

## Otimização da resistência mecânica de corpos cerâmicos em função de matérias-primas e restrições de propriedades tecnológicas

*(Optimization of mechanical strength of ceramic bodies as a function of raw materials and restrictions on technological properties)*

S. L. Correia<sup>1,2,3</sup>, D. Hotza<sup>3,4</sup>, A. M. Segadães<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Centro de Ciências Tecnológicas - UDESC/CCT, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, SC

<sup>2</sup>Departamento de Química Industrial (UNIVILLE/DQI), Universidade da Região de Joinville, Joinville, SC

<sup>3</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (UFSC/PGMAT),

Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC

<sup>4</sup>Departamento de Engenharia Química (UFSC/EQA), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC

<sup>5</sup>Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro (UA/CICECO), Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal

### Resumo

No desenvolvimento e fabricação de revestimentos cerâmicos, propriedades tecnológicas são determinadas basicamente pela combinação de matérias-primas e condições de processamento. Quando os parâmetros de processo são mantidos constantes, a técnica de delineamento de misturas pode ser usada para modelar essas propriedades em corpos cerâmicos. Neste trabalho, foram selecionadas dez formulações constituídas por uma mistura de argilas, feldspato potássico e areia quartzosa, que foram processadas sob condições semelhantes às utilizadas na indústria de revestimentos cerâmicos, e caracterizadas. Com os resultados da caracterização, foram calculados modelos de regressão relacionando cada propriedade (módulo de ruptura, densidade aparente, absorção de água, retração linear, coeficiente de dilatação linear) com as proporções de matérias-primas. Tais modelos foram usados para delimitar a gama de composições que permite produzir um corpo cerâmico com características de grés porcelânico (restrições nas propriedades finais), sujeito a restrições impostas pelo processo de fabrico.

**Palavras-chave:** delineamento de misturas, revestimentos cerâmicos, resistência mecânica, superfície de resposta, otimização.

### Abstract

*In the development and manufacture stages of floor and wall ceramic tiles, technological properties are basically determined by the combination of raw materials and processing conditions. When process parameters are kept constant, the technique of experiments with mixtures can be used to model those properties of such ceramics bodies. In the present study, ten formulations of three selected raw materials, namely a clay mixture, potash feldspar and quartz sand, were processed under conditions similar to those used in the ceramic tile industry, and characterized. From the experimental results, regression models were calculated, relating each technological property (bending strength, bulk density, water absorption, linear firing shrinkage, thermal expansion coefficient) with the proportions of raw materials. The regression models were then used to delimit the composition range suitable to produce porcelainized stoneware ceramic bodies (restrictions in the final properties), subjected to restrictions imposed by the manufacture process.*

**Keywords:** mixture design, ceramic tiles, bending strength, response surfaces, optimization.

## INTRODUÇÃO

O delineamento de misturas pode ser entendido como um caso especial da metodologia do cálculo de superfícies de resposta, a qual utiliza ferramentas estatísticas e matemáticas para modelar, simular e otimizar uma determinada propriedade de uma mistura em função de seus componentes [1, 2]. A modelagem de uma dada propriedade usando essa metodologia de otimização é muito comum em diversas

áreas [3-9] e tem permitido, em todos os casos relatados, obter uma maior confiança nos resultados e eficiência em termos de racionalização de custo.

A consideração básica é que a propriedade considerada depende exclusivamente das frações dos componentes na mistura ( $x_i$ , que variam entre 0 e 1 e cuja soma é igual à unidade), e não da quantidade da mistura (a propriedade é intensiva). Ou seja, o valor da propriedade (ou sua resposta) é função das proporções desses componentes e é inteiramente

determinado por elas. A função resposta (superfície) pode geralmente ser expressa, na forma canônica, como um polinômio de primeiro, segundo ou terceiro grau [1, 2], e é calculada por regressão a partir de valores da propriedade, obtidos experimentalmente, para misturas selecionadas.

O número e a localização dessas misturas selecionadas no espaço fatorial em que se representam as composições são, normalmente, definidos por uma rede de pontos uniformemente espaçados, conhecida como arranjo simplex  $\{q, m\}$ , onde  $q$  é o número de componentes e  $m$  é o parâmetro de espaçamento no arranjo.

A equação polinomial obtida por regressão, só pode ser considerada como modelo válido da propriedade quando os erros (diferença entre os valores experimentais e os preditos pela equação) estão distribuídos aleatoriamente em torno de uma média zero, com uma variância constante. De posse de um modelo válido, uma estimativa da propriedade pode ser calculada para qualquer outra mistura dos mesmos  $q$  componentes, sem necessidade, portanto, de determinação experimental.

Na fabricação industrial de produtos cerâmicos tradicionais, são quase sempre utilizadas matérias-primas naturais cuja composição pode variar largamente e, idealmente, suas proporções são ajustadas em conformidade, por forma a manter inalteradas as várias etapas do processamento e as características do produto final. Por isso, é freqüente o uso intensivo de certas propriedades (propriedades tecnológicas) como parâmetros de controle das etapas do processo e de qualidade dos produtos finais [10-12]. Por outro lado, a necessidade cada vez mais premente de diminuir custos de fabrico tem feito surgir novos tipos de produtos, de maior valor acrescentado, e vem estimulando a procura de matérias-primas alternativas de menor custo. Trabalhos de desenvolvimento desta índole, que quase sempre começam pela procura de novas combinações das mesmas matérias-primas, também exigem a determinação laboratorial intensiva dos valores das propriedades tecnológicas.

Estas propriedades (*e.g.* módulo de ruptura, densidade aparente, absorção de água, retração linear, coeficiente de dilatação linear) são determinadas basicamente pela combinação de matérias-primas e pelos parâmetros, ajustáveis, das etapas de processamento. Se estes últimos são mantidos constantes, estas propriedades passam a ser apenas função das proporções das matérias-primas e podem ser modeladas usando a metodologia de otimização das superfícies de resposta e delineamento de misturas.

As matérias-primas usadas no fabrico de cerâmicos tradicionais podem ser, essencialmente, de três tipos, levando em conta o papel que desempenham durante o processamento e o modo como afetam as propriedades tecnológicas: plásticos (*e.g.* argila), fundentes (*e.g.* feldspato) e inertes (*e.g.* quartzo). Então, qualquer matéria-prima, e qualquer massa cerâmica, pode ser considerada como uma mistura daqueles três tipos de materiais (componentes independentes,  $q = 3$ ), e sua composição pode ser representada no triângulo

equilátero que eles definem. Nesse triângulo de composições é definido o arranjo simplex  $\{q, m\}$  com vista à otimização de qualquer propriedade da mistura. O valor da propriedade pode ser representado em um eixo perpendicular ao triângulo de composições (prisma), originando a correspondente superfície de resposta.

Mas nem toda a mistura de argila, feldspato e quartzo pode ser processada industrialmente, sendo necessário impor restrições nos conteúdos respectivos (limites inferiores ou superiores de composição  $x_i$ , que deixa de poder variar entre 0 e 1). Então, apenas uma sub-região do triângulo original é de interesse, e pode ser utilizado o conceito de pseudocomponente [1, 2] para criar um triângulo restrito de composições  $x_i'$  no qual é definido o arranjo simplex  $\{q, m\}$ . As composições das misturas determinadas pelo simplex ( $x_i'$ ) são primeiramente convertidas em componentes originais ( $x_i$ ) para que as misturas de teste possam ser preparadas e a propriedade determinada experimentalmente. A equação de regressão obtida a partir dos valores experimentais da propriedade é expressa em função de  $x_i'$ , que é de novo revertido para  $x_i$ , para que a propriedade possa agora ser calculada para qualquer mistura dos componentes originais.

Este procedimento pode ser particularmente útil quando se pretende desenvolver um determinado produto cerâmico com propriedades específicas. Para além das superfícies de resposta (equações de regressão) obtidas para cada propriedade especificada, são definidas metas e exigências para cada uma (geralmente inequações que exprimem a gama de variação admitida), de acordo com as especificações do tipo de produto a ser fabricado, sendo obtido um sistema de (in)equações simultâneas, geralmente não-lineares, cuja resolução conduz à definição da gama de composições (misturas das mesmas matérias-primas) mais adequada para produzir o corpo cerâmico com as propriedades especificadas. A resolução do sistema pode ser obtida por otimização matemática [13, 14] ou graficamente.

Este trabalho descreve o uso da metodologia de delineamento de misturas em corpos cerâmicos preparados com as mesmas matérias-primas e submetidos às mesmas condições de processamento, para calcular modelos de regressão relacionando módulo de ruptura (seco e sinterizado), densidade aparente (seco e sinterizado), coeficiente de dilatação térmica linear, retração linear e absorção de água, com as proporções das matérias-primas presentes na mistura cerâmica original. Os modelos de regressão assim obtidos foram aplicados em simultâneo para delimitar a faixa de composição adequada à fabricação de grés porcelânico (restrições nas propriedades finais), sujeito a restrições impostas pelo processo de fabrico.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As matérias-primas utilizadas foram uma mistura de argilas, feldspato potássico e areia quartzosa, todos fornecidos pela Colorminas (Criciúma, SC). A composição química das

matérias-primas foi determinada por Fluorescência de raios X (FRX). As fases cristalinas presentes foram identificadas por Difração de raios X (DRX) e quantificadas via análise racional [15].

Para definir as misturas das matérias-primas a serem investigadas foi utilizado um arranjo simplex-centróide {3,2}, aumentado com pontos interiores (total de dez pontos).

As misturas selecionadas foram processadas seguindo os procedimentos da indústria de revestimentos cerâmicos: moagem a úmido (resíduo em 325 mesh inferior a 1,0% em peso), secagem (cerca de 24 h ou até peso constante), umidificação ( $6,5 \pm 0,2\%$  em peso, base seca) e granulação, tendo sido preparadas três bateladas para cada composição (replicações).

A distribuição granulométrica das misturas em pó foi obtida por um medidor de partículas a laser Coulter LS 230, após dispersão em água deionizada contendo defloculante.

Com cada mistura, foram preparados corpos-de-prova planos ( $50 \times 8 \times 5 \text{ mm}^3$ , usando 4,0 g de material por peça) e corpos-de-prova cilíndricos ( $20 \times 10 \text{ mm}^3$ , usando 4,5 g de material por peça). Em ambos os casos, os corpos-de-prova foram obtidos por compactação uniaxial (prensa Gabbrielli, 10 ton), com uma pressão de compactação de 47 MPa. Após a compactação, as peças foram secas a  $110 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  até peso constante, queimadas a  $1170 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h (taxa de  $3,20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , e  $4,75 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $600$  a  $1170 \text{ }^\circ\text{C}$ ), e resfriadas naturalmente. Para cada propriedade avaliada, o valor final considerado foi a média dos resultados obtidos na medida de 10 corpos-de-prova.

A retração linear (RL) foi determinada com base na variação, devida à queima, do comprimento dos corpos-de-prova planos (paquímetro Mitutoyo, resolução de 0,05 mm). A resistência mecânica das peças foi determinada como módulo de ruptura à flexão em 3 pontos, após secagem (MRS) e após queima (MRQ), usando uma máquina de ensaios mecânicos Shimadzu Autograph AG-25TA, com uma velocidade de 0,5 mm/min, conforme norma ISO 10545-4 [16].

O coeficiente de expansão térmica linear (CET) foi determinado entre  $300$  e  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  usando um dilatômetro Bähr DIL 801 L. Os ensaios foram realizados com amostras de 20 mm de comprimento inicial, com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A absorção de água (AA) e a densidade aparente (DA) foram determinadas com os corpos-de-prova cilíndricos

usando o princípio de Arquimedes para imersão em água e em mercúrio, respectivamente (balança digital analítica Denver DE 100A, resolução de 0,1 mg). A densidade aparente foi determinada para corpos secos (DAS) e após queima (DAQ). Para estas propriedades, o resultado final foi a média das medidas obtidas para cinco corpos-de-prova.

Estes resultados foram então usados para calcular (iterativamente, até serem obtidos modelos estatisticamente significantes) os coeficientes das sete equações de regressão que relacionam MRS, MRQ, DAS, DAQ, CET, RL e AA com as proporções das matérias-primas presentes na massa. Os cálculos foram executados com o software Statistica 5.5 (StatSoft, 2000).

O tipo de produto cerâmico a ser manufaturado define as restrições impostas às várias propriedades (gammas de variação ou valores máximos/mínimos admissíveis). A solução simultânea das sete equações, sujeitas a estas restrições, foi calculada usando o software Excel (Microsoft, 2002).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Misturas e modelos

No sistema de componentes independentes argila-feldspato-quartzo (Fig. 1), foram estabelecidos, por exigências de processamento, limites inferiores de 20% de argila, 15% de feldspato e 15% de quartzo (em peso), criando um triângulo de composições restrito (triângulo de pseudocomponentes). Neste triângulo, foi estabelecido um arranjo simplex {3,2} (6 pontos) com um ponto central (simplex-centróide), ao qual foram adicionados mais três pontos (arranjo simplex-centróide {3,2} aumentado), num total de dez composições.

A areia quartzosa e o feldspato potássico foram considerados matérias-primas puras, enquanto que a mistura de argilas (Tabela 1) foi dividida em suas frações de aluminossilicatos plásticos (caulinita + muscovita + montmorillonita), microclina (feldspato) e quartzo. A Fig. 1 mostra a localização das matérias-primas e mostra também que o triângulo de pseudocomponentes cai no interior do triângulo de matérias-primas, o que significa que todas as dez misturas do simplex podem ser preparadas.

As distribuições granulométricas das dez misturas apresentaram uma configuração bimodal, refletindo a granulometria das matérias-primas: o primeiro máximo

Tabela 1 - Composição mineralógica (% peso) das matérias-primas utilizadas.  
[Table 1 - Mineralogical composition (wt.%) of the raw materials used.]

Minaerais (% peso)	Caulinita	Muscovita	Montmorillonita	Quartzo	Microclina	Outros
Mistura de argilas	65,21	2,28	7,94	16,01	7,17	1,40
Feldspato	—	—	—	—	99,5	—
Areia quartzosa	—	—	—	99,5	—	—

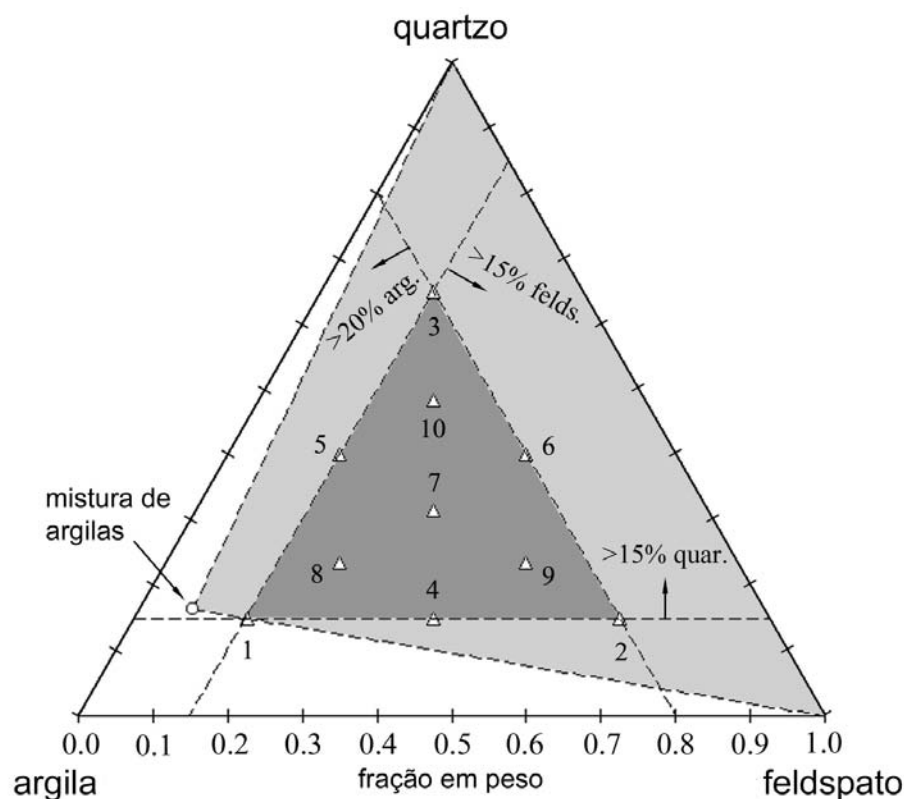


Figura 1: Sistema ternário argila-quartzo-feldspato, mostrando o triângulo das matérias-primas, o triângulo restrito de pseudocomponentes e os pontos do simplex, e a área de interseção contendo todas as composições que pertencem simultaneamente aos dois triângulos.

[Figure 1: The ternary system clay-quartz-feldspar, showing: the raw materials triangle, the restricted pseudocomponents triangle and simplex points, and the intersection area containing all compositions that belong to both triangles.]

ocorre entre 2 e 7  $\mu\text{m}$  e pode ser atribuído às partículas da mistura de argilas; o segundo máximo ocorre entre 10 e 20  $\mu\text{m}$ , correspondendo às partículas de quartzo e feldspato. A curva cumulativa indica que todas as partículas são menores que 35  $\mu\text{m}$ . A Fig. 2 mostra a evolução, nas dez misturas em pó, do tamanho médio das partículas (diâmetro esférico equivalente) em frações acumuladas crescentes ( $d_{10}$ ,  $d_{25}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{75}$  e  $d_{90}$ , correspondendo a 10, 25, 50, 75 e 90% em peso da distribuição). Assim, o efeito do tamanho de partículas nas propriedades é muito pequeno, tendo em vista a distribuição

granulométrica quase igual para todas as formulações.

A Tabela 2 apresenta os valores obtidos para as várias propriedades, nas três replicações realizadas. Usando estes valores e as respectivas composições, foram calculadas equações de regressão de acordo com os vários modelos, tendo sido escolhidas as que satisfaziam um nível de significância de 5%. As equações (A) a (G) são o resultado final ( $x_1$  é a fração de argila,  $x_2$  é a fração de feldspato e  $x_3$  a fração de quartzo, expressas como componentes independentes).

$$\text{MRS} = 0,98x_1 - 1,22x_2 - 1,69x_3 + 13,01x_1x_2 + 14,45x_1x_3 + 0,70x_2x_3 \quad (\text{A})$$

$$\text{MRQ} = 61,64x_1 + 46,08x_2 + 14,06x_3 + 21,06x_1x_2 - 112,68x_1x_3 - 31,54x_2x_3 + 1166,81x_1x_2x_3 \quad (\text{B})$$

$$\text{CET} \times 10^6 = 1,03x_1 + 7,13x_2 + 12,95x_3 \quad (\text{C})$$

$$\text{RL} = 14,88x_1 + 6,72x_2 - 11,94x_3 - 3,36x_1x_2 + 20,62x_1x_3 + 77,24x_2x_3 - 134,85x_1x_2x_3 \quad (\text{D})$$

$$\text{DAS} = 1,51x_1 + 1,48x_2 + 1,36x_3 + 1,55x_1x_2 + 2,08x_1x_3 - 0,19x_2x_3 \quad (\text{E})$$

$$\text{DAQ} = 2,12x_1 + 1,68x_2 + 0,40x_3 + 2,60x_1x_2 + 3,84x_1x_3 + 5,76x_2x_3 - 12,37x_1x_2x_3 \quad (\text{F})$$

$$\text{AA} = 0,35x_1 + 7,11x_2 + 44,78x_3 + 1,54x_1x_2 - 55,23x_1x_3 - 99,59x_2x_3 \quad (\text{G})$$

Tabela 2 - Valores medidos de RMS, RMQ, CET, RL, DAS, DAQ e AA, obtidos em três replicações para cada composição.\*  
 [Table 2 - Measured values of RMS, RMQ, CET, RL, DAS, DAQ and AA, obtained in three replications for each composition.]

	M	RMS (MPa)	RMQ (MPa)	CET $\times 10^6$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	RL (%)	DAS ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	DAQ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	AA (%)
Replicação 1	1				11,35 $\pm$ 0,08	1,85 $\pm$ 0,011	2,38 $\pm$ 0,01	0,22 $\pm$ 0,02
	2	1,30 $\pm$ 0,10	59,55 $\pm$ 4,05		10,39 $\pm$ 0,10	1,71 $\pm$ 0,01	2,34 $\pm$ 0,01	0,07 $\pm$ 0,02
	3	1,21 $\pm$ 0,08	32,17 $\pm$ 2,53		3,61 $\pm$ 0,10	1,75 $\pm$ 0,01	1,83 $\pm$ 0,01	14,37 $\pm$ 0,20
	4	3,03 $\pm$ 0,20	71,45 $\pm$ 4,34		9,17 $\pm$ 0,08	1,90 $\pm$ 0,01	2,41 $\pm$ 0,01	0,03 $\pm$ 0,01
	5	3,04 $\pm$ 0,28	44,17 $\pm$ 2,47		6,96 $\pm$ 0,09	1,92 $\pm$ 0,01	2,24 $\pm$ 0,01	4,25 $\pm$ 0,16
	6	1,39 $\pm$ 0,12	55,82 $\pm$ 3,18		9,87 $\pm$ 0,11	1,74 $\pm$ 0,01	2,24 $\pm$ 0,01	
	7	2,66 $\pm$ 0,15	65,05 $\pm$ 3,14		8,32 $\pm$ 0,08	1,86 $\pm$ 0,01	2,27 $\pm$ 0,01	
	8	3,11 $\pm$ 0,14	63,78 $\pm$ 3,08		9,02 $\pm$ 0,09	1,91 $\pm$ 0,01	2,33 $\pm$ 0,01	
	9	2,12 $\pm$ 0,17	73,61 $\pm$ 2,72		9,60 $\pm$ 0,07	1,81 $\pm$ 0,01	2,36 $\pm$ 0,01	0,06 $\pm$ 0,01
	10	2,10 $\pm$ 0,18	50,01 $\pm$ 2,18		6,84 $\pm$ 0,06	1,82 $\pm$ 0,01	2,02 $\pm$ 0,01	
Replicação 2	1	3,07 $\pm$ 0,21	58,92 $\pm$ 3,86	4,12	11,00 $\pm$ 0,05	1,90 $\pm$ 0,01	2,44 $\pm$ 0,01	0,25 $\pm$ 0,02
	2	1,36 $\pm$ 0,10	63,21 $\pm$ 2,32	6,72	10,91 $\pm$ 0,09	1,73 $\pm$ 0,01	2,35 $\pm$ 0,01	0,09 $\pm$ 0,01
	3	1,28 $\pm$ 0,11	32,77 $\pm$ 2,91	10,06	3,51 $\pm$ 0,08	1,70 $\pm$ 0,01	1,85 $\pm$ 0,01	12,74 $\pm$ 0,16
	4	3,11 $\pm$ 0,27	73,03 $\pm$ 2,19	5,63	9,63 $\pm$ 0,05	1,88 $\pm$ 0,01	2,42 $\pm$ 0,00	0,03 $\pm$ 0,01
	5	3,13 $\pm$ 0,21	55,01 $\pm$ 3,04	6,23	7,40 $\pm$ 0,07	1,91 $\pm$ 0,01	2,26 $\pm$ 0,01	3,24 $\pm$ 0,06
	6	1,29 $\pm$ 0,09	63,85 $\pm$ 2,68	8,49	10,14 $\pm$ 0,10	1,69 $\pm$ 0,01	2,33 $\pm$ 0,01	0,16 $\pm$ 0,04
	7	2,81 $\pm$ 0,17	71,26 $\pm$ 3,88	6,80	8,79 $\pm$ 0,07	1,87 $\pm$ 0,01	2,36 $\pm$ 0,01	0,21 $\pm$ 0,04
	8	3,19 $\pm$ 0,24	71,40 $\pm$ 3,75	4,82	9,06 $\pm$ 0,06	1,89 $\pm$ 0,01	2,40 $\pm$ 0,01	0,06 $\pm$ 0,01
	9	2,03 $\pm$ 0,14	74,61 $\pm$ 2,37	6,52	9,97 $\pm$ 0,10	1,78 $\pm$ 0,01	2,39 $\pm$ 0,01	0,06 $\pm$ 0,01
	10	2,19 $\pm$ 0,12	58,05 $\pm$ 2,51	7,96	7,02 $\pm$ 0,05	1,79 $\pm$ 0,01	2,14 $\pm$ 0,01	4,93 $\pm$ 0,20
Replicação 3	1	3,30 $\pm$ 0,24	62,43 $\pm$ 3,34	4,35	10,80 $\pm$ 0,07	1,83 $\pm$ 0,01	2,40 $\pm$ 0,01	0,28 $\pm$ 0,03
	2	1,38 $\pm$ 0,08	65,67 $\pm$ 3,22	7,12	10,73 $\pm$ 0,04	1,70 $\pm$ 0,01	2,35 $\pm$ 0,00	0,04 $\pm$ 0,01
	3	1,21 $\pm$ 0,07	36,62 $\pm$ 1,12	10,26	3,87 $\pm$ 0,08	1,68 $\pm$ 0,01	1,85 $\pm$ 0,01	13,26 $\pm$ 0,16
	4		76,83 $\pm$ 2,47	6,05	9,42 $\pm$ 0,12	1,87 $\pm$ 0,01	2,43 $\pm$ 0,01	0,04 $\pm$ 0,02
	5		54,26 $\pm$ 3,44	6,80	7,71 $\pm$ 0,07	1,92 $\pm$ 0,01	2,26 $\pm$ 0,01	2,26 $\pm$ 0,05
	6	1,24 $\pm$ 0,11	61,98 $\pm$ 3,71	9,18	10,93 $\pm$ 0,07	1,67 $\pm$ 0,01	2,34 $\pm$ 0,01	0,12 $\pm$ 0,03
	7		71,57 $\pm$ 3,86	7,20	8,62 $\pm$ 0,06	1,87 $\pm$ 0,01	2,33 $\pm$ 0,01	0,25 $\pm$ 0,03
	8		66,49 $\pm$ 3,23	5,60	9,47 $\pm$ 0,05	1,90 $\pm$ 0,01	2,39 $\pm$ 0,01	0,04 $\pm$ 0,01
	9	2,21 $\pm$ 0,18	75,23 $\pm$ 3,82	7,40	10,00 $\pm$ 0,09	1,78 $\pm$ 0,01	2,39 $\pm$ 0,01	0,06 $\pm$ 0,01
	10	2,18 $\pm$ 0,21	59,12 $\pm$ 2,89	8,42	7,57 $\pm$ 0,09	1,75 $\pm$ 0,01	2,15 $\pm$ 0,01	9,93 $\pm$ 0,24

\*Os resultados não mostrados não puderam ser obtidos por alguma razão. Os valores médios foram calculados a partir dos resultados disponíveis.

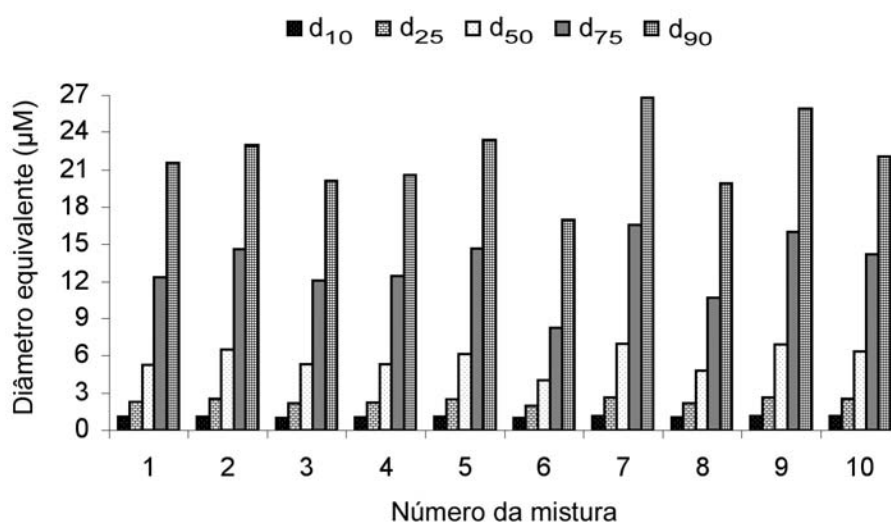


Figura 2: Evolução, nas dez misturas em pó, do tamanho médio das partículas em frações acumuladas crescentes ( $d_{10}$ ,  $d_{25}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{75}$  e  $d_{90}$ , correspondendo a 10, 25, 50, 75 e 90% em peso da distribuição).  
 [Figure 2: Changes in the average particle size in increasing accumulated fractions, for the ten powder mixtures ( $d_{10}$ ,  $d_{25}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{75}$  and  $d_{90}$ , corresponding to 10, 25, 50, 75 and 90% of the particle size distribution).]

A Tabela 3 apresenta os parâmetros estatísticos principais destas equações, usando a nomenclatura estatística usual (valor  $p$ , coeficiente de múltipla determinação,  $R^2$ ; e coeficiente de múltipla determinação ajustado,  $R_A^2$ ) [1, 2]. A Tabela 3 mostra que todos os modelos são estatisticamente significantes ao nível estipulado (valor  $p \leq$  nível de significância) e apresentam variabilidade muito baixa (coeficientes de múltipla determinação elevados).

A Tabela 4 apresenta os resultados dos testes para a falta de ajuste, para avaliar a adequação dos modelos. Como o valor  $p$  é superior ao nível de significância, os modelos não apresentam falta de ajuste [1, 2]. Os erros podem ser considerados aleatoriamente distribuídos e com média tendendo a zero, o que sugere uma variância constante para todas as estimativas das propriedades.

Com base nesta análise, as equações (A) a (G) podem ser consideradas como modelos adequados para descrever o efeito das matérias-primas nas propriedades MRS, MRQ, DAS, DAQ, CET, RL e AA.

Tabela 4 - Resultados dos testes de falta de ajuste para as propriedades estudadas.

[Table 4 - Lack-of-fit test results for the properties measured.]

Propriedade	Tipo de modelo	Valor p
MRS	Quadrático	0,0622
MRQ	Cúbico especial	0,5606
CET	Linear	0,3279
RL	Cúbico especial	0,7523
DAS	Quadrático	0,8000
DAQ	Cúbico especial	0,3064
AA	Quadrático	0,0537

Otimização da combinação de matérias-primas para a produção de grés porcelânico

A norma EN 87 [17] estabelece os requisitos a que

Tabela 3 - Principais propriedades estatísticas relevantes para a análise de variância.  
 [Table 3 - Main statistical properties relevant in variance analysis.]

Propriedade	Tipo de modelo	Valor $p$	$R^2$	$R_A^2$
MRS	Quadrático	0,0000	0,9897	0,9870
MRQ	Cúbico especial	0,0441	0,9293	0,9100
CET	Linear	0,0000	0,9484	0,9423
RL	Cúbico especial	0,0063	0,9842	0,9800
DAS	Quadrático	0,0000	0,9346	0,9210
DAQ	Cúbico especial	0,0353	0,9634	0,9539
AA	Quadrático	0,0000	0,9876	0,9845

os revestimentos cerâmicos devem obedecer para serem classificados como grês porcelânico das categorias AI (extrudado) ou BI (prensado). Admitindo que as matérias-

primas e as condições de processamento usadas neste trabalho podem ser utilizadas na produção deste tipo de material, as propriedades finais do corpo sinterizado deverão

Tabela 5 - Composição das misturas de teste e respectivos valores medidos de MRS, RL, CET, DAS, DAQ, AA e MRQ.

[Table 5 - Composition of check point mixtures and corresponding measured values of MRS, RL, CET, DAS, DAQ, AA and MRQ.]

Mistura	Composição (fração peso)			MRS (MPa)	RL (%)	CET $\times 10^6$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	DAS ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	DAQ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	AA (%)	MRQ (MPa)
	Argila	Feldspato	Quartzo							
M11	0,500	0,260	0,240	3,00 $\pm$ 0,13	9,11 $\pm$ 0,06	7,4	1,89 $\pm$ 0,01	2,39 $\pm$ 0,01	0,10 $\pm$ 0,02	74 $\pm$ 3
M12	0,560	0,210	0,230	3,00 $\pm$ 0,18	9,47 $\pm$ 0,05	7,7	1,88 $\pm$ 0,01	2,36 $\pm$ 0,01	0,19 $\pm$ 0,02	69 $\pm$ 3
Restrições impostas:				$\geq 3,00$	$\leq 9,50$	5,0 - 8,0	$\geq 1,89$	$\geq 2,30$	$\leq 0,50$	$\geq 63,0$
Valores previstos para M11:				3,20	8,97	5,5	1,90	2,37	0,12	70
Valores previstos para M12				3,30	9,34	5,0	1,91	2,38	0,19	65

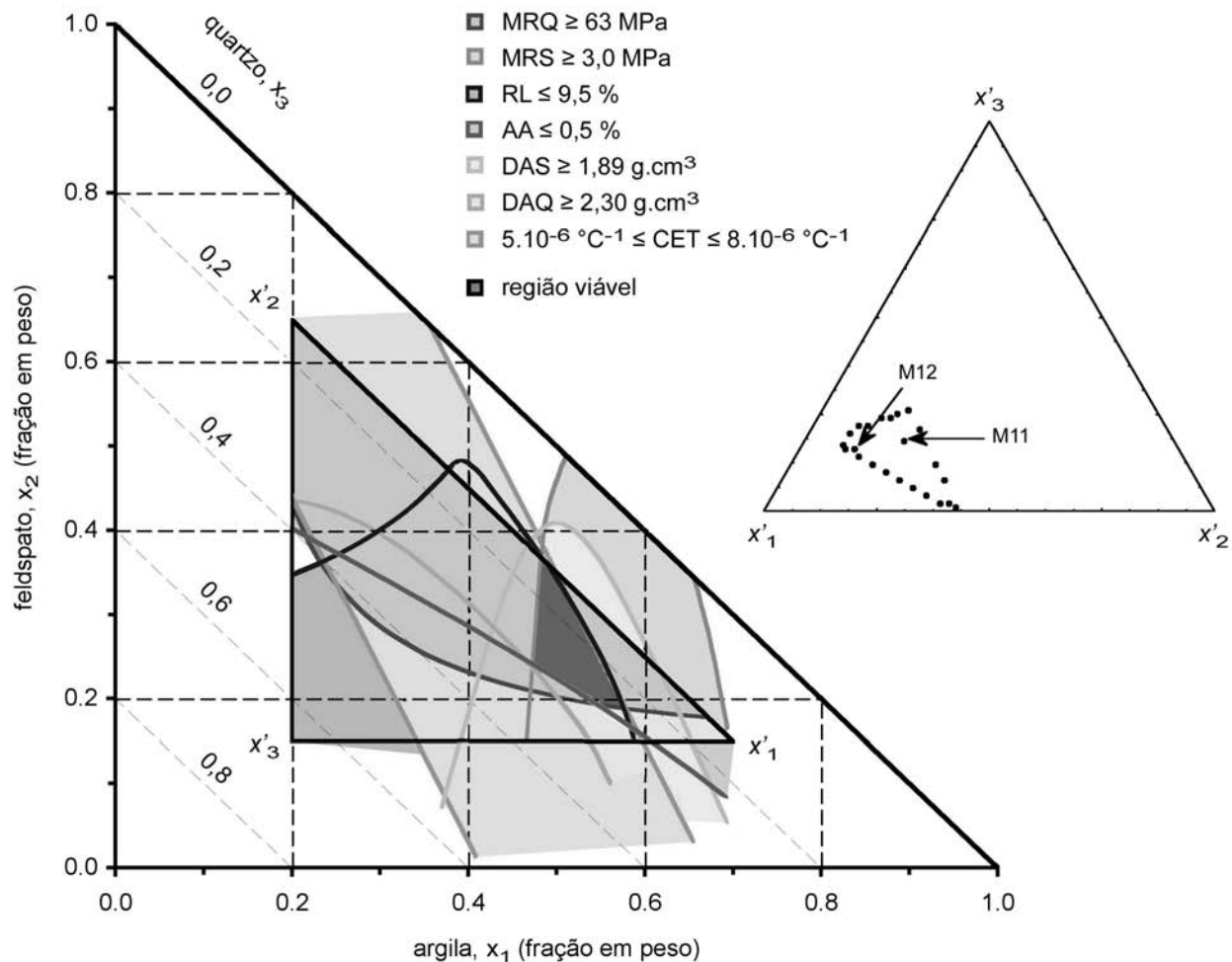


Figura 3: Intersecção das superfícies de resposta de AA, MRQ, MRS, CET, DAQ e RL, mostrando a gama de composições adequada ao fabrico de revestimentos de grês porcelânico (região viável, em cinzento). M11 e M12 são as duas composições extras usadas nos testes de validação (inserto: triângulo de pseudocomponentes,  $x'_1$  argila,  $x'_2$  feldspato e  $x'_3$  quartzo).

[Figure 3: Intersection of the AA, MRQ, MRS, CET, DAQ and RL response surfaces showing the composition range suitable for the production of porcelainised stoneware tiles (feasible region, shaded in grey). M11 and M12 are the two extra mixtures used in the validation tests (insert: pseudo-component triangle,  $x'_1$  clay,  $x'_2$  feldspar and  $x'_3$  quartz).]

respeitar as seguintes restrições:

$$5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \leq \text{CET} \leq 8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad (\text{H})$$

$$\text{DAQ} \geq 2,30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (\text{I})$$

$$\text{AA} \leq 0,5\% \quad (\text{J})$$

Embora não seja exigido pela norma, é sabido que outras propriedades podem ser determinantes em etapas intermediárias do processo de fabrico. Este é o caso da resistência mecânica e da densidade aparente do produto seco (baixa resistência ao manuseio pode ser motivo suficiente para rejeitar uma composição). A retração linear devida à queima pode também ser limitativa do processamento e a resistência mecânica final é quase sempre o critério usado para comparar produtos e processos e o garante da consistência do fabrico e, normalmente, procura-se maximizá-la. Então, restrições extras podem ser impostas às propriedades MRS, DAS, RL e MRQ:

$$\text{MRS} \geq 3,0 \text{ MPa} \quad (\text{K})$$

$$\text{DAS} \geq 1,89 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (\text{L})$$

$$\text{RL} \leq 9,5\% \quad (\text{M})$$

$$\text{MRQ} \geq 63,0 \text{ MPa} \quad (\text{N})$$

Assim, a solução do sistema de Equações (A) a (G) sujeitas às Inequações (H) a (N), conduzirá à gama de composições que satisfazem todas as restrições (região viável) e que são adequadas para produzir o material com as características pretendidas.

Em termos de problema de otimização, a função objetivo será MRQ, dada pela Equação (B), e pretende-se encontrar um vetor de variáveis de otimização  $(x_1, x_2, x_3)$  que a maximize. As outras restrições são depois superimpostas. Em termos gráficos, trata-se de encontrar a intersecção das superfícies de resposta das várias propriedades.

A Fig. 3 mostra as áreas definidas para cada propriedade individual e a intersecção de todas elas (região viável, em cinzento), sendo as composições expressas em componentes independentes. O inserto da Fig. 3 mostra a localização da mesma região no diagrama triangular de pseudocomponentes.

#### *Validação dos modelos*

Com o objetivo de validar os modelos calculados e os resultados obtidos com a resolução do sistema de inequações, foram selecionadas duas novas composições, M11 e M12, localizadas no interior da região viável (inserto da Fig. 3). A Tabela 5 mostra as composições das misturas de teste, que foram preparadas e caracterizadas como descrito

anteriormente para todas as outras, e os valores medidos das propriedades, que são comparados com os valores preditos pelos modelos e as restrições impostas.

Relativamente à resistência mecânica após queima, a imposição era  $\text{MRQ} \geq 63 \text{ MPa}$ , e o modelo previa 70 MPa para M11 e 65 MPa para M12. Os valores experimentais encontrados foram  $74 \pm 3 \text{ MPa}$  para M11 e  $69 \pm 3 \text{ MPa}$  para M12. Estes resultados mostram que o modelo representa satisfatoriamente os resultados experimentais. As medidas experimentais das demais propriedades (MRS, DAS, DAQ, CET, RL e AA) estão também dentro dos limites especificados e próximas das estimativas calculadas pelos modelos correspondentes.

## CONCLUSÕES

O planeamento de experimentos com misturas e o uso da metodologia de superfícies de respostas possibilitam o cálculo de modelos de regressão que descrevem, em função das proporções das matérias-primas e para as mesmas condições de processamento, as várias propriedades de corpos cerâmicos a seco (resistência mecânica e densidade aparente) e após queima (resistência mecânica, densidade aparente, coeficiente de dilatação térmica linear, retração linear e absorção de água). Esta técnica pode ser usada para selecionar as melhores combinações das três matérias-primas para produzir um corpo cerâmico com propriedades específicas.

Além disso, o uso da intersecção de superfícies mostrou que, com as matérias-primas e o processamento considerados, existe uma gama de composições dentro da qual é possível simultaneamente especificar os valores das várias propriedades tecnológicas, não apenas nos produtos queimados, mas também em outros estágios importantes do processamento.

Deste modo, restrições típicas do processo de manufatura podem ser superimpostas às características específicas do produto desejado e pode ser determinada a gama de composições mais adequada a que o produto final possa ser fabricado conforme especificações.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro recebido da CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) na forma de uma bolsa de doutorado (S. L. Correia), e são gratos à Colorminas por fornecer as matérias-primas utilizadas no trabalho.

## REFERÊNCIAS

- [1] R. H. Myers, D.C. Montgomery, Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments, Wiley, New York (2002).



- [2] J. A. Cornell, Experiments with mixtures: designs, models and the analysis of mixture data, John Wiley and Sons, 3<sup>rd</sup> edition, New York (2002).
- [3] L. B. Hare, Food Technol. **28** (1974) 50.
- [4] M. J. Anderson, P. J. Whitcomb, J. Coat. Technol. **68** (1996) 71.
- [5] S. L. Hung, T. C. Wen, A. Gopalan, Mater. Lett. **55** (2002) 165.
- [6] L. A. Chick, G. Piepel, J. Am. Ceram. Soc. **67** (1984) 763.
- [7] G. Piepel, T. Redgate, J. Am. Ceram. Soc. **80** (1997) 3038.
- [8] L. M. Schabbach, A. P. N. Oliveira, M. C. Fredel, D. Hotza, Am. Ceram. Soc. Bull. **82** (2003) 47.
- [9] S. L. Correia, K. A. S. Curto, D. Hotza, A.M. Segadães, J. Eur. Ceram. Soc. **24** (2004) 2813.
- [10] G. Biffi, Fine porcelain stoneware tiles: technology, production, marketing, Gruppo Editoriale Faenza Editrice, Faenza (1995).
- [11] M. I. Carretero, M. Dondi, B. Fabbri, M. Raimondo, Appl. Clay Sci. **20** (2002) 301.
- [12] W. M. Carty, U. Senapati, J. Am. Ceram. Soc. **81** (1998) 3.
- [13] M. A. Bhatti, Practical optimization methods with Mathematica applications, Springer Telos, New York (2000).
- [14] R. E. Miller, Optimization foundations and applications, Willey, New York (2000).
- [15] C. Coelho, N. Roqueiro, D. Hotza, Mater. Lett. **52** (2002) 394.
- [16] ISO 10545-4, Ceramic Tiles - Part 4: Determination of modulus of rupture and breaking strength (1998).
- [17] EN 87, Ceramic floor and wall tiles - definitions, classification, characteristics and marking (1992). (*Rec. 01/07/2004, Rev. 04/07/2005, Ac. 30/07/2005*)