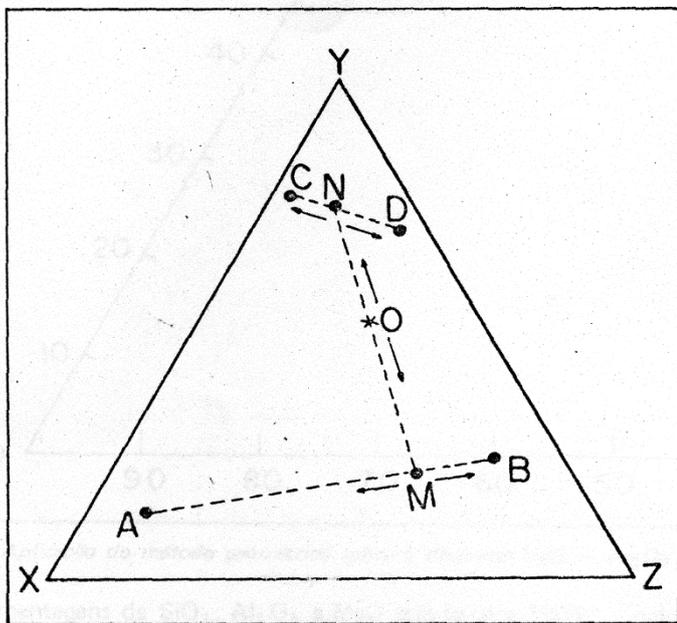


Fig. 5 - Análise das composições possíveis de serem obtidas a partir de quatro matérias-primas.

TABELA II									
ANÁLISE QUÍMICA DE ALGUMAS MATÉRIAS-PRIMAS DE USO COMUM NA INDÚSTRIA CERÂMICA BRASILEIRA									
MP	ÓXIDOS								
	PF	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
A	12,9	46,3	37,9	-	1,91	-	0,10	-	0,92
B	4,88	61,8	1,6	-	0,48	-	31,1	0,10	0,07
C	13,29	50,06	34,7	0,4	0,99	0,44	0,05	0,04	0,32
D	21,6	23,2	48,8	1,76	2,56	0,14	0,97	0,05	0,40
E	9,83	48,8	0,50	-	0,23	2,52	38,28	-	0,057

É importante notar que este sistema apresenta um número infinito de soluções (matematicamente é representado por um sistema de três equações a quatro incógnitas).

Este mesmo tipo de raciocínio permite concluir que: para um número qualquer de matérias-primas, as composições possíveis de se obter com as mesmas, são representadas pelo interior e periferia da figura geométrica de maior área possível de ser traçada, unindo os pontos que representam as matérias-primas, plotadas em diagrama ternário, por linhas retas.

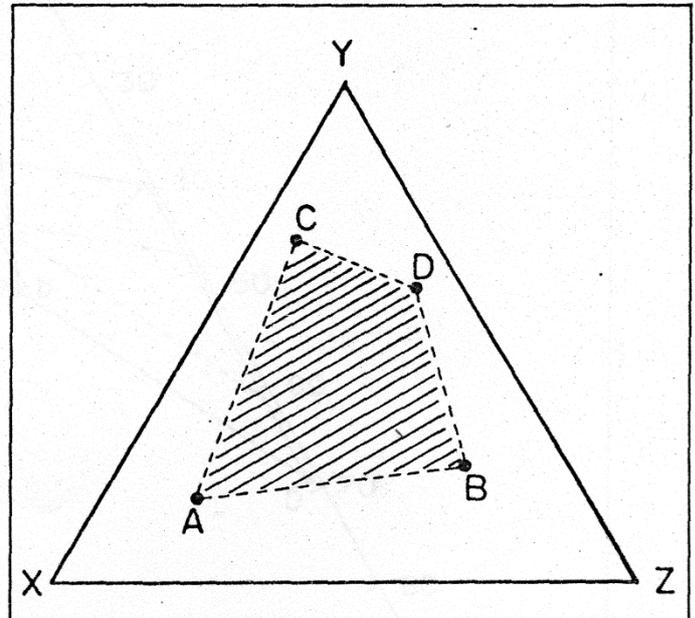


Fig. 6 - O quadrilátero ABCD contém todas as composições possíveis de se obter a partir das matérias-primas A, B, C e D.

ALGUNS EXEMPLOS DE APLICAÇÃO

TABELA III			
ANÁLISES QUÍMICAS DAS MATÉRIAS-PRIMAS DA TABELA 2 CORRIGIDAS PARA SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + MgO = 100%			
MP \ ÓXIDOS	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
A	54,9	45,0	0,1
B	65,4	1,7	32,9
C	59,0	40,9	0,1
D	31,8	66,9	1,3
E	55,7	0,6	43,7

Aplicação para Três Matérias-Primas — Com o objetivo de se obter uma composição dentro do campo primário da cordierita, a partir de três matérias-primas, serão plotadas, no diagrama SiO₂-Al₂O₃-MgO, as matérias-primas B, C e D, cujas análises químicas são apresentadas na Tabela II. Para que essas matérias-primas possam ser representadas no referido diagrama por um único ponto, é necessário que a soma

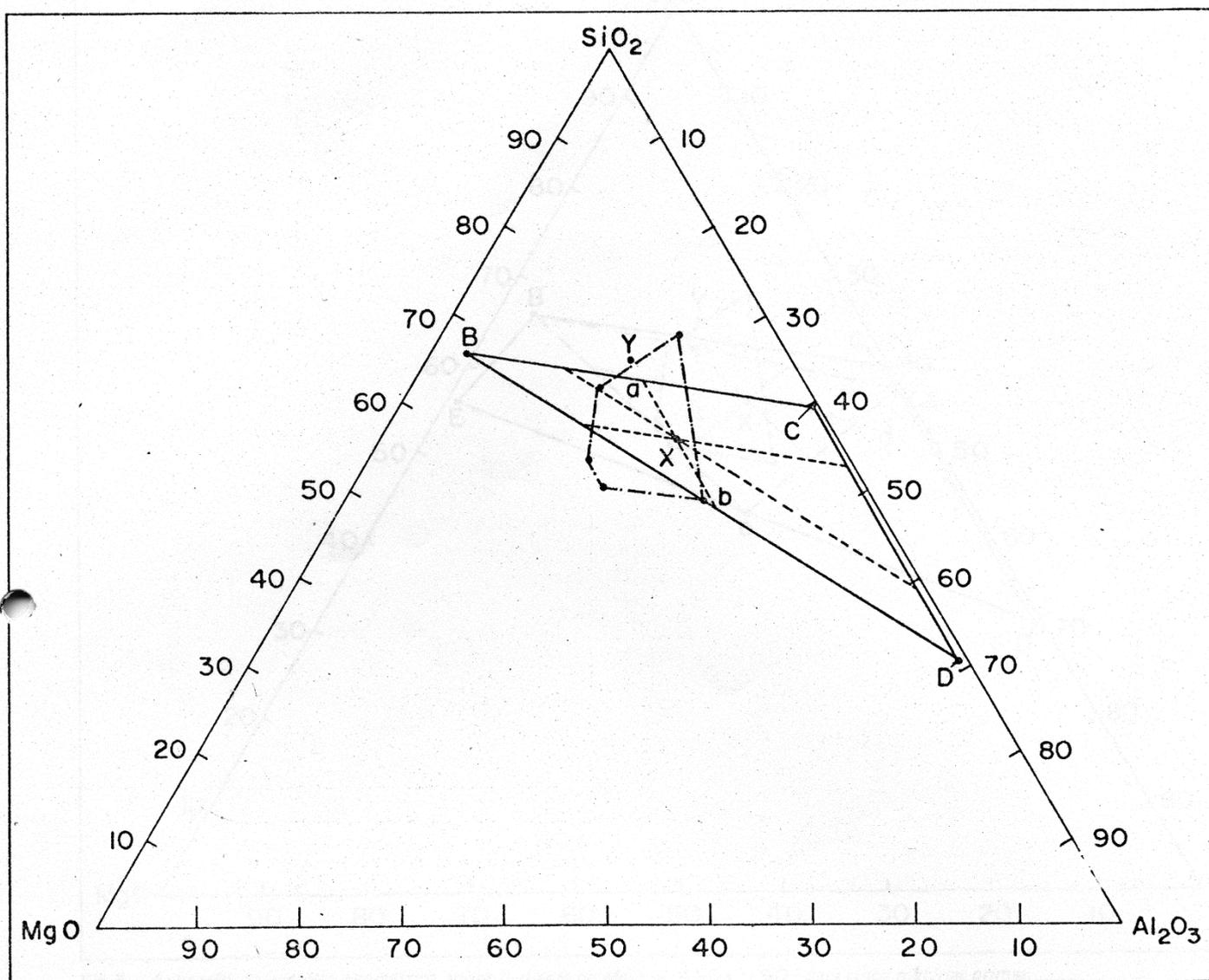


Fig. 7 - Aplicação do método geométrico sobre o diagrama MgO - Al₂O₃ - SiO₂ para três matérias-primas.

das porcentagens de SiO₂, Al₂O₃ e MgO seja igual a 100%; com esse objetivo foram obtidos os dados apresentados na tabela III.

Na Figura 7 está representado o triângulo de composições do SiO₂, Al₂O₃ e MgO e, no interior deste, o campo primário da cordierita (linha tracejada) e as matérias-primas B, C e D. Os pontos X (com 55,7% de SiO₂; 28,0% de Al₂O₃ e 16,3% de MgO) e Y (65,0% de SiO₂; 23,0% de Al₂O₃ e 12,0% de MgO) representam duas composições desejadas. Do exposto anteriormente, é fácil perceber que somente a composição "X" pode ser obtida a partir dessas matérias-primas, pois se encontra no interior do triângulo cujos vértices são B, C e D; como "Y" está fora desse triângulo não pode ser obtida com essas matérias-primas.

As porcentagens em que cada uma dessas matérias-primas devem entrar, de modo a se obter a composição "X", pode ser calculada por sistemas lineares (como no Exemplo 2) ou geometricamente como mostrado a seguir. Para se calcular geometricamente a porcentagem da matéria-prima B, traça-se,

pelo ponto "X", uma linha paralela à reta \overline{CD} , que intercepta o lado \overline{BC} em a e o \overline{BD} em b; pela regra da alavanca aplicada ao lado \overline{BC} (ou \overline{BD}), obtém-se a porcentagem da matéria-prima B, que é igual a:

$$\% B = \frac{aC}{BC} \times 100 = \frac{bD}{BD} \times 100 = 51\%$$

Pelo mesmo procedimento calcula-se as porcentagens de C e D, que são, respectivamente, iguais a 26% e 23%.

Aplicação para Cinco Matérias-Primas - Como foi visto anteriormente, quando se trabalha com um sistema ternário, o número máximo de matérias-primas que permitem uma solução única é três; para um número de matérias-primas maior, o número de soluções é infinito; por isso, para que se possa resolver sistemas lineares de três equações e "n" incógnitas é preciso fixar "n-3" das variáveis. Os critérios considerados para tal fixação são as condições características de cada problema, tais como: preço das matérias-primas; dificuldades no processamento provocadas pela presença (ou ausência) de determinada matéria-prima e outras.

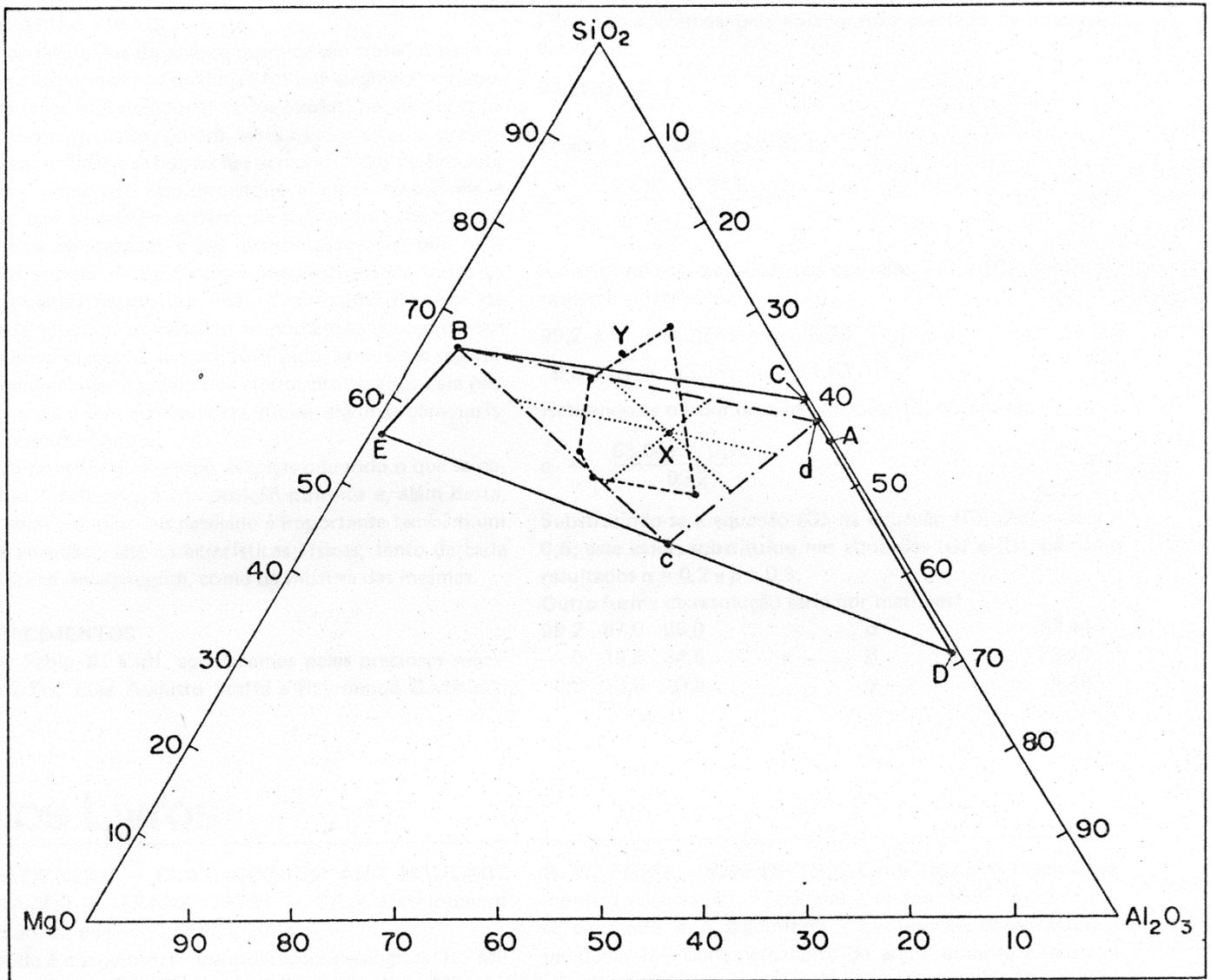


Fig. 8 - Aplicação do método geométrico sobre o diagrama MgO - Al₂O₃ - SiO₂ para cinco matérias-primas.

Estudar-se-á agora a Figura 8, objetivando obter a mesma composição química "X", a partir das matérias-primas A; B; C; D; E; facilmente, pode-se ver que isso é possível, pois o ponto "X" se encontra no interior do pentágono ABCDE. O sistema de equações que representa este problema é o seguinte:

	A	B	C	D	E	X
SiO ₂	→ 54,93xA	+ 65,39xB	+ 59,02xC	+ 31,79xD	+ 55,72xE	= 55,7%
Al ₂ O ₃	→ 44,96xA	+ 1,69xB	+ 40,92xC	+ 66,87xD	+ 0,57xE	= 28,0%
MgO	→ 0,11xA	+ 32,91xB	+ 0,06xC	+ 1,33xD	+ 43,71xE	= 16,3%

Poder-se-ia, inicialmente, pensar em fixar duas das variáveis diretamente na equação e resolver o sistema de três equações a três incógnitas daí resultante; porém, como saber se as raízes assim obtidas seriam positivas? Uma análise geométrica permite isso: pode-se considerar, no lugar de duas matérias-primas, quaisquer mistura das mesmas em uma proporção fixada. Esse procedimento permite a redução do número de matérias-primas (variáveis); considerando-se no lugar de D e

E, uma mistura das mesmas, na proporção de 50%, pode-se substituir ambos pelo ponto c (obtendo assim 4 variáveis); e fácil perceber na Figura 8 que ainda é possível obter "X" a partir de A, B, C e c.

Considerando agora, no lugar de C e A, uma mistura destes, também na proporção de 50%, pode-se substituir ambas pelo ponto d. Agora o problema se resumiu em obter a composição "X" a partir de B, c e d, o que pode ser feito geometricamente como mostrado anteriormente ou matematicamente como no Exemplo 2; os resultados obtidos geometricamente e arredondados para 100% são: 29,5% de B, 30,9% de c e 39,6% de d. Matematicamente pode-se chegar a 29,7% de B, 30,8% de c e 39,5% de d; Porém, sabe-se que $c = 50\%E + 50\%D$; portanto, 30,8% de c correspondem a 15,4% de E e 15,4% de D. Da mesma forma $d = 50\%A + 50\%C$; portanto, 39,5% de d correspondem a 19,7% de A e 19,7% de C. Logo a composição "X" pode ser obtida com uma mistura de: 19,7% de A; 29,7% de B; 19,7% de C; 15,4% de D e 15,4% de E.

COMENTÁRIOS FINAIS

Quando os resultados da análise química são tratados para se plotar uma matéria-prima qualquer em um diagrama ternário, é comum ter-se que abandonar vários óxidos, por não constarem do diagrama usado; porém, esses óxidos estarão presentes na matéria final e influirão nas características do produto final. Para evitar que isso provoque efeitos indesejáveis é necessário que se calcule, a partir da análise química das matérias-primas empregadas e das porcentagens em que cada uma delas entrará na mistura, as porcentagens de todos os óxidos presentes na mistura final, e não como foi feita até aqui, onde somente se calculou as porcentagens dos óxidos constantes do diagrama ternário utilizado; com esses resultados e o conhecimento prévio dos efeitos provocados pela presença de cada óxido é possível se prever algumas características do produto final.

Um outro ponto importante é ressaltar que tudo o que se colocou aqui é referente à composição química e, além desta, para se obter um produto desejado é importante também um controle adequado das características físicas, tanto de cada matéria-prima isoladamente, como da mistura das mesmas.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Pablo A. Kittl, agradecemos pelas preciosas sugestões. Aos Srs. Luiz Augusto Staffa e Raymundo Garbelotti

Filho, agradecemos pela colaboração prestada na execução das figuras.

APÊNDICE I

O valor de β na equação (B) é:

$$\beta = \frac{23,10 - 34,5 \times \gamma}{19,5} \quad (D)$$

Substituindo-se esse valor nas equações (A) e (C), obtém-se, respectivamente:

$$99,2 \times \alpha - 53,54\gamma = - 6,73 \quad (E)$$

$$0,8 \times \alpha - 23,38\gamma = - 11,53 \quad (F)$$

Retirando-se o valor de α na equação (E), obtém-se:

$$\alpha = \frac{53,54\gamma - 6,73}{99,2} \quad (G)$$

Substituindo-se a equação (G) na equação (F), obtém-se $\gamma = 0,5$; esse valor, substituído nas equações (G) e (D), dá como resultados $\alpha = 0,2$ e $\beta = 0,3$.

Outra forma de resolução seria por matrizes:

99,2	67,0	65,0		α		72,44
0	19,5	34,5	x	β	=	23,10
0,8	13,5	0,5		γ		4,46

Novos Livros

C. R. ATKINSON – CLAY WINNING AND HAULAGE (MINERAÇÃO E TRANSPORTE) – Brick Development Association, 82 páginas, London, 1967.

O conteúdo é o seguinte: I - Considerações geológicas. II - Mineração (haulage). III - Transporte (haulage). IV - Mão-de-obra. V - Drenagem. VI - Segurança no trabalho. VII - Bibliografia.

F. J. GOODSON – CLAY PREPARATION AND SHAPING – Brick Development Association, 124 páginas, London, 1967.

O conteúdo é o seguinte: I - Preparação da argila. II - Britagem e beneficiamento da argila. III - Moagem final da argila seca. IV - Peneiramento e classificação granulométrica. V - Moagem a úmida e a moagem plástica da argila. VI - Mistura e têmpera (umidificação). VII - Alimentadores e armazenamento. VIII - Conformação (formação) plástica (soft mud). IX - Método de conformação com o corte por arame (wire-cut). X - Experimentos em extrusão. XI - Equipamentos para o corte com arame. XII - Prensagem semi-seca (semi-dry). XIII - Processo semi-plástico (stiff-plastic). XIV - Controle de qualidade da produção. XV - Limpeza. XVI - Mecanização. XVII - Manutenção.

R. W. FORD – THE DRYING OF BRICKS – Brick Development Association, 87 páginas, London, 1967.

O conteúdo é o seguinte: I - Evaporação, temperatura e umidade. II - Comportamento da argila durante a secagem. III - Necessidades térmicas. IV - Fontes de calor. V - Necessidades de ar e ventiladores. VI - Secadores de piso quente. VII - Secadores de câmara. VIII - Secadores-túnel. IX - Instrumentos de controle. Apêndice.

Outros livros da mesma série são: A) P. S. Keeling – *Geology and Mineralogy of Brick Clays*. B) A. E. Aldeisley – *Fuels, Combustion and Heat Transfer*. C) E. Rowden – *Firing of Bricks*. D) H. W. H. West – *Layout of Bricks*.

STARKEY, P. – SALTGLAZE (SALGA), 88 páginas, Pitman Ltd., 39 Parker Street, London WC2B, 5PB, England, 1977. É outro manual "Ceramic Skillbooks". O conteúdo é o seguinte: Prefácio. I - A salga antiga. II - Princípios básicos da salga. III - Fornos. IV - Aquecimento de um forno para salga. V - Argilas, esmaltes cerâmicos (vidrados) e barbotinas. VI - Arranjo dentro de um forno para salga. VII - Poluição e segurança. VIII - Conclusões. Apêndice.

NOTA: Os associados poderão adquirir o livro diretamente, escrevendo ao endereço da respectiva Editora.