

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**FORMULAÇÃO DE FRITAS CERÂMICAS UTILIZANDO
DELINEAMENTO DE MISTURAS**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**

LUCIANA MACCARINI SCHABBACH

FLORIANÓPOLIS, MARÇO DE 1999

**FORMULAÇÃO DE FRITAS CERÂMICAS UTILIZANDO
DELINEAMENTO DE MISTURAS**

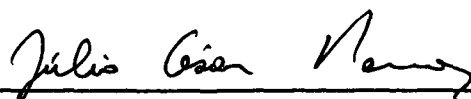
LUCIANA MACCARINI SCHABBACH

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO
DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

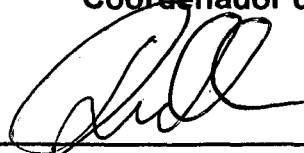


Prof. Dachamir Hotza, Dr.-Ing.
Orientador

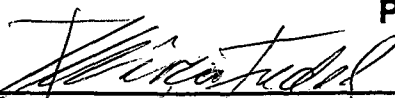


Prof. Júlio César Passos, Dr.
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Humberto Gracher Riella, Dr.-Ing.
Presidente



Prof. Márcio Celso Fredel, Dr.-Ing.



Prof. Daniel Enrique Garcia, Dr. Eng.

Dedico esta dissertação a meus pais Elio e Maria, que me deram a vida e a liberdade de escolher o meu caminho.

Gostaria de expressar o meu agradecimento:

- à empresa Ferro Enamel, unidade de Criciúma, em especial ao seu Gerente de Pesquisa, Ricardo Erlermann, que viabilizou a execução da parte experimental deste trabalho através de seu apoio pessoal e da disponibilização de seus funcionários e suas instalações.
- ao Centro de Tecnologia em Cerâmica – CTC, em Criciúma, em particular ao seu Diretor Técnico, Humberto G. Riella, pela possibilidade de utilização de suas instalações e equipamentos, e a Robinson D. Cruz e Fabiano Raupp pela ajuda no decorrer deste trabalho.
- aos colegas, professores e funcionários do Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.
- ao Prof. Dachamir Hotza, pela sua orientação.
- ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO	3
3	VIDRADOS, FRITAS E ESMALTES	4
3.1	Vidros e Vidrados	4
3.1.1	Propriedades dos Vidrados	7
3.1.2	Matérias-Primas	14
3.2	Fritas e Esmaltes	20
3.2.1	Fritagem	20
3.2.2	Preparação e Aplicação de Esmaltes	22
3.2.3	Secagem, Queima e Resfriamento de Esmaltes	24
3.2.4	Tipos de Esmalte	25
4	EXPERIMENTOS COM MISTURAS	28
4.1	Planejamento em Rede Simplex	31
4.2	Misturas de Dois Componentes	34
4.3	Misturas de Três Componentes	37
4.4	Misturas com mais de Três Componentes	41
4.5	Avaliação dos Modelos	42
4.6	Pseudocomponentes	43
4.6.1	Introdução de L-Pseudocomponentes e U-Pseudocomponentes	43
4.6.2	Restrição nos Limites Superiores e Inferiores	47
4.6.3	Detecção de Inconsistência dos Limites	49
4.6.4	Transformação para Limites Consistentes	51
4.6.5	Escolha do Conjunto de Pseudocomponentes	52
5	MATERIAL E MÉTODOS	55
5.1	Fritas de Borossilicato de Chumbo	55
5.1.1	Planejamento Experimental das Formulações	55
5.1.2	Obtenção das Fritas e Medição das Propriedades	57
5.2	Fritas Transparentes sem Chumbo	59
5.2.1	Planejamento Experimental das Formulações	59
5.2.2	Obtenção das Fritas e Medição das Propriedades	70

6	<i>Resultados e discussão</i>	72
6.1	Fritas de Borossilicato de Chumbo	72
6.1.1	Brilho	72
6.1.2	Coefficiente de Expansão Térmica e Ponto de Amolecimento	75
6.1.3	Dureza Mohs	78
6.1.4	Interseção das Propriedades	79
6.2	Fritas Transparentes Sem Chumbo	80
6.2.1	Formulações com 15% de B_2O_3	81
6.2.2	Formulações com 17% de B_2O_3	87
6.2.3	Formulações com 19% de B_2O_3	92
6.2.4	Interseção das Propriedades	97
7	<i>CONCLUSÕES</i>	100
8	<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	101

Resumo

Esse trabalho teve como objetivo utilizar uma metodologia de planejamento experimental para a formulação de fritas cerâmicas. Tradicionalmente, são usados métodos empíricos que demandam muito tempo de experimentação. A metodologia proposta nessa pesquisa foi a do delineamento de misturas. Essa metodologia permite verificar o efeito das proporções dos componentes em uma mistura sobre propriedades físico-químicas do sistema considerado e fazer previsões de valores que essas propriedades assumem em uma determinada composição.

Foram objeto do estudo fritas transparentes com e sem chumbo. Para esses dois sistemas foram construídos diagramas ternários e as propriedades de interesse (coeficiente de expansão térmica, ponto de amolecimento, brilho e dureza) foram medidas em cada ponto do delineamento. Esses pontos, uniformemente espaçados, determinam uma região de formulação no interior dos diagramas. Cada ponto correspondeu a uma mistura de diferentes proporções.

Polinômios simplificados – que definem uma superfície de resposta – foram usados para relacionar a variável resposta – propriedade físico-química – às diversas composições utilizadas. Para a obtenção dos polinômios, foram usados modelos lineares e quadráticos para as fritas com chumbo e modelos lineares, quadráticos e cúbicos para as fritas sem chumbo. A avaliação dos modelos foi feita comparando-se os resultados experimentais com os valores das propriedades previstos por cada modelo, em formulações aleatórias que não foram utilizadas na modelagem.

Para as propriedades coeficiente de expansão térmica, ponto de amolecimento e brilho do sistema borossilicato de chumbo, o modelo quadrático mostrou-se mais adequado, pois apresentou um menor resíduo. Já para as fritas sem chumbo, tanto modelos lineares, como quadráticos e cúbicos foram utilizados para prever os valores das propriedades estudadas. Esses polinômios possibilitaram a construção de diagramas de curvas de nível para cada propriedade nos dois sistemas estudados. A previsão quantitativa das propriedades de qualquer formulação dentro das regiões estudadas pôde ser feita realizando-se somente algumas medidas das propriedades. Portanto, o uso dessa metodologia pode agilizar o processo de formulação de fritas cerâmicas.

Para os dois sistemas foram, ainda, especificadas nos diagramas de curvas de nível, áreas de interesse para cada propriedade avaliada. A interseção dessas áreas forneceu uma região de formulação que definiu as proporções que podem ser utilizadas para se obter fritas com todas as propriedades requeridas. Essa região foi, posteriormente, otimizada em função da combinação que proporcionou o menor custo de produção.

Abstract

The objective of this work was to use a methodology for the formulation of ceramic frits. Traditionally empiric methods are used, which demand a long time of experimentation. The proposed methodology in this research was the design of mixtures. This methodology allows to verify the effect of the proportions of the components in a mixture on the physical-chemical properties of the considered system and, to do predictions of values that those properties assume in a certain composition.

Transparent frits with lead and without lead were used. For these two systems ternary diagrams were built and the properties of interest (thermal expansion coefficient, softening point, brightness and hardness) were measured in each point of the design, which determine a formulation area (simplex) in those diagrams. Each point corresponds to a mixture (formulation) of different proportions.

Simplified polynomials were used to relate a variable y (physical-chemical property) to the compositions used. For obtaining the polynomials, linear and quadratic models were analyzed for the frits with lead and lineal, quadratic and cubic models for the frits without lead. The evaluation of the models was made comparing the experimental results with the values of the properties predicted by each model, in aleatory formulations that were not used in the modeling.

For the properties coefficient of thermal expansion, softening point and brightness of the lead system, the quadratic model was more appropriate, because it presented a smaller residue. For the frits without lead, the linear, quadratic or cubic models were used to predict the values of the studied properties. Those polynomials facilitated the construction of diagrams of level curves for each property in the two studied systems. The quantitative prediction of the properties of any formulation inside of the studied areas could be done through the polynomials accomplishing only some measurement of the properties. Therefore, the use of that methodology can facilitate the process of formulation of fired ceramic.

For the two systems, areas of interest for each appraised property in the diagrams of level curves were determined. The intersection of those areas supplied a formulation area that defined the proportions that can be used to obtain all the requested properties. That area was still optimized in function of the combination that provided the smaller production cost.

1 INTRODUÇÃO

A utilização de revestimentos cerâmicos no setor de construção civil vem crescendo continuamente, não só pela sua característica funcional, mas pelo lançamento no mercado de produtos mais resistentes e esteticamente inovadores. Por isso, há a necessidade de que as empresas do setor cerâmico acompanhem esse crescimento, ou seja, concentrem cada vez mais esforços no sentido de desenvolver novos produtos com alta qualidade e com preços competitivos. Neste contexto estão incluídos os coloríficos, que são as empresas produtoras de fritas – constituintes vítreos do esmalte aplicado sobre revestimentos cerâmicos – uma vez que estas são uma das matérias-primas utilizadas mais caras.

A formulação ou desenvolvimento de uma fritas na indústria é basicamente iniciada em escala laboratorial. Ao contrário dos vidros, que em geral são formulados com um número pequeno de componentes, as fritas cerâmicas são comumente constituídas por um número muito grande destes. E como os sistemas são relativamente complexos, a previsão das propriedades físico-químicas torna-se difícil em função do número de componentes. Assim, uma investigação experimental é primordial.

Uma fritas pode ser definida como uma mistura de vários óxidos, cada um com uma função específica. Para desenvolvê-la, parte-se de uma fórmula em percentual em óxidos. Em seguida, selecionam-se as matérias-primas e suas respectivas quantidades em massa. Pequenas variações nos teores desses óxidos constituintes poderão ser feitas para determinar a formulação que fornecerá melhores propriedades. Essa técnica é empírica e requer muito tempo de experimentação até que se chegue a uma formulação com as propriedades exigidas e custo minimizado. O fato de não haver um planejamento experimental prévio pode ainda levar à realização de experimentos incapazes de fornecer qualquer conclusão. Isso pode ser evitado se o pesquisador recorrer à estatística para planejar detalhadamente a realização dos experimentos. Além de minimizar custos operacionais, tal precaução deve levar a resultados que conterão informações relevantes para a solução do problema. Se o experimento tiver sido planejado corretamente, as informações desejadas poderão ser extraídas facilmente dos resultados obtidos.

Os planejamentos experimentais para estudo de misturas têm encontrado larga aplicação na ciência, na engenharia e particularmente na indústria. Muitos materiais são formados pela mistura de vários componentes ou ingredientes e suas características, como a qualidade do pro-

duto manufaturado, dependem das proporções relativas dos componentes na mistura. O aço inoxidável é um exemplo: é a mistura dos componentes ferro, carbono, níquel e cromo, e a sua resistência ou qualidade depende das proporções de cada um dos componentes na liga.

A partir de um delineamento de experimentos com mistura, a quantidade da mistura é mantida constante e a resposta – ou propriedade – muda somente quando são feitas mudanças nas proporções dos componentes que fazem parte dessa mistura. Portanto, a finalidade principal de se utilizar essa metodologia é verificar como as respostas ou propriedades de interesse são afetadas pela variação das proporções dos componentes da mistura. Nesse caso as proporções dos componentes não são independentes, pois a soma de todas elas sempre tem que totalizar 100%.

Com essa metodologia, a determinação de regiões ideais para formulação de uma frita pode ser feita em diagramas ternários composição-propriedade. Variando-se cuidadosamente o percentual dos óxidos constituintes da mistura, pode-se extrair – de forma racional e econômica – o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos. Assim, agiliza-se o processo de formulação de fritas que é empírico e demorado.

Com os resultados obtidos no delineamento de misturas, pode-se utilizar polinômios simplificados, que definem uma superfície de resposta, para relacionar a propriedade de interesse às diversas proporções utilizadas. Isso possibilita a previsão quantitativa das propriedades de qualquer formulação no sistema estudado, fazendo somente alguns experimentos.

A metodologia de superfícies de resposta, baseada na modelagem por mínimos quadrados, é conveniente para otimizar o sistema, isto é, maximizar ou minimizar algum tipo de resposta. Ao mesmo tempo, esse método pode satisfazer determinados critérios, por exemplo, maximizar uma certa propriedade ao menor custo possível sem fugir das especificações.

É importante salientar que o uso da estatística no desenvolvimento de um produto não significa menosprezar o conhecimento que o especialista já possui sobre o sistema em estudo, ele é insubstituível. As metodologias estatísticas embora valiosas são apenas um complemento a esse conhecimento. O ideal é que as duas coisas – conhecimento básico do problema e estatística – andem juntas.

2 OBJETIVO

Esse trabalho tem, portanto, como objetivo principal o uso da metodologia de delineamento de misturas – baseada em princípios estatísticos – juntamente com a representação em superfícies de resposta, na formulação e otimização de propriedades de fritas cerâmicas transparentes, no intuito de otimizar o processo de formulação e fabricação destes produtos.

3 VIDRADOS, FRITAS E ESMALTES

3.1 Vidros e Vidrados

Os vidros são líquidos que foram resfriados abaixo do seu ponto de fusão sem sofrer cristalização. Uma propriedade que os vidros têm em comum é que durante seu processo de manufatura os mesmos devem ser resfriados com rapidez suficiente para prevenir sua cristalização, de tal forma que a estrutura amorfa do estado líquido seja retida. Nos vidrados cerâmicos, grandes unidades de sílica, na forma de tetraedros, estão ligadas por ligações covalentes, tendo uma mobilidade muito lenta, o que permite o congelamento direto ao estado sólido, sem necessariamente passar pelo ponto de fusão ou pela fase de cristalização.

Os vidros, portanto, são materiais amorfos, metaestáveis e, com um tempo relativamente longo para o resfriamento, os mesmos apresentarão cristalização. Este fenômeno é conhecido como devitrificação e é caracterizado pelo desenvolvimento de uma fase cristalina. Então para compreender o estado vítreo deve-se considerar os vidros como sólidos que retiveram as características geométricas a nível molecular do líquido do qual tiveram origem, mas cuja estrutura ficou congelada devido à perda de mobilidade atômica de seus constituintes.

Quando um líquido é super-resfriado abaixo de sua temperatura de fusão T_f , como é mostrado na **Figura 1**, ele contrai rápida e continuamente, em virtude dos rearranjos atômicos, visando um empacotamento atômico mais eficiente. Abaixo da transição para vidro, ou temperatura de transformação T_t , não ocorrem mais rearranjos e a retração remanescente é causada somente pela redução das vibrações térmicas. [Van Vlack, 1975:74]

A formação de vidros é possibilitada por uma série de óxidos inorgânicos, dos quais os mais importantes são a sílica e o óxido bórico, embora os óxidos de outros elementos como fósforo, antimônio e germânio também possam existir no estado vítreo.

Um vidrado pode ser considerado um vidro no qual as propriedades são selecionadas para torná-lo compatível com um corpo cerâmico sobre o qual ele será aplicado [Maynard, 1980:1]. Uma cerâmica, por sua vez, pode ser definida como um material inorgânico não metálico, formado por um processo a alta temperatura.

Os objetos cerâmicos têm se tornado há centenas de anos indispensáveis na vida diária. Embora em muitos casos sejam adequados para alguns artigos, suas propriedades químicas e

físicas produzem muitas vezes uma superfície final inadequada. Isso pode ocorrer por várias razões como: alta solubilidade, alta porosidade, resistência mecânica insuficiente ou aparência estética inadequada. Para ampliar a utilidade desses objetos é necessário cobrir a superfície com uma fina camada de material vítreo.

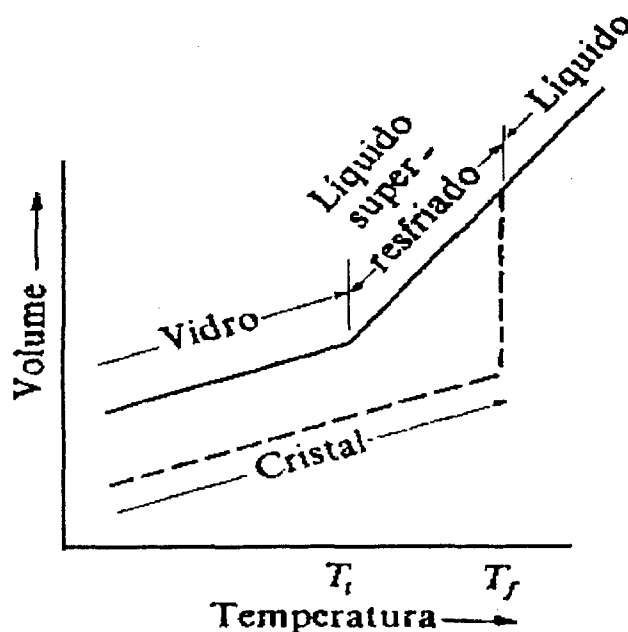


Figura 1 Variação de volume nos vidros. [Van Vlak,1975:74]

Assim como os vidros, os vidrados podem ser considerados líquidos congelados e como os líquidos eles não possuem qualquer estrutura cristalina. Assim, técnicas de raios-x não podem ser usadas para obtenção de informações estruturais. Os vidrados não podem ser representados numa fórmula molecular específica, pois no resfriamento do estado líquido para o sólido os átomos de cada elemento não tomam uma orientação fixa e preferida em relação aos outros elementos presentes.

Os vidrados, como os vidros, são considerados compostos de redes tridimensionais aleatórias, onde a unidade básica é obtida a partir de um óxido formador de vidro. Os interstícios da rede podem ser ocupados por uma extensa variedade de elementos os quais modificam as propriedades físicas do vidrado. [Maynard,1980:2]

Os vidrados cerâmicos são normalmente combinações complexas de silicatos e compostos boratos e devem satisfazer um certo número das seguintes condições: [Maynard,1980:1]

- baixa solubilidade em água e nos ácidos normais;
- resistência a riscos e solicitações mecânicas;
- compatibilidade com o corpo cerâmico sobre o qual será aplicado para evitar falhas como gretamento e lascamento;
- adequação à produção de efeitos decorativos desejados;
- fusibilidade dentro do intervalo de temperatura requerido.

A primeira teoria que explicou as propriedades observadas nos vidros foi publicada por Zachariasen em 1932 [Maynard,1980: 2]. Sua hipótese é referida geralmente como a “teoria da rede aleatória”. Ele propôs que em vidros de sílica e outros vidros há uma rede aleatória tridimensional contínua exibindo uma ordem limitada. No caso mais simples de um vidro de sílica, considera-se que os átomos de sílica estão no centro dos arranjos tetraédricos de quatro átomos de oxigênio, cada tetraedro sendo livremente atacado através de seus átomos de oxigênio por unidades adjacentes similares. Quando íons alcalinos, como sódio, estão também no vidro, a rede é enfraquecida pelos íons alcalinos que penetram nos vazios da rede e quebram algumas das ligações de ponte de oxigênio (**Figura 2**). Esta é a razão pela qual a adição de soda a vidros de sílica reduz a dureza e a temperatura de amolecimento do vidro. [Maynard,1980: 2]

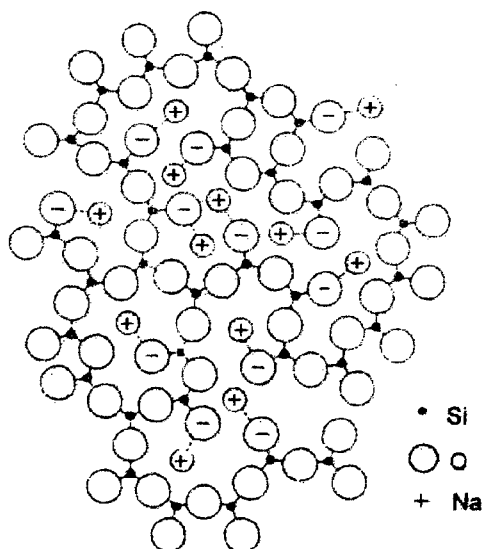


Figura 2 Representação esquemática da estrutura fragmentada de Si-O-Na. [Navarro, 1984]

A sílica cristalina e os silicatos mostram um arranjo simétrico de tetraedros que são repetidos em intervalos regulares. Formas cristalinas têm um ponto de fusão definido, enquanto

que vidros de sílica amolecem num intervalo de temperatura, possivelmente devido à variação da quantidade de energia requerida para separar as partes diferentes da rede que não são estruturalmente equivalentes.

Zachariasen [Maynard,1980: 2] sugeriu que o óxido bórico fundido consiste de uma rede tridimensional na qual cada átomo de boro é ligado com três átomos de oxigênio. Neste caso, a adição de um álcali primeiro muda o número de coordenação do átomo de boro de três para quatro, observando-se uma fortificação da estrutura vítrea. Contudo, com adições crescentes de álcalis, como no caso da sílica, algumas das pontes de oxigênio quebram-se e a estrutura é enfraquecida.

Desde a publicação da teoria de Zachariasen outros trabalhos têm sido desenvolvidos no sentido de entender teoricamente a estrutura dos vidros e vidrados [Maynard,1980: 2]. Embora esses trabalhos auxiliem na previsão das propriedades de um vidro produzido a partir de uma dada formulação, as teorias são complexas e dificultam sua aplicação na prática na fabricação de vidrados.

3.1.1 Propriedades dos Vidrados

3.1.1.1 Fusibilidade

A fusibilidade dos vidrados deve ser tal que se forme o máximo de vidro líquido à temperatura na qual a peça será queimada. O conhecimento do ponto de fusão de um sistema não só é útil para desenvolver vidrados que formam fase líquida a baixas temperaturas, como também ajuda no desenvolvimento de vidrados que não se modificam nas temperaturas em que o produto será usado.

São vários os modificadores da fusibilidade de um vidro, mas entre eles destacam-se o óxido bórico, óxido de chumbo e alumina:

- Óxido Bórico: em ausência de álcalis, a adição de óxido bórico a um vidro de sílica aumenta o coeficiente de expansão e abaixa a temperatura de fusão devido à substituição da rede tetraédrica da sílica pela rede triangular de óxido bórico. Por outro lado, na presença de álcalis o boro entra em coordenação tetraédrica e reduz o coeficiente de expansão, mas não modifica a estrutura desejada, sendo, portanto, um excelente fundente.

- Óxido de Chumbo: a introdução de óxido de chumbo, bem como de alcalinos e alcalino-terrosos abaixa o ponto de fusão. O efeito do PbO nos vidrados o torna um fundente tradicional. Pode-se adicionar chumbo à sílica em quantidades muito maiores do que se espera tratando-se de um metal bivalente, sem causar devitrificação. No entanto, devido a suas propriedades tóxicas, é desejável reduzir ao mínimo sua utilização.
- Alumina: a substituição de SiO₂ por alumina em alta concentração aumenta o ponto de fusão.

3.1.1.2 Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade importante dos vidrados, pois determina a qualidade da superfície da peça cerâmica e a ocorrência ou ausência de vários defeitos. Assim que uma pequena quantidade de fase líquida é formada, a viscosidade exerce forte influência em todos os processos subsequentes a altas ou baixas temperaturas. É ela que controla o êxito de diversos processos realizados a temperaturas diferentes e determina a extensão em que o esmalte pode fluir sobre a peça para formar uma capa uniforme sem que haja escorrimento ao longo das superfícies inclinadas ou verticais.

Durante a formação do vidro a partir de seus componentes, a viscosidade determina também a facilidade de escapamento de bolhas de gás, desprendidas durante as reações de queima. Assim, o intervalo de queima de um vidro está relacionado com a magnitude de variação da viscosidade com a temperatura. É essa variação que influencia diretamente a trabalhabilidade, elaboração e redução de tensões nos vidrados. [Stefanov, 1988]

A viscosidade de silicatos fundidos é função da composição. No entanto, não é possível fazer uma previsão qualitativa para uma composição complicada. Mas alguma regularidade geral existe: a sílica, o óxido de zircônio (ZrO₂) e outros componentes com efeito fortificante na rede tendem a aumentar a viscosidade. Qualquer aditivo com efeito enfraquecedor na estrutura vítrea, como os óxidos alcalinos e elementos de transição, são adequados para reduzir a viscosidade. O efeito dos óxidos intermediários depende de suas funções como formadores ou modificadores. A função do óxido bórico depende de sua concentração e de seu número de coordenação. O tamanho dos íons e em particular a extensão de sua polaridade também têm uma importante função.

3.1.1.3 Opacidade e Brilho

A aparência dos vidrados depende da reflexão, transmissão e modificações das propriedades da luz incidente em sua superfície. As características ópticas mais importantes são aquelas relacionadas ao percentual de reflexão, que determina o brilho, ao percentual de luz transmitida que determina a cor, profundidade, saturação, e à fração de luz transmitida difusamente que determina a opacidade.

O poder de opacificação depende do espalhamento da luz pelas partículas ou núcleos e está diretamente relacionado ao tamanho, forma, concentração e índice de refração de um agente opacificante. Para a maioria dos vidrados cerâmicos de silicatos e borossilicatos, o índice de refração está entre 1,48 e 1,65. Assim, os agentes opacificantes devem ter um índice de refração relativamente superior a este valor.

Os opacificantes devem ter alta inércia química e insolubilidade na matriz vítrea a baixas temperaturas, precipitar no intervalo de resfriamento do vidro e apresentar uma alta solubilidade na temperatura de fusão. Os agentes opacificantes mais comuns no sistema vítreo são óxido de zircônio, dióxido de titânio e os óxido de cálcio e de zinco, a altas concentrações.

O brilho, propriedade de uma superfície refletir diretamente a luz, depende basicamente da rugosidade superficial e absorbância. Quanto maior for o brilho, mais fácil a identificação de defeitos superficiais, e quanto menor for este, os defeitos podem ficar mascarados e não serem identificados.

O grau de brilho das superfícies pode ser medido através do comportamento de reflexão da luz em superfícies com instrumentos chamados brilhômetros, segundo normas internacionais. O valor numérico fornecido corresponde à reflexão da superfície quando é incidido sobre a mesma uma luz com um ângulo de incidência determinado. Para alcançar bons resultados de medida a superfície deve ser plana, livre de estruturas, e uniforme para medidas comparáveis.

3.1.1.4 Dureza

A dureza está relacionada à resistência mecânica de um material. Ela pode ser definida como a resistência de um corpo ao ser penetrado por outro [Navarro, 1984]. Um dos primeiros critérios para avaliar a dureza de um material foi através da utilização da escala Mohs, que é

uma escala de valores crescente de resistência ao risco de dez minerais. A dureza de um material é classificada de acordo com um número abaixo do número do mineral da escala que riscou sua superfície. Esta escala não é, no entanto, suficientemente sensível para avaliar pequenas diferenças entre diferentes vidrados que geralmente ocupam a posição compreendida entre a apatita (dureza 5) e o quartzo (dureza 7). Mas, pode ser usada para fornecer uma indicação aproximada sobre a dureza de vidrados.

A dureza num vidro é tanto maior quanto maior a coesão reticular, ou seja, ao se adicionar óxidos modificadores e criar uma descontinuidade na matriz vítrea, o valor da dureza diminui [Doneda,1993]. E, ao contrário, o aumento do conteúdo de sílica, assim como de alumina, óxido de zinco e magnésio aumentam a resistência ao risco.

3.1.1.5 Ponto de Amolecimento

O ponto de amolecimento (T_w), **Figura 3**, é a temperatura na qual o vidro perde sua rigidez mecânica. É de grande importância, pois se uma frita com temperatura de amolecimento baixa é usada num ciclo de queima a alta temperatura certamente o vidro ferve, provocando defeitos superficiais, além da volatilização de alguns componentes. Ao contrário, quando a temperatura de amolecimento for alta, o vidro não funde e não consegue fluir adequadamente sobre a peça. Esta propriedade é importante para vidrados utilizados em produtos de monoqueima, nos quais o ponto de amolecimento deve ser o mais alto possível para permitir a liberação dos gases provenientes da queima do substrato antes do vidro fundir. O ponto de amolecimento pode ser medido juntamente com o coeficiente de expansão térmica utilizando um dilatômetro.

3.1.1.6 Coeficiente de Expansão Térmica

O coeficiente de expansão térmica linear (α) de um vidro é determinado experimentalmente usando-se um dilatômetro na faixa de temperatura de 20 a 400°C, sendo seus valores freqüentemente situados entre 30 e 70·10⁻⁷ K⁻¹. [Stefanov, 1988]

O coeficiente de expansão térmica geralmente é calculado através de uma curva obtida da variação do comprimento do corpo em função da temperatura, com desvios somente atribuí-

dos à presença de fases cristalinas, isto é, modificações da sílica no vidro. A temperaturas próximas da T_g , a inclinação da curva aumenta bruscamente, produzindo um máximo e, então, cai devido à deformação da amostra. A curva dilatométrica resultante indica a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de amolecimento (T_w), **Figura 3**.

A relação dependente entre o α e a composição do vidro é complicada e depende da força das ligações. Pode-se dizer que quanto mais fortes as ligações e quanto menos fundentes no vidro, menor será o coeficiente de expansão térmica.

O coeficiente de expansão térmica do vidro determina se este e o corpo serão compatíveis, isto é, se permanecerão unidos sem que surjam defeitos. Os defeitos dos vidros geralmente se manifestam na forma de trincas ou gretas. [Maynard,1980:22]

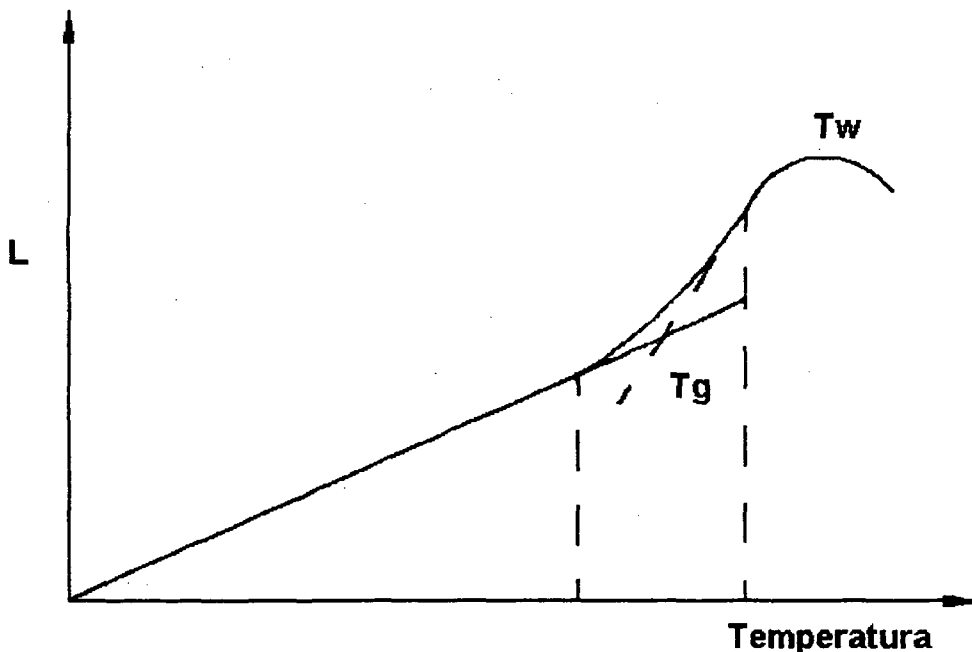


Figura 3 Curva dilatométrica típica de um vidro. [Adaptado de Navarro, 1984]

3.1.1.7 Acoplamento de Vidrados

A maior exigência de um vidro é que ele permaneça unido com o corpo sobre o qual ele é aplicado sob todas as condições de uso. Os vidros são mais fortemente submetidos à tensões compressivas em comparação a forças de tração. Assim, se suas tensões compressivas são maiores do que suas tensões de tração, o esmalte permanecerá levemente sob compressão quan-

do resfriado. Isso pode ser alcançado desde que o coeficiente de expansão térmica do vidro seja menor do que o do corpo. [Maynard,1980:22]

O grau exato de compressão necessário não pode ser estimado com certeza. Contudo, um corpo tendo um coeficiente de expansão térmica linear de $78 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ poderá ser coberto por um vidro com um α (no mesmo intervalo de temperatura) de $64 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. [Maynard,1980:23]

A ocorrência de trincamento depende não só de diferenças na expansão térmica, mas também da elasticidade do vidro e do corpo, da natureza e da umidade no corpo. Corpos porosos têm mais tendência de lascas por expansão por umidade em uso, embora o efeito seja menor para corpos vítreos.

A **Figura 4** mostra o esmalte líquido em contato com o corpo na temperatura de queima (a) e trincas como resultado da compressão do esmalte (b). A condição desejada é representada em (c), onde a compressão do esmalte é razoavelmente menor do que a do corpo. Já (d) acontece quando a compressão do corpo é muito maior, resultando em lascamento.

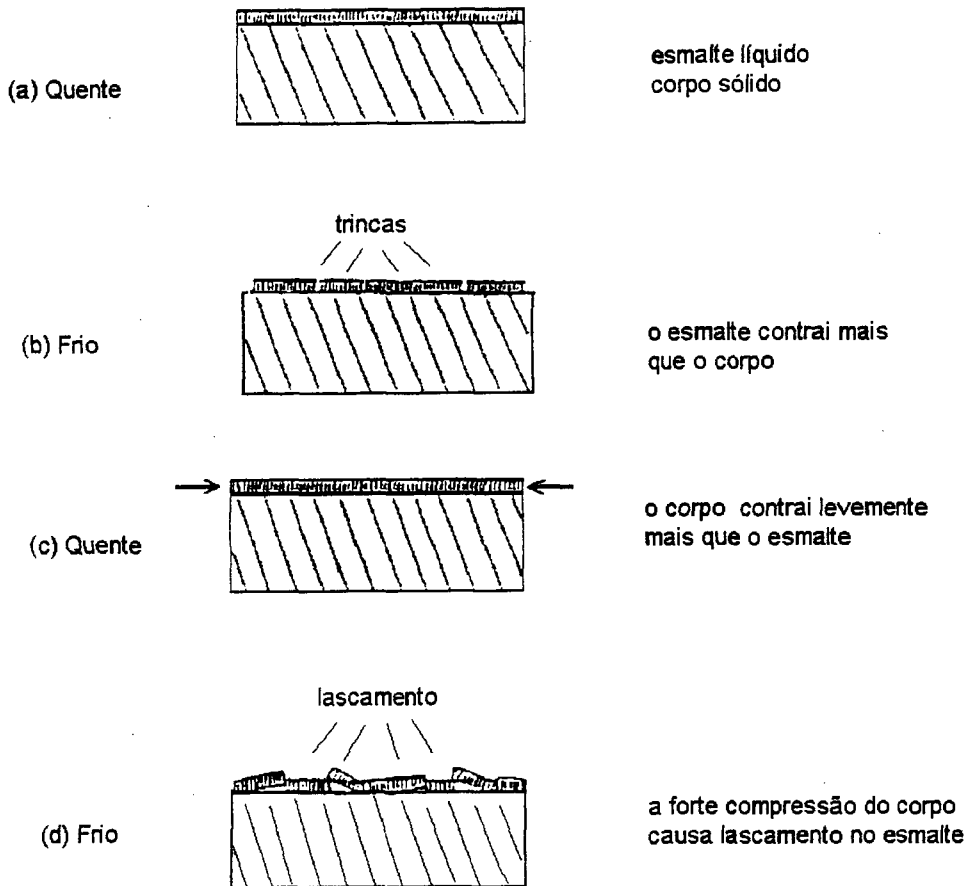


Figura 4 Diferentes comportamentos do esmalte com relação à magnitude de sua compressão. [Maynard, 1980: 23]

Problemas podem ocorrer quando o corpo é muito fino. Por exemplo, azulejos em que uma camada muito grossa de esmalte é aplicada em azulejo pode causar a curvatura do corpo como mostrado na **Figura 5**.

Quando um esmalte com uma dilatação desejada for escolhido para ser aplicado sobre um corpo específico é, ainda, importante queimá-lo nas condições adequadas, pois o processo de queima pode afetar consideravelmente o acoplamento final. Se a operação de queima do esmalte é excessivamente longa, parte dos óxidos mais voláteis podem ser perdidos, produzindo um vidro com as características finais diferentes das que foram medidas em condições ideais. Um resfriamento muito rápido pode, também, afetar o acoplamento, pois impede que o vidro se ajuste ao tamanho do corpo no resfriamento, por estar ainda muito viscoso.

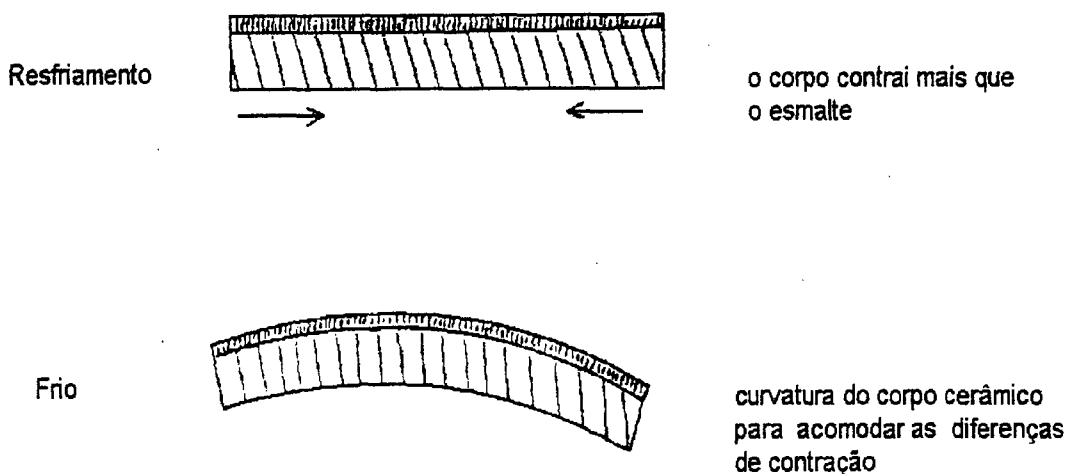


Figura 5 Curvatura do corpo cerâmico provocada pela aplicação de uma camada muito grossa de esmalte. [Maynard, 1980: 24]

3.1.2 Matérias-Primas

Um grande número de matérias-primas é usado para preparação de vidrados cerâmicos. Dada uma formulação particular é possível obter os óxidos desejados a partir de várias matérias-primas diferentes. Na prática, existem fatores limitantes como o custo e disponibilidade, bem como características físicas e químicas dos componentes.

As matérias-primas são produtos químicos refinados ou minerais, e freqüentemente contêm mais de um dos óxidos requeridos no sistema vítreo. Os minerais tendem a ser mais variáveis e podem também conter impurezas. Isso deve ser levado em consideração ao introduzi-los na composição do vidrado. Mudanças nas matérias-primas devem ser acompanhadas pelo ensaio de fusão para facilitar um fino ajuste dos componentes.

As matérias-primas freqüentemente são fundidas e resfriadas, transformando-se em fritas antes de serem usadas diretamente na barbotina de esmalte. No caso de componentes solúveis em água a fritagem é necessária. Materiais insolúveis podem ser usados juntos na fritagem ou como componentes dos esmaltes.

No caso da formulação de fritas, como os sistemas de composição são relativamente complexos, a previsão das propriedades físico-químicas torna-se difícil em função do maior número de componentes. Para a formulação de uma frita parte-se de uma fórmula em percentual óxido, seleciona-se as matérias-primas e calcula-se suas respectivas quantidades em massa.

A formulação de uma frita deve levar em consideração a ação de determinados componentes no resultado final de suas propriedades físico-químicas. Os principais constituintes das fritas, de acordo com seu mecanismo de ação, são:

- Vitrificantes: SiO_2 , B_2O_3
- Fundentes: Na_2O , K_2O , PbO , 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

Os óxidos podem, ainda, se classificar em óxidos formadores e modificadores de rede. Óxidos formadores são óxidos de elementos como Si, B, P, As, G, caracterizados principalmente pela habilidade de um cátion do elemento se ligar com quatro, ou no caso do boro três, átomos de oxigênio. Independentemente de sua coordenação tetragonal ou trigonal no vidro, os elementos formadores de rede formam ligações muito fortes com o oxigênio. Os óxidos dos elementos formadores de vidro são todos capazes de existir no estado vítreo mesmo independentes e em combinação com outros óxidos.

Os vidrados podem conter outros elementos para modificar as propriedades da estrutura vítrea, como temperatura de amolecimento e dureza. Em vidrados convencionais eles são geralmente Na, K, Ca, Pb, Mg, Ba, Al, Zn e metais de transição como Co, Ni, Cu, Cr que são principalmente adicionados pelo seu efeito corante. Os elementos modificadores de rede são normalmente de raio iônico consideravelmente maior do que os formadores de rede, e esta é a principal razão do seu efeito modificador sobre as propriedades dos vidros. [Maynard,1980:3]

3.1.2.1 *Sílica (SiO_2)*

A sílica é o principal constituinte de qualquer tipo de vidro. Ela aparece em várias modificações polimorfas: quartzo, tridimita e cristobalita. Os tipos cristalinos tridimita e cristobalita

não têm significado prático como matérias-primas para vidrados, mas são importantes a altas temperaturas como produtos de transformação da sílica. As formas cristalinas de sílica são quimicamente idênticas e todas as diferenças físicas desaparecem quando a rede cristalina é destruída pela fusão. A forma estável de sílica à temperatura ambiente é quartzo- β que tem um baixo nível de atividade química. Essa atividade química do quartzo aumenta com o aumento da temperatura. [Stefanov,1988]

A sílica é introduzida sob forma de feldspato, caulim e principalmente quartzo que é mais barato. Ela é o elemento principal da composição vítrea, devido à propriedade de vitrificarse sob a ação dos fundentes dentro de um largo intervalo de temperatura. Os revestimentos cerâmicos ricos em sílica são dotados de grande resistência aos agentes químicos e elevada dureza. Quanto maior o conteúdo de sílica em um vidro mais alta será sua temperatura de queima. A sílica, ainda, diminui o coeficiente de expansão térmica do vidro.

3.1.2.2 Óxido Bórico (B_2O_3)

O óxido bórico é um sólido transparente, altamente higroscópico que não existe na natureza. Ele é um elemento importante por formar vidro e ao mesmo tempo atuar como fundente. Sozinho não pode ser utilizado, por ser fortemente solúvel. O óxido bórico é capaz de dissolver óxidos metálicos e formar eutéticos que fundem a baixas temperaturas. Ele diminui a viscosidade do vidro e dá um melhor brilho. Ele também abaixa o ponto de amolecimento de vidros silicatos e reduz sua tensão superficial. [Stefanov,1988]

3.1.2.3 Óxido de Chumbo (PbO)

O óxido de chumbo é um constituinte tradicional dos vidrados de baixa temperatura de fusão. Ele reduz a viscosidade e diminui a tendência do vidro devitrificar. Vidrados contendo chumbo são caracterizados por uma baixa temperatura de fusão e alto brilho. Os compostos de chumbo são tóxicos e por isso devem ser fritados antecipadamente. O óxido de chumbo pronuncia a coloração dos esmaltes e ajuda a obter um baixo coeficiente de expansão térmica, facilitando, então, a aderência dos vidrados aos corpos nos quais serão aplicados. Ele é facilmente reduzido, razão pela qual vidrados com chumbo requerem uma atmosfera de queima oxidante.

Introduz-se óxido de chumbo às fritas através dos litargírio (PbO), minio (Pb₃O₄) e outros. [Stefanov, 1988]

3.1.2.4 *Álcalis (Na₂O e K₂O)*

Os álcalis Na₂O e K₂O são óxidos fundentes poderosos, pois os íons Na⁺ e K⁺ alojam-se nos interstícios dos tetraedros de sílica enfraquecendo a estrutura reticular. Eles aumentam substancialmente o coeficiente de expansão térmica dos vidrados cerâmicos, o que faz com que seu uso seja limitado. [Stefanov, 1988]

O óxido de sódio é um dos principais componentes dos vidrados cerâmicos. Tem uma elevada atividade química e trabalha como um forte fundente. Ele reduz o ponto de amolecimento do vidro e aumenta seu brilho, mas também tem o efeito negativo de diminuir o módulo de elasticidade e aumentar o coeficiente de expansão térmica. Vidrados com um elevado conteúdo de sódio são caracterizados por um estreito intervalo de fusão, um alto coeficiente de expansão térmica, maior solubilidade em ácidos, dureza insuficiente e baixa resistência ao desgaste. Ele é introduzido nos vidrados através do carbonato de cálcio (Na₂CO₃) e do nitrato de sódio (Na₂NO₃). A decomposição envolvendo a liberação de oxigênio começa a 380 °C e finaliza a 800 °C. [Stefanov, 1988]

Os efeitos do óxido de potássio nas propriedades dos vidrados são análogos ao do óxido de sódio, com a exceção que é mais efetivo, pois o íon K⁺ possui maior dimensão que o íon Na⁺, formando ligações mais fortes. O óxido de potássio aumenta a viscosidade do vidro e o coeficiente de expansão térmica. Ele é introduzido como carbonato de potássio (K₂CO₃) e nitrato de potássio (KNO₃), mas devido ao alto custo dos compostos de potássio seu uso é limitado. [Stefanov, 1988]

3.1.2.5 *Alumina (Al₂O₃)*

A alumina é um óxido quase sempre presente nos vidrados. É introduzida na forma de alumina calcinada, feldspatos, caulim ou corindon. Ela aumenta a dureza, a viscosidade, a durabilidade e abaixa o coeficiente de expansão térmica. A alumina serve para acelerar a separação de fases e subsequente cristalização, ou seja, sua solubilidade nos vidrados é limitada. Há uma

concentração de alumina ótima para evitar opacificação. Se essa concentração é excedida cristais de anortita (dissilicato de alumínio e cálcio) e outras fases aparecem. Esta concentração ótima de alumina é afetada levemente pelas condições de queima e aumenta levemente quando a temperatura de queima aumenta. [Stefanov, 1988]

3.1.2.6 Óxido de Cálcio (CaO)

Introduzido sob a forma de carbonato de cálcio, calcário dolomítico e wolastonita. Quase sempre presente nos vidrados, o óxido de cálcio aumenta a dureza e a resistência química, enquanto reduz o coeficiente de expansão térmica. A altas temperaturas, pode substituir o óxido de chumbo. A baixas temperaturas, permanece ativo somente em pequenas quantidades, enquanto que para concentrações maiores aumenta a temperatura de fusão do vidrado. Com silicatos, o óxido de cálcio forma misturas eutéticas a baixas temperaturas e atua como um fundente. A temperaturas superiores a 1100 °C, atua como fundente e é caracterizado por uma estrutura muito estável na queima. [Stefanov, 1988]

3.1.2.7 Óxido de Magnésio (MgO)

Introduz-se através de calcário dolomítico, carbonato de magnésio e talco. O seu comportamento no vidro é muito similar ao óxido de cálcio. Diferencia-se deste somente porque confere um vidrado mais viscoso. O magnésio reduz o coeficiente de expansão térmica, e reduz a tensão superficial. [Stefanov, 1988]

3.1.2.8 Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco é um agente fundente efetivo em vidrados com média a alta temperatura de fusão, mas somente junto com outros fundentes. Adicionado em pequenas quantidades ele aumenta o brilho. Usado em quantidades maiores provoca a opacificação e cristalização dos vidrados. Ele aumenta o brilho, a resistência química, enquanto diminui o coeficiente de expan-

são térmica dos vidrados. Uma alta concentração de óxido de zinco com a presença de sílica no vidro pode causar cristalização e precipitação de silicato de zinco (wilenita). [Stefanov, 1988]

3.1.2.9 Óxido de Titânio (TiO_2)

Introduzido como dióxido de titânio, este óxido melhora a resistência química e geralmente é usado em pequenos percentuais nos vidrados destinados a louças, pois aumenta a resistência ao risco. Percentuais elevados deste óxido faz com que a superfície do vidro tenha um aspecto mate, tornando-se dura e rugosa. O óxido de titânio ainda aumenta a viscosidade do fundido, diminui a solubilidade de fritas alcalinas e confere um coeficiente de dilatação de médio a alto. [Stefanov, 1988]

3.1.2.10 Zircônia (ZrO_2)

Utiliza-se sob a forma de óxido de zircônio, silicato de zircônio, em vários tamanhos de partículas. É um ótimo opacificante e tem a vantagem de ser muito mais econômico, sendo seguramente o mais usado industrialmente. Um alto percentual deste óxido proporciona uma elevação da temperatura de queima do vidro. O silicato de zircônio é usado como opacificante (em percentuais de 10 a 15%) para todos os tipos de esmaltes queimados no intervalo de temperatura entre 940 a 1300 °C. A zircônia tem, ainda, a característica de estabilizar as cores e pode ser encontrada no comércio com diferentes tamanhos de partícula.

3.2 Fritas e Esmaltes

3.2.1 Fritagem

A fritagem é a produção de um vidro insolúvel pela fusão de algumas matérias-primas do esmalte. Ao produto final desse processo dá-se o nome de frita. O processo de fritagem é frequentemente usado para conferir insolubilidade às matérias-primas, inadequadas para formar uma suspensão aquosa requerida para carregar os componentes do esmalte.

Se materiais solúveis forem usados para preparar a barbotina de esmalte, estes são carregados para o interior do corpo cerâmico (biscoito) durante o estágio de aplicação. E, então, o esmalte será debilitado com relação a esses constituintes e problemas futuros ocorrem durante a secagem, quando os sais solúveis tendem a migrar de volta à superfície.

A fusão prévia de uma série de constituintes, também, remove gases como dióxido de carbono ou vapor d'água, que podem estar presentes numa forma combinada em muitas das matérias-primas. Se esses gases são liberados durante o estágio de queima do esmalte, as bolhas tenderão a produzir manchas e defeitos na superfície. O uso de uma frita, também, garante a homogeneidade dos componentes, o que ajuda na obtenção de uma distribuição homogênea do esmalte no produto.

A maioria das indústrias que fabricam fritas as fornecem para indústrias cerâmicas na forma de um vidro moído seco ou como uma barbotina após fazer a moagem e adição de outros componentes.

As operações unitárias envolvidas na produção de fritas são relativamente simples: mistura, fusão e resfriamento, **Figura 6**. As várias matérias-primas utilizadas na composição da frita são colocadas nos silos de estocagem, após ser feito o controle de qualidade. A dosagem normalmente é efetuada de forma automática e a mistura dos vários componentes é feita a seco. A massa assim preparada é introduzida no forno e levada à completa fusão em torno de 1500°C por aproximadamente uma hora. A massa fundida incandescente é despejada em um reservatório cheio de água para ser resfriado bruscamente. Esse procedimento fragmenta a frita produzindo partículas angulares adequadas para o processo de moagem subsequente.

Os tipos de fornos usados para a fusão de uma frita variam na forma e tamanho. Pequenas quantidades de uma frita particular geralmente são produzidas em fornos de batelada, já para

grandes quantidades de uma determinada formulação deve-se utilizar fornos contínuos similares aos usados na indústria do vidro. Esses fornos podem, ainda, ser fixos ou rotativos.

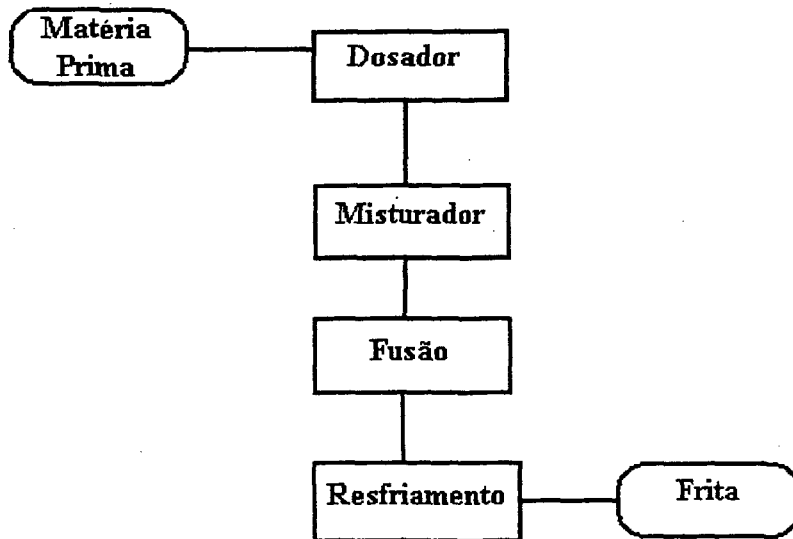


Figura 6 Esquema do processo de fabricação de fritas.

Para a produção em fornos de batelada a mistura das matérias-primas no peso desejado é levada ao forno pré-aquecido. O aquecimento nesses fornos é proporcionado por meio de queimadores que têm como combustível óleo, gás, além de ar enriquecido com oxigênio. No caso de fornos rotativos, a oscilação durante a fusão auxilia a reação e a homogeneização do fundido. A água combinada que é liberada de matérias-primas como o bórax ou o dióxido de carbono dos carbonatos presentes, causam turbulência no fundido e auxiliam a mistura. [Maynard,1980:12]

O tempo e a temperatura de queima serão dependentes do tipo de frita a ser produzido, mas a temperatura não deve ser tão alta ao ponto de perder grandes quantidades de certos óxidos voláteis. Ao contrário da fabricação de vidro, não é necessário eliminar todas as bolhas de gás da massa vítrea. O tempo de queima pode ser então reduzido ao ponto no qual o fundido tenha reagido a um grau aceitável. Quando o grau de homogeneização requerida for alcançado é feito o descarregamento do forno.

3.2.2 Preparação e Aplicação de Esmaltes

Um esmalte pode ser definido como uma mistura de várias matérias-primas, tendo como elementos principais as fritas, o caulim e a água. Estes ao serem moídos formam uma suspensão aquosa que é aplicada nas superfícies do suporte cerâmico, que formará o vidrado após a queima, o qual é responsável pelo aspecto vítreo das mesmas.

É comum utilizar, entre o suporte cerâmico e o esmalte, uma camada intermediária denominada engobe, normalmente constituído de feldspatos, elementos fundentes, quartzo e argilominerais [Parmelee, 1973]. O engobe tem a função de cobrir pequenos defeitos de cor ou textura da superfície do suporte, fornecendo um fundo mais homogêneo para aplicação do esmalte, além de promover uma melhor aderência do esmalte ao suporte. Também é utilizado como forma de ajustar o coeficiente de dilatação térmica do suporte ao esmalte.

Os esmaltes quase sempre são aplicados sobre a peça na forma de uma suspensão aquosa. O substrato absorve a água e a camada é seca ao ar antes da operação de queima. A suspensão de esmalte é feita pela mistura e moagem com água, em proporções determinadas dos materiais componentes, para ajustar a densidade e viscosidade e obter uma camada de espessura desejada.

As partículas de fritas devem ser primeiro moídas para fazer o esmalte. O equipamento utilizado para fazer isso é um moinho de bolas ou moinho excêntrico. Deve-se ter o cuidado de ajustar a velocidade de rotação, a carga de bolas e o conteúdo de frita e água para obter um produto consistente e com mínima contaminação.

A adição de outras matérias-primas na obtenção do esmalte, como argilas, corantes e opacificantes pode ser feita em qualquer estágio do ciclo de moagem dependendo de suas características físicas. O tamanho de partícula e sua distribuição no esmalte moído são de grande importância para a natureza da suspensão produzida, afetando a aplicação e a queima das peças esmaltadas.

Após a operação de moagem ou mistura, o esmalte deve ser peneirado para remover materiais não suficientemente moídos. Nesse ponto, o esmalte é normalmente estocado. Quando um material denso, como uma frita de chumbo, é moído e suspenso em água, tenderá a sedimentar mais rápido do que os outros sólidos. Em barbotinas vários dos constituintes têm densidades diferentes e suas velocidades de queda ou sedimentação variam. Se isso ocorrer o trabalho de mistura é perdido e terá que ser repetido antes do esmalte ser usado, porque a separação durante

o uso poderá provocar sérios problemas na aplicação. Para evitar essa sedimentação, a fase líquida da suspensão deve ser mais viscosa para resistir à queda das partículas do esmalte.

Muitos materiais coloidais são utilizados nas suspensões e eliminados na queima do esmalte. Certos sais solúveis ou eletrólitos que podem estar presentes em pequenas quantidades nas argilas ou podem ser adicionados intencionalmente têm um efeito sobre a viscosidade da suspensão. Sais que aumentam a viscosidade do esmalte são conhecidos como floculantes. Os mais utilizados são os sulfatos de cálcio ou magnésio e cloreto de cálcio. O efeito contrário é alcançado com o silicato de sódio, carbonato de sódio ou hexametáfosfato de sódio que são referidos como defloculantes. Somente pequenas quantidades de eletrólitos precisam ser usadas: 0,1% na média. [Maynard, 1980: 15]

Após a produção do esmalte com as propriedades requeridas é possível cobrir o suporte cerâmico com essa suspensão de várias maneiras diferentes. Dentre os vários tipos de esmaltação industrial, destacam-se:

- Véu Cascata é uma técnica de esmaltação em que o esmalte desliza continuamente num plano inclinado, em aço inoxidável polido. Normalmente na esmaltação de azulejos se usa dois véus sucessivos, dispostos um contra o outro numa distância aproximada de 30-40 cm. O véu cascata tem a vantagem de eliminar possíveis bolhas de vidro no percurso até o suporte.
- Véu Campana é um tipo de aplicação de esmalte no qual o véu é formado sobre uma superfície convexa, na forma de uma taça invertida de aço inox, criando um véu semicircular. Esse tipo de esmaltação mantém-se bem constante e apresenta facilidade de limpeza do equipamento, porém apresenta menos flexibilidade de operação devido ao menor número de parâmetros de regulagem. É usado em suportes porosos que exigem esmaltes de alta densidade e viscosidade.
- Discos. Na esmaltação através de discos, o esmalte é alimentado através de um cano de aço inox perfurado, localizado num eixo, sobre o qual são instalados discos de material plástico distanciados um do outro. Esses discos permitem a passagem do esmalte através de centrifugação, lançando na forma de minúsculas partículas de acordo com a rotação empregada. A superfície obtida não é lisa e, portanto, neste tipo de equipamento, não podem ser utilizados esmaltes muito viscosos. É muito utilizada na esmaltação de pisos de monoqueima, pois permitem o trabalho com esmaltes de alta densidade.

3.2.3 Secagem, Queima e Resfriamento de Esmaltes

Após a obtenção de uma camada satisfatória ($\approx 200\mu\text{m}$), o esmalte deve ser secado antes da operação de queima. A velocidade de secagem nas linhas automatizadas requer que o excesso de água seja removido tão rápido quanto possível, embora, isso possa produzir uma ruptura da superfície pelo vapor de água que escapa, principalmente quando endurecedores são adicionados na composição do esmalte. [Maynard, 1980: 16]

A operação de queima não deve somente fundir o esmalte, mas também permitir que ele flua homogêneo sobre a superfície com a eliminação de bolhas de gás. Fornos a rolos são os geralmente usados para queimar esmaltes na indústria, embora a queima em fornos intermitentes seja ainda usada para produções de baixa escala. As peças a serem queimadas são conduzidas dentro da zona de queima a uma velocidade limitada pela taxa a qual o corpo ou esmalte pode ser aquecido sem trincar.

A temperatura de queima de um esmalte pode estar entre $900\text{ }^\circ\text{C}$ para produtos decorativos com alto teor de chumbo e acima de $1450\text{ }^\circ\text{C}$ para esmaltes mais duros para porcelanas. [Maynard, 1980: 18]. O objetivo comum é transmitir progressivamente ao esmalte a quantidade de energia térmica necessária para secar totalmente o esmalte e o corpo, fundir o esmalte, dar ao esmalte fundido o tempo de reagir e expulsar todos os gases, e unir o esmalte à superfície do corpo cerâmico. Por fim, o ciclo de resfriamento deve ser rápido o suficiente para limitar a devitrificação, se uma superfície com alto brilho é exigida, ou deve ser lento o suficiente para permitir alguma cristalização se uma superfície mate é requerida. [Maynard, 1980: 18]

Com o aumento da temperatura os componentes mais fundentes do esmalte amolecem e auxiliam na união do corpo aos constituintes ainda não fundidos. A fusão dos componentes mais refratários segue, então, até o amolecimento, carregando em suspensão os opacificantes e corantes. Os componentes fundidos reagem entre si para formar a composição final do vidro. Este estágio pode ser rico em desenvolvimento de bolhas provenientes da liberação de dióxido de carbono, oxigênio ou ar retido no corpo. Essas reações devem finalmente cessar quando o esmalte ainda está na forma líquida, para permitir que imperfeições na superfície causadas pelo escapamento de gases possam desaparecer, produzindo uma superfície perfeita.

O processo de resfriamento precisa ser com taxas controladas para evitar trincas no corpo. Se o resfriamento for muito rápido, a superfície da peça perderá calor mais rapidamente,

(contrairá mais do que o interior, que ainda permanecerá aquecido, e tensões resultantes causarão o trincamento do corpo.)

3.2.4 Tipos de Esmalte

3.2.4.1 Esmaltes Com Chumbo

Compostos de chumbo foram provavelmente uma das matérias-primas mais antigas usadas para a produção de esmaltes em produtos de cerâmica vermelha. A incorporação de óxido de chumbo produz um esmalte fundente que tem uma baixa viscosidade a baixas temperaturas, devido a suas excelentes propriedades fundentes. Além disso, o silicato de chumbo que é formado tem um alto índice de refratariedade, produzindo um brilho que não pode ser alcançado por outros óxidos. [Maynard, 1980: 29]

A principal barreira ao uso do chumbo é seu alto grau de toxicidade quando absorvido pelo corpo humano. Os óxidos e carbonatos básicos são todos solúveis nos ácidos clorídricos presentes no estômago, facilitando, então a assimilação do chumbo pelo corpo. [Maynard, 1980: 30]

A fritagem para diminuir a solubilidade do chumbo foi desenvolvida por volta de 1900 e é usada até hoje. A matéria-prima contendo chumbo é fundida junto com sílica para produzir um vidro silicato de baixa solubilidade. Esse processo envolve alguns perigos nos estágios de mistura e manuseio, bem como na emissão de gases de combustão contendo chumbo para a atmosfera. Contudo, com um controle rigoroso do processo nas fábricas é possível produzir com segurança fritas de chumbo com uma baixa solubilidade nos ácidos estomacais.

Apesar dos problemas de toxidez, o óxido de chumbo é ainda bastante utilizado pelo fato de que produz um ótimo brilho, proporcionando ainda uma melhor fluidez e elasticidade ao vidrado final. [Maynard, 1980: 33]

Grandes quantidades de fritas de borossilicatos de chumbo são usadas pela indústria de revestimentos. Essas fritas livres de álcalis são produzidas pela fusão de uma mistura de litargírio (PbO), ácido bórico e uma fonte de sílica. Uma frita desse tipo atua como um poderoso fundente devido ao alto nível de óxido de chumbo e óxido de boro que contém. Os borossilicatos de chumbo são também chamados de vidrados reativos, os quais são freqüentemente usados para produzir efeitos decorativos especiais em azulejos. Os esmaltes produzidos com essas fritas são

usados com frequência em produtos esmaltados de cerâmica vermelha como louças de barro, telhas, ladrilhos. Seu uso está limitado a temperaturas abaixo de 1170°C, pois acima desta compostos de chumbo começam a vaporizar rapidamente. Além do cuidado para obtenção de baixa solubilidade deve-se tomar precauções para estabelecer padrões de chumbo livre nos produtos acabados. Muitos países têm uma legislação para o limite de chumbo livre e outros metais tóxicos dos esmaltes acabados, embora os valores estipulados variam largamente. [Maynard, 1980: 34] Esses cuidados são mais freqüentes quando a superfície do produto esmaltado estará em contato com gêneros alimentícios. Já, por exemplo, para telhas e azulejos os limites aceitáveis de chumbo livre podem ser consideravelmente maiores.

3.2.4.2 *Esmaltes Sem Chumbo*

Esmaltes sem chumbo para produtos cerâmicos oferecem algumas vantagens em comparação com seus equivalentes contendo chumbo. Esses esmaltes são mais limpos, fornecem cores mais fortes e quando opacificados produzem um branco melhor. Em esmaltes que não contêm chumbo, os óxidos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, juntamente com o óxido bórico, são usados para produzir a ação fundente, pois estes formam eutéticos a baixas temperaturas.

Esses esmaltes geralmente não exibem o alto brilho que pode ser obtido quando óxido de chumbo está presente, e têm também um menor intervalo de queima. Assim como o óxido de chumbo não pode ser usado em esmaltes com altas temperaturas de maturação, devido à volatilização, uma certa quantidade de óxido bórico também é perdida nessas temperaturas. Então, esmaltes com alta temperatura de maturação como os usados em porcelanas e louças sanitárias, são isentos de chumbo e boro livre. A escolha entre um esmalte com chumbo ou sem chumbo, contudo, dependerá ainda de outras considerações. [Maynard, 1980: 36]

Embora os óxidos alcalis sejam poderosos fundentes eles produzem esmaltes com alto coeficiente de expansão térmica e seu uso deve ser limitado para evitar trincas na superfície esmaltada. Vidrados com muito álcalis podem apresentar um brilho satisfatório, mas uma baixa durabilidade química. O óxido de cálcio assume, então, uma importante função como fundente, porém às custas de um fundido mais viscoso. O silicato de cálcio formado é sujeito à cristalização durante o resfriamento, o que pode limitar o seu uso, embora, essa tendência à devitrificação possa ser eliminada pelo aumento do conteúdo de alumina, que muitas vezes aumenta a viscosi-

dade. Se o óxido bórico pode ser introduzido no esmalte ele auxiliará na fusão e limitará qualquer tendência à devitrificação, bem como aumentará a fluidez do fundido. [Maynard, 1980: 36]

Quando se deseja diminuir a temperatura de queima desses esmaltes, o conteúdo de sílica deve ser reduzido e o conteúdo de álcalis aumentado com calcários e magnésio que são mais refratários. Desta maneira, é possível formular esmaltes sem chumbo com temperatura de maturação abaixo de 1000 °C, embora o coeficiente de expansão térmica seja alto, provavelmente na faixa de $75 \text{ a } 85 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. [Maynard, 1980: 37]

Esmaltes sem chumbo e de baixa temperatura de maturação que devem conter altos níveis de óxidos álcalis são pouco usados. Seu uso é restrito pela sua alta dilatação térmica, e somente é usado quando o trincamento é desejado como um efeito decorativo.

4 EXPERIMENTOS COM MISTURAS

Algumas abordagens têm sido usadas para ajudar no desenvolvimento de esmaltes e fritas para produtos cerâmicos sanitários, louças de mesa, azulejos e porcelanas elétricas. Villa [1996, a, b] usa um procedimento de programação linear para o cálculo de composições de esmaltes. Um software para cálculo de esmaltes cerâmicos, baseando-se em variações de uma formulação padrão, pode ser obtido para formular e ajustar composições de esmaltes [Hansen, 1999].

O uso da metodologia de delineamento de misturas vem crescendo continuamente, despertando interesse não só nas universidades como também na indústria. Isso porque muitos materiais são formados pela mistura de vários componentes e muitas propriedades do produto manufaturado dependem das proporções dos componentes na mistura. Essa metodologia tem sido aplicada por exemplo, na otimização de formulações de polímeros [Yang, 1997; 1999], tintas e camadas de cobertura [Anderson, 1996; Comell, 1998], surfactantes e produtos farmacêuticos [MartíMestres, 1997; Campisi, 1998], e vidros [Chick, 1984; Piepel, 1997]. Várias pesquisas de mestrado e doutorado abordando essa metodologia também já foram desenvolvidos na Unicamp [Eiras, 1991; Vergili, 1988; Rubo, 1991]. Trabalhos em interação com indústrias como Souza Cruz, 3M do Brasil, Pirelli Cabos foram realizados e mostraram a aplicabilidade da metodologia de delineamento de misturas. [Barros Neto, 1996]

O planejamento experimental utilizado para misturas difere dos planejamentos fatoriais. Por exemplo, ao estudar-se a influência da temperatura e da concentração no rendimento de uma reação usando planejamentos fatoriais, se os valores dessas variáveis são dobrados, espera-se que o rendimento seja afetado, bem como as propriedades do produto final. Com delineamento de misturas a situação é diferente. Por exemplo, se as quantidades dos componentes de uma mistura de bolo são duplicadas, espera-se obter apenas um bolo duas vezes maior, porém com o mesmo sabor, a mesma textura, a mesma cor. Portanto, as propriedades de uma mistura são determinadas pelas *proporções* de seus componentes, e não pela quantidade total. Além disso as proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes. A soma de todas elas tem que resultar sempre em 100%. Para uma mistura de q componentes então tem-se:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (1)$$

onde x_i representa a proporção do i -ésimo componente numa escala em que 100 % corresponde a um. A existência dessa restrição torna o espaço disponível para experimentação mais restrito.

Para uma mistura binária – isto é, mistura formada por apenas dois componentes – a Equação 1 reduz-se a $x_1 + x_2 = 1$. No sistema de eixos mostrado na Figura 7(a) esta Equação é representada pela reta $x_2 = 1 - x_1$. Todas as possíveis misturas desses dois componentes correspondem a pontos localizados sobre essa reta. Se x_1 e x_2 fossem variáveis independentes (temperatura e pH, por exemplo), todo espaço dentro do quadrado mostrado na Figura 7(a) poderia ser investigado experimentalmente. Na experimentação com mistura, porém, o espaço experimental fica limitado aos pontos da reta, ou seja, torna-se unidimensional. Usando essa reta como eixo podemos representar graficamente a variação das diversas propriedades da mistura com a sua composição, como mostra a Figura 7(b).

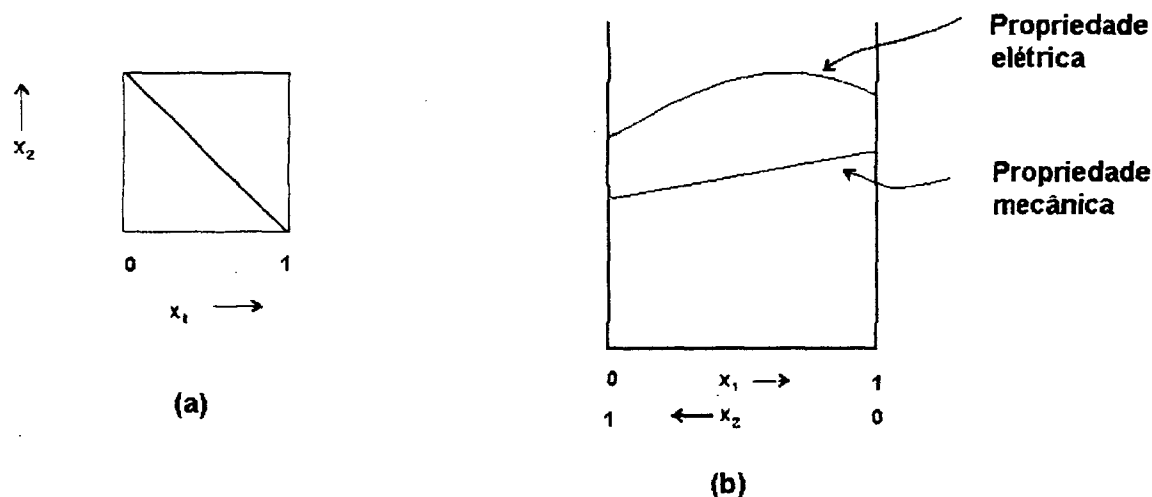


Figura 7 (a) Espaço experimental para processos com duas variáveis independentes; (b) Curvas representando a variação de duas propriedades de uma mistura com a sua composição. [Barros Neto, 1996: 188]

Para sistemas com três fatores independentes é possível investigar todos os pontos contidos no cubo mostrado na Figura 8(a). Um estudo da variação do rendimento de uma reação com $x_1 =$ tempo, $x_2 =$ temperatura e $x_3 =$ pressão, por exemplo, seria um caso típico. No caso de mis-

turas de três componentes a **Equação 1** torna-se $x_1 + x_2 + x_3 = 1$. Essa equação corresponde geometricamente a um triângulo equilátero inscrito no cubo, que é mostrado também na **Figura 8(a)**. As diferentes composições possíveis são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Os vértices correspondem aos componentes puros e os lados às misturas binárias, enquanto os pontos situados no interior do triângulo representam as possíveis misturas de três componentes. A variação de uma dada propriedade com a composição da mistura pode ser representada por uma superfície de resposta desenhada acima do triângulo, como se mostra na **Figura 8(b)**. Representando essa superfície por suas curvas de nível seria obtido o diagrama triangular da **Figura 8(c)**.

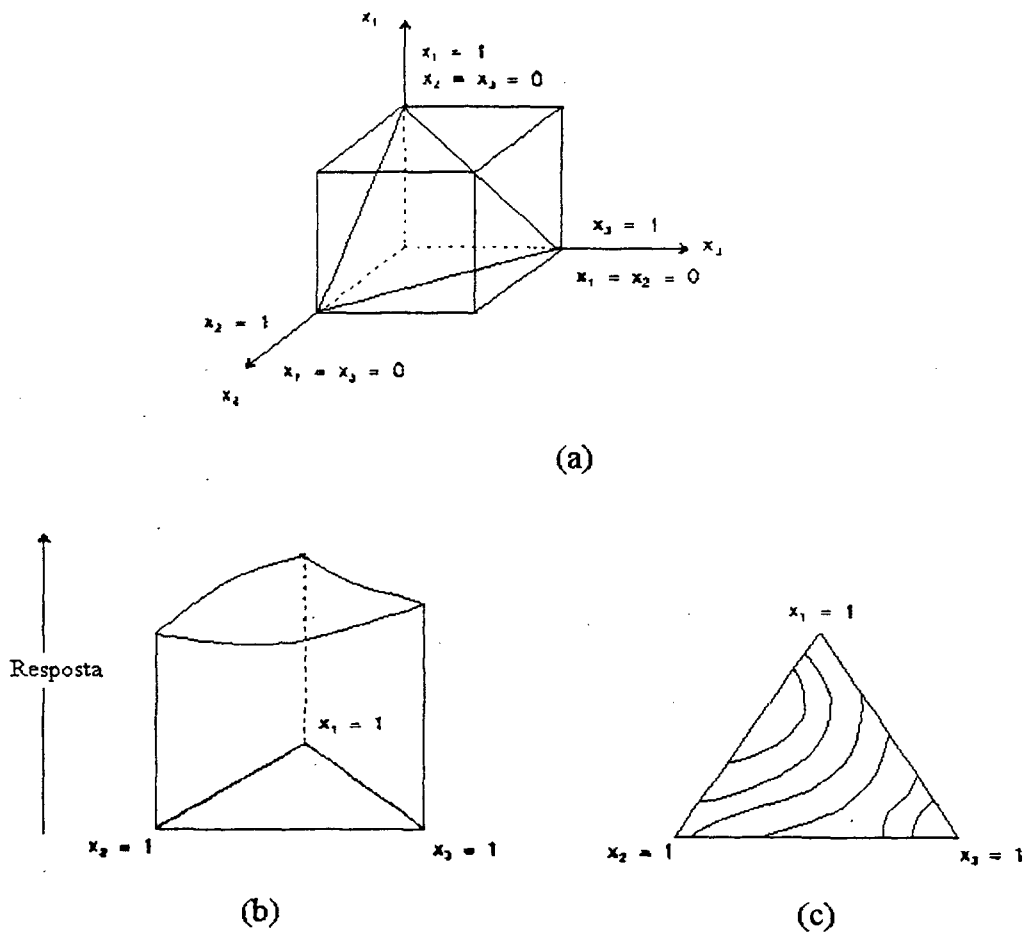


Figura 8 (a) Espaço experimental para processos com três variáveis independentes; (b) Superfície de resposta para todas as possíveis misturas dos componentes 1, 2 e 3. (c) Curvas de nível dessa superfície de resposta. [Barros Neto, 1996: 189]

4.1 Planejamento em Rede Simplex

Uma abordagem natural é tomar uma distribuição uniformemente espaçada de pontos experimentais no espaço de fator disponível. Isso resulta em planejamentos em rede simplex. Simplex pode ser definido como uma figura geométrica regular, cujas dimensões não variam ao longo do processo.

Foi demonstrado que se o número de componentes na mistura é q , o espaço de fator disponível torna-se um figura simples com $(q - 1)$ dimensões (por exemplo, um triângulo para $q = 3$, um tetraedro para $q = 4$). [Juran, 1993: 97]

Um planejamento simplex $\{q, m\}$ para q componentes (onde m é o grau do modelo) consiste de pontos que são definidos pelo conjunto de coordenadas, onde as proporções de cada componente são tomadas a $m + 1$ valores igualmente espaçados de 0 a 1,

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1 \quad (2)$$

e todas as combinações possíveis – ou misturas – são formadas usando as proporções dos componentes da Equação 2.

Para um sistema com $q = 3$ componentes, o fator de espaço disponível é um triângulo equilátero e as proporções de cada componente serão $0, \frac{1}{2}, 1$ quando $m = 2$. Então o simplex $\{3, 2\}$ consiste de seis pontos localizados nas arestas do triângulo:

$$(x_1, x_2, x_3) = (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

Os três pontos $(1, 0, 0)$ ou $x_1 = 1, x_2 = x_3 = 0$, $(0, 1, 0)$ ou $x_1 = x_3 = 0, x_2 = 1$ e $(0, 0, 1)$ ou $x_1 = x_2 = 0, x_3 = 1$ representam as misturas dos componentes puros e estão localizados nos três vértices do triângulo. Os pontos $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ e $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ representam as combinações binárias ou misturas de dois componentes $x_i = x_j = \frac{1}{2}, x_k = 0, k \neq i, j$, e estão localizados no centro das arestas (lados) do triângulo. O simplex $\{3, 2\}$ é mostrado na Figura 9.

Uma outra situação que pode ocorrer é quando o número de níveis (ou pontos) igualmente espaçados de cada componente é quatro, isto é $m = 3$. Então $x_i = 0, 1/3, 2/3, 1$. Assim todas as combinações possíveis dos três componentes com essas proporções são definidas pelo simplex $\{3, m = 3\}$:

$$(x_1, x_2, x_3) = (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1), (2/3, 1/3, 0), (2/3, 0, 1/3), (1/3, 2/3, 0), \\ (1/3, 0, 2/3), (1/3, 1/3, 1/3), (0, 2/3, 1/3), (0, 1/3, 2/3)$$

Cada uma das proporções dos componentes na mistura é um número fracional e a soma das frações é igual a um. Quando delimitados numa rede esses pontos formam um arranjo simétrico com relação aos vértices e lados do simplex. Os dez pontos do simplex $\{3, 3\}$ são mostrados na Figura 9, enquanto a Tabela 1 mostra o número de pontos em um simplex $\{q, m\}$ para valores de q e m de $3 \leq q \leq 10, 1 \leq m \leq 4$.

Tabela 1 Número de pontos no $\{q, m\}$ simplex para $3 \leq q \leq 10, 1 \leq m \leq 4$. O número de níveis para cada componente é $m+1$. [Cornell, 1990b: 17]

	q =	3	4	5	6	7	8	9	10
	1	3	4	5	6	7	8	9	10
Grau do	2	6	10	15	21	28	36	45	55
modelo m	3	10	20	35	56	84	120	165	220
	4	15	35	70	126	210	330	495	715

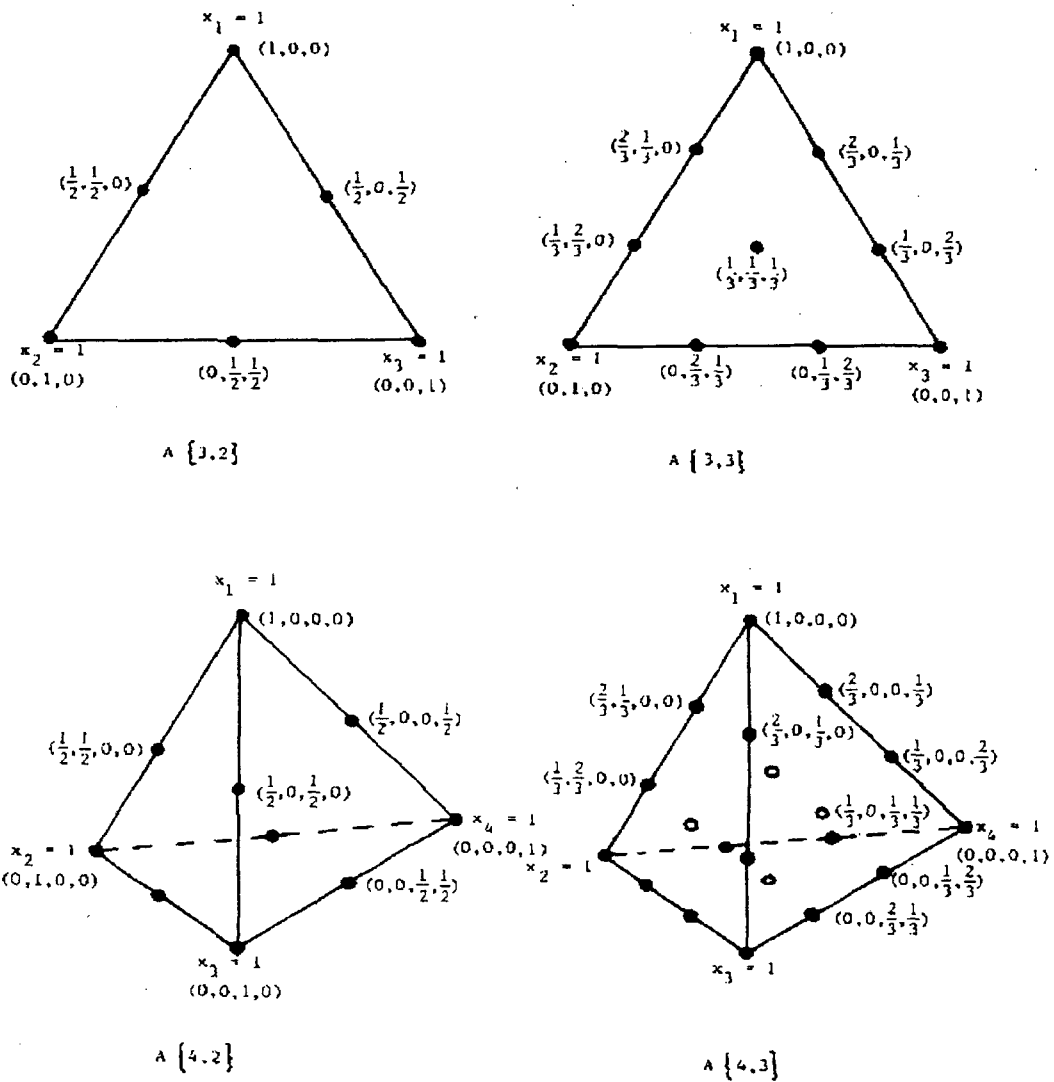


Figura 9 Alguns arranjos simplex. [Cornell, 1990b: 17]

Algumas propriedades atrativas do arranjo simplex $\{q, m\}$ são:

- A rede consiste de um arranjo simétrico e uniforme dos pontos sobre o simplex, e assim, é dada igual segurança para cada componente do sistema.
- O arranjo é extremamente simples para montar (determinar as combinações dos componentes)
- As estimativas dos mínimos quadrados dos coeficientes do modelo de regressão (superfícies de resposta) são facilmente calculados das médias das observações dos pontos do delineamento.

Uma desvantagem do arranjo simplex $\{q, m\}$ acontece quando q é grande e $m \geq 2$, pois o número de pontos experimentais pode se tornar excessivo.

4.2 Misturas de Dois Componentes

Em termos gerais, as etapas de uma investigação das propriedades de uma mistura são idênticas àquelas que se emprega para sistemas com variáveis independentes. As duas primeiras etapas são fortemente relacionadas entre si. Inicia-se escolhendo um ou mais modelos para descrever as propriedades de interesse em função da composição da mistura e faz-se o planejamento experimental, especificando as composições das misturas a serem estudadas. E, finalmente, o ajuste do modelo aos resultados experimentais é avaliado e comparado com os resultados de modelagem alternativas.

A forma escolhida para o modelo determina quais são as composições mais adequadas, do ponto de vista estatístico, para a obtenção de estimativas dos seus parâmetros. O modelo mais simples para uma mistura de dois componentes é o *modelo linear*: [Barros Neto,1996:190]

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \varepsilon_i \quad (3)$$

onde y_i representa o valor experimental de uma propriedade de interesse, β_0 , β_1 e β_2 são parâmetros do modelo e ε_i representa o erro aleatório associado à determinação do valor de y_i . Ajustando o modelo às observações feitas com essa finalidade, obtém-se a **Equação 4** que permite estimar a resposta média (isto é, o valor médio da propriedade de interesse, que é uma variável aleatória) num dado ponto em função da composição da mistura.

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 \quad (4)$$

Como a soma $x_1 + x_2$ é sempre igual a um, pode-se introduzi-la como o coeficiente de b_0 na **Equação 4** sem alterar a igualdade:

$$\hat{y} = b_0(x_1 + x_2) + b_1 x_1 + b_2 x_2$$

e rearranjando tem-se a **Equação 5**:

$$\hat{y} = (b_0 + b_1)x_1 + (b_0 + b_2)x_2 = b_1^* x_1 + b_2^* x_2, \quad (5)$$

onde $b_i^* = b_0 + b_i$. Com esse artifício, o modelo passa a ter apenas dois coeficientes a serem determinados, b_1^* e b_2^* ao invés dos três que aparecem na equação original. Para determiná-los, portanto, bastam dois ensaios distintos.

Quando $x_1 = 1$ e $x_2 = 0$ a **Equação 5** reduz-se a $\hat{y} = b_1^* = y_1$, onde y_1 é a resposta observada para o componente 1 puro. Da mesma forma, quando $x_1 = 0$ e $x_2 = 1$, tem-se $\hat{y} = b_2^* = y_2$. Isso quer dizer que os dois coeficientes do modelo aditivo são idênticos às respostas dos respectivos componentes puros. Caso o modelo seja válido, é possível prever as propriedades de uma mistura qualquer sem ter de preparar nenhuma mistura.

A exatidão do modelo pode ser melhorada fazendo-se repetições dos ensaios com os componentes puros. Nesse caso tem-se $b_1^* = \bar{y}_1$ e $b_2^* = \bar{y}_2$, onde \bar{y}_1 e \bar{y}_2 são as médias das respostas repetidas para os componentes puros 1 e 2.

Embora os resultados dos componentes puros determinem completamente o modelo linear, é necessário realizar experimentos com misturas binárias para verificar se o modelo é mesmo adequado. Se os efeitos da composição da mistura nos valores da resposta forem mais complicados, o modelo linear não será suficiente, e um modelo mais sofisticado precisa ser utilizado.

A mais simples extensão do modelo linear é o *modelo quadrático*, que é definido pela **Equação 6**: [Barros Neto, 1996:192]

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (6)$$

Essa equação contém seis parâmetros, mas quando aplicada a misturas esse número se reduz por causa da soma constante das proporções dos dois componentes. Substituindo as identidades $1 = x_1 + x_2$, $x_1^2 = x_1(1 - x_2)$ e $x_2^2 = x_2(1 - x_1)$

e reunindo os termos em x_1 e x_2 resulta em:

$$\hat{y} = (b_0 + b_1 + b_{11})x_1 + (b_0 + b_2 + b_{22})x_2 + (b_{12} - b_{11} - b_{22})x_1x_2 \quad (7)$$

e, finalmente, tem-se a **Equação 8**:

$$\hat{y} = b_1^*x_1 + b_2^*x_2 + b_{12}^*x_1x_2 \quad (8)$$

onde $b_1^* = b_0 + b_1 + b_{11}$ para $i = 1, 2$, enquanto $b_{12}^* = b_{12} - b_{11} - b_{22}$. Portanto, há apenas um coeficiente a mais que no modelo linear.

Um planejamento experimental empregando um número mínimo de ensaios pode ser obtido simplesmente acrescentando-se aos dois valores utilizados para determinar o modelo linear uma outra medida feita numa mistura de composição qualquer. Uma mistura contendo partes

iguais dos dois componentes (1:1) é a mais adequada. O valor da resposta observada para essa mistura, designada y_{12} , corresponde a:

$$x_1 = x_2 = \frac{1}{2}$$

Substituindo estes valores na **Equação 8** tem-se:

$$y_{12} = b_1^* \left(\frac{1}{2}\right) + b_2^* \left(\frac{1}{2}\right) + b_{12}^* \left(\frac{1}{4}\right) \quad (9)$$

Nesse caso também tem-se os coeficientes $b_1^* = y_1$ e $b_2^* = y_2$, isto é, esses coeficientes são os mesmos do modelo linear. Usando essas identidades pode-se finalmente obter a expressão do coeficiente que falta, b_{12}^* , em termos das respostas observadas:

$$b_{12}^* = 4y_{12} - 2(y_1 + y_2).$$

Nota-se que a resposta medida para a mistura binária só afeta o termo de interação b_{12}^* . Os outros dois coeficientes são totalmente determinados pelas observações feitas nos componentes puros.

Para obter valores mais precisos dos coeficientes do modelo pode-se fazer ensaios repetidos e usar respostas médias observadas, como no caso do modelo linear:

$$b_i^* = \bar{y}_i, \text{ para } i = 1, 2, \text{ e } b_{12}^* = 4\bar{y}_{12} - 2(\bar{y}_1 + \bar{y}_2). \quad (10)$$

Quando o coeficiente da mistura binária, b_{12}^* , é positivo diz-se que os dois componentes da mistura apresentam um efeito *sinérgico*, ou interagem sinérgicamente. No caso contrário, quando $b_{12}^* < 0$ diz-se que os componentes interagem de modo antagônico.

Modelos mais complexos do que o quadrático também podem ser construídos para misturas binárias. Modelos desse tipo são considerados somente para misturas com mais componentes, que normalmente têm maior relevância na vida prática.

4.3 Misturas de Três Componentes

Modelos de misturas de três componentes (ou misturas ternárias) podem ser desenvolvidos de maneira análoga à usada para as misturas binárias. O *modelo linear* é dado pela **Equação 11**:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (11)$$

A soma das percentagens dos constituintes é sempre 100%:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1.$$

Substituindo a identidade $b_0 = 1 \times b_0 = b_0(x_1 + x_2 + x_3)$ na **Equação 11** e agrupando os termos em x_i tem-se:

$$\hat{y} = b_1^*x_1 + b_2^*x_2 + b_3^*x_3 \quad (12)$$

onde $b_i^* = b_0 + b_i$, para $i = 1, 2$ e 3 .

A interpretação dos coeficientes b_i^* é a mesma que no caso de dois componentes. Quando $x_i = 1$, e portanto $x_{j \neq i} = x_{k \neq i} = 0$, $y_i = b_i^*$, para $i = 1, 2$ e 3 . Por exemplo, quando $x_1 = 1$, $x_2 = x_3 = 0$ e $y_1 = b_1^*$. Os coeficientes do modelo linear continuam podendo ser determinados sem se fazer nenhuma mistura. Da mesma maneira, pode-se obter estimativas mais precisas utilizando-se respostas médias de ensaios repetidos.

Uma superfície para um modelo linear de três componentes é mostrada na **Figura 10**. Neste exemplo a superfície é um plano inclinado, com $b_1^* > b_3^* > b_2^*$.

Caso o modelo linear não se mostre satisfatório, o próximo passo é o ajuste de um modelo quadrático. A expressão geral do *modelo quadrático* para três componentes contém dez coeficientes e é dada pela **Equação 13**:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (13)$$

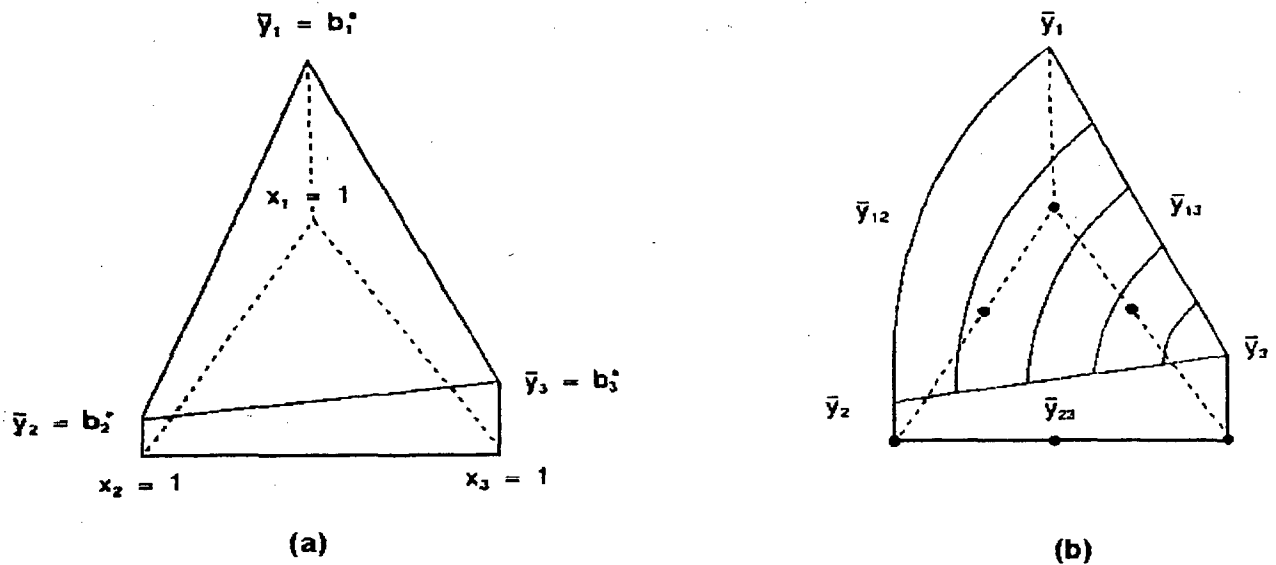


Figura 10 (a) Superfície de resposta de um modelo linear de uma mistura de três componentes, com $b_1^* > b_3^* > b_2^*$. (b) Superfície de resposta de um modelo quadrático de uma mistura de três componentes, com $b_1^* > b_3^* > b_2^*$ e $b_{13}^* = b_{23}^* = 0$. [Barros Neto, 1996: 197]

Substituindo na **Equação 13** as relações $1 \times b_0 = (x_1 + x_2 + x_3)b_0$ e $b_{11}x_1^2 = b_{11}x_1(1 - x_2 - x_3)$, além de expressões análogas para $b_{22}x_2^2$ e $b_{33}x_3^2$, tem-se:

$$\begin{aligned} \hat{y} = & b_0(x_1 + x_2 + x_3) + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \\ & + b_{11}x_1(1 - x_2 - x_3) + b_{22}x_2(1 - x_1 - x_3) \\ & + b_{33}x_3(1 - x_1 - x_2) + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \end{aligned}$$

Agrupando os termos obtém-se finalmente a **Equação 14**:

$$\hat{y} = b_1^*x_1 + b_2^*x_2 + b_3^*x_3 + b_{12}^*x_1x_2 + b_{13}^*x_1x_3 + b_{23}^*x_2x_3 \quad (14)$$

onde $b_i^* = b_0 + b_i + b_{ij}$ para $i = 1, 2$ e 3 , e $b_{ij}^* = b_{ij} - b_{ii} - b_{jj}$ para $i, j = 1, 2, 3$, com $i \neq j$.

Os dez coeficientes da **Equação 13** agora estão reduzidos a seis. Para determinar seus valores é necessário um planejamento experimental contendo pelo menos seis ensaios distintos. Realizando ensaios com os componentes puros obtém-se os valores dos três coeficientes lineares:

$$y_i = b_i^*, \quad (15)$$

para $i = 1, 2$ e 3 , como no modelo linear. Os três ensaios que faltam podem ser feitos com as três possíveis misturas binárias contendo os componentes em partes iguais. Para essas misturas pode-se escrever;

$$y_{ij} = \frac{1}{2}b_i^* + \frac{1}{2}b_j^* + b_{ij}^* \left(\frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2}\right) \quad (16)$$

para $i, j = 1, 2, 3$ e $i \neq j$. Estas expressões são uma extensão da **Equação 9** para o caso de três componentes. Individualmente, os coeficientes são determinados pelo conjunto de equações:

$$\begin{aligned} b_1^* = y_1 & & b_{12}^* = 4y_{12} - 2(y_1 + y_2) \\ b_2^* = y_2 & & b_{13}^* = 4y_{13} - 2(y_1 + y_3) \\ b_3^* = y_3 & & b_{23}^* = 4y_{23} - 2(y_2 + y_3) \end{aligned} \quad (17)$$

Estas relações são semelhantes às deduzidas para misturas de dois componentes e também podem ser postas em termos de matrizes. Os coeficientes b_i^* são determinados pelas respostas medidas para os componentes puros, enquanto os valores de b_{ij}^* são obtidos com base em ensaios feitos com dois componentes puros e com uma mistura binária de composição 50% - 50%. O modelo fica completamente determinado sem que haja necessidade de fazer nenhuma experiência com misturas ternárias.

Quando se torna necessário obter valores mais precisos dos coeficientes, procede-se como antes, realizando ensaios repetidos em cada composição. Com isso, ao resolver as Equações 17 emprega-se respostas médias, ao invés de valores individuais.

Uma superfície de resposta para um modelo quadrático com $b_1^* > b_3^* > b_2^* > 0$, e $b_{13}^* = b_{23}^* = 0$ é ilustrada na **Figura 10(b)**. Como nesse exemplo $b_{13}^* = b_{23}^* = 0$, as curvas representando as misturas binárias dos componentes 1 e 3 (e 2 e 3) são retas, mostrando como a resposta para essas misturas varia linearmente com as proporções dos dois componentes envolvidos. Já a curva localizada sobre a aresta que representa as misturas binárias dos componentes 1 e 2 mostra que esses dois componentes interagem sinergicamente (isto é, $b_{12}^* > 0$). A interpretação da superfície para misturas ternárias, que são representadas por

pontos no interior do triângulo, é mais complicada. O valor da resposta é a soma das contribuições lineares devidas aos componentes puros com as contribuições das misturas binárias.

O modelo quadrático da **Equação 14** contém, além dos termos do modelo aditivo, termos cruzados que descrevem as interações entre dois componentes, e por isso ele geralmente consegue reproduzir satisfatoriamente os valores da resposta nos vértices (componentes puros) e nas arestas (misturas binárias) do triângulo de concentrações. Pode acontecer, no entanto, que efeitos não aditivos envolvendo a presença simultânea de três componentes sejam importantes na descrição da resposta de determinadas misturas ternárias (os pontos no interior do triângulo). Se esse for o caso, o modelo quadrático se mostrará insuficiente, e será necessário acrescentar-lhe termos cúbicos, para dispor de uma equação realmente eficaz.

O *modelo cúbico* completo para uma mistura de três componentes é dado pela **Equação 18**:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i x_i + \sum_{i \leq j}^3 \sum_{i \leq j}^3 b_{ij} x_i x_j + \sum_{i \leq j \leq k}^3 \sum_{i \leq j \leq k}^3 b_{ijk} x_i x_j x_k \quad (18)$$

Usando nessa equação a identidade $1 = x_1 + x_2 + x_3$ para fazer as substituições, pode-se chegar à expressão:

$$\begin{aligned} \hat{y} = & b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_3^* x_3 + b_{12}^* x_1 x_2 + b_{13}^* x_1 x_3 + b_{23}^* x_2 x_3 \\ & + d_{12}^* x_1 x_2 (x_1 - x_2) + d_{13}^* x_1 x_3 (x_1 - x_3) + d_{23}^* x_2 x_3 (x_2 - x_3) \\ & + b_{123}^* x_1 x_2 x_3. \end{aligned} \quad (19)$$

Esta equação tem dez termos e, portanto, seria necessário fazer, no mínimo, dez ensaios diferentes para poder determinar os valores de todos os seus coeficientes. Para muitas situações práticas um modelo destes é exagerado. Muitas vezes uma equação contendo apenas um termo cúbico mostra-se capaz de descrever adequadamente a resposta em toda a região experimental. Essa equação simplificada, que possui apenas um termo a mais que o modelo quadrático (e, portanto, só requer um ensaio adicional), define o *modelo cúbico especial*. Ela é obtida suprimindo-se os termos d_{ij}^* na **Equação 19**:

$$\begin{aligned} \hat{y} = & b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_3^* x_3 + b_{12}^* x_1 x_2 + b_{13}^* x_1 x_3 + b_{23}^* x_2 x_3 \\ & + b_{123}^* x_1 x_2 x_3. \end{aligned} \quad (20)$$

O modelo experimental normalmente empregado para determinar os valores dos coeficientes do modelo cúbico especial é o chamado *centróide simplex*, que é obtido acrescentando-se

ao planejamento em rede simplex, um ponto central, representando a mistura ternária em partes iguais, (1/3, 1/3, 1/3). O coeficiente do termo cúbico é dado por:

$$b_{123}^* = 27y_{123} - 12(y_{12} + y_{13} + y_{23}) + 3(y_1 + y_2 + y_3) \quad (21)$$

onde y_{123} representa a resposta observada para a mistura ternária em partes iguais. Os demais coeficientes têm os mesmos valores do modelo quadrático.

4.4 Misturas com mais de Três Componentes

Os modelos para misturas contendo mais de três componentes são simples extensões dos modelos para três componentes. Para q componentes, os modelos linear, quadrático e cúbico especial são dados, respectivamente, por:

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q b_i^* x_i, \quad (22)$$

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q b_i^* x_i + \sum_{i < j}^q \sum_{i < j}^q b_{ij}^* x_i x_j, \quad (23)$$

e

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q b_i^* x_i + \sum_{i < j}^q \sum_{i < j}^q b_{ij}^* x_i x_j + \sum_{i < j < k}^q \sum_{i < j < k}^q b_{ijk}^* x_i x_j x_k. \quad (24)$$

Para uma mistura de quatro componentes o modelo quadrático tem dez termos, cujos coeficientes podem ser estimados usando-se um planejamento em rede simplex $\{4, 2\}$, que é mostrado no tetraedro da **Figura 11 (a)**. Cada face do tetraedro tem um arranjo de pontos igual ao empregado no ajuste de um modelo quadrático para misturas de três componentes, o número total de pontos na rede $\{4, 2\}$ é igual ao número de termos no modelo quadrático. Em geral, para misturas de q componentes, o número de ensaios num planejamento em rede simplex $\{q, 2\}$ é igual ao número de termos presentes na expressão do modelo quadrático. Para o ajuste de um modelo quadrático, portanto, esse planejamento é o mais econômico.

O modelo cúbico especial para misturas de quatro componentes tem quatorze termos, e seus coeficientes podem ser determinados usando-se o planejamento mostrado na **Figura 11 (b)**. Em cada face do tetraedro os pontos reproduzem o arranjo correspondente ao planejamento cen-

tróide simplex, que é usado para determinar o modelo cúbico especial usado para três componentes. Caso se queira acrescentar ao modelo o termo de quarta ordem $b_{1234}x_1x_2x_3x_4$, será preciso fazer mais um ensaio, na composição especificada pelo ponto central do tetraedro, $x_1 = x_2 = x_3 = x_4 = \frac{1}{4}$. Esse ponto é indicado com um asterisco na **Figura 11(b)**.

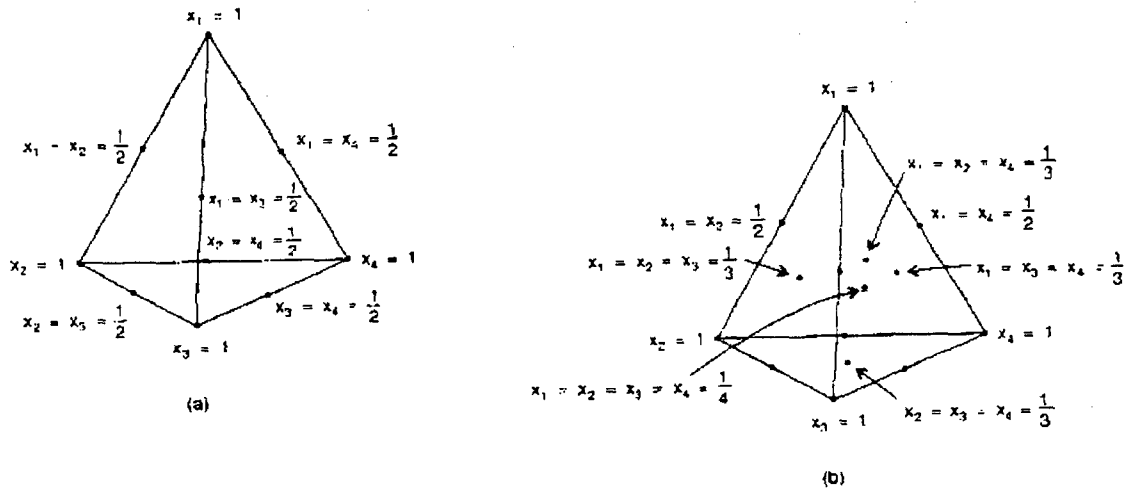


Figura 11 Planejamentos experimentais para o estudo de misturas de quatro componentes. (a) Planejamento em rede simplex. (b) Planejamento centróide simplex. [Barros Neto, 1996: 216]

4.5 Avaliação dos Modelos

A significância estatística dos modelos pode ser avaliada fazendo-se um análise da variância. Nenhum dos modelos pode apresentar falta de ajuste, porque o número de parâmetros é igual ao número de ensaios distintos.

Uma outra maneira segura de testar a qualidade dos modelos, e certamente mais interessante para o pesquisador, é fazer ensaios com misturas que não foram usadas na modelagem e comparar os resultados experimentais com os valores previstos por cada modelo. O modelo que apresentar um valor absoluto médio dos resíduos menor, certamente, será o mais indicado.

4.6 Pseudocomponentes

Freqüentemente há casos em que não se explora totalmente o simplex, por causa de certas restrições nos limites das proporções dos componentes. Restrições nos limites inferiores de x_i limitam as misturas a uma sub-região do simplex. Essa limitação a uma sub-região também resulta na definição dos limites superiores de alguns componentes da mistura. Um outro caso que ocorre com freqüência é quando os limites inferiores e superiores de algumas ou de todas proporções dos componentes são limitadas, ou seja, requer-se a presença de todos os componentes para que se tenha um produto aceitável. Em qualquer uma dessas situações, o fato de se ter um subconjunto do simplex, ou uma região menor de experimentação para a análise, diminui o custo e o tempo de experimentação, bem como aumenta a precisão das estimativas do modelo.

4.6.1 Introdução de L-Pseudocomponentes e U-Pseudocomponentes

Desde que a restrição dos limites inferiores de x_i forma uma sub-região do simplex original, é natural redefinir as coordenadas dessa sub-região em termos de “pseudo” componentes. Isso é como introduzir variáveis codificadas que tomam valores, por exemplo como: -1, 0, +1, ao invés de usar valores originais como temperatura, tempo, etc.

Os pseudocomponentes são definidos como combinações das proporções dos componentes originais e a principal razão de introduzi-los é que a construção dos experimentos e o ajuste do modelo são mais fáceis quando feitos em sistemas pseudocomponentes do que quando feitos em sistemas com os componentes originais. Contudo, deve-se lembrar que pseudocomponentes são “pseudo” e se deseja observar o efeito dos componentes originais que compõem o sistema deve-se também ajustar o modelo aos componentes originais ou fazer a transformação inversa para produzir um modelo em função dos componentes originais.

Os L-pseudocomponentes são definidos em termos dos componentes originais e seus limites inferiores. Em termos gerais diz-se que o sistema consiste de q componentes e $L_i \geq 0$ representa o limite inferior para o componente i , $i = 1, 2, \dots, q$. A condição de contorno para o limite inferior é expressada na forma geral por:

$$0 \leq L_i \leq x_i, \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, q$$

onde qualquer ou alguns dos L_i pode ser igual a zero. Os L-pseudocomponentes (x'_i) são definidos pela subtração dos limites inferiores L_i de x_i e dividindo esse valor pela diferença 1- (soma dos L_i), como:

$$x'_i = \frac{x_i - L_i}{1 - L} \quad (25)$$

onde $L = \sum_{i=1}^q L_i < 1$.

Para ilustrar, mostra-se um exemplo em que a forma da superfície sobre a região do simplex é definida pelos seguintes limites inferiores das proporções dos componentes da mistura:

$$x_1 \geq 0,35 \quad x_2 \geq 0,20 \quad x_3 \geq 0,15 \quad (26)$$

Em qualquer região a menor proporção $x_1 = 0,35$ do componente 1 é requerida estar presente em cada mistura, combinada com a menor proporção $x_2 = 0,20$ do componente 2 e a menor proporção $x_3 = 0,15$ do componente 3. É claro que todas esses três componentes não podem assumir esses três limites simultaneamente, pois nesse caso a soma $x_1 + x_2 + x_3 = 0,70$ é menor do que um e não forma uma mistura válida.

Respeitando as restrições nos x_i apresentadas em (26), a região de misturas possíveis envolvendo os componentes 1, 2 e 3 está representado pelo triângulo interior da Figura 12.

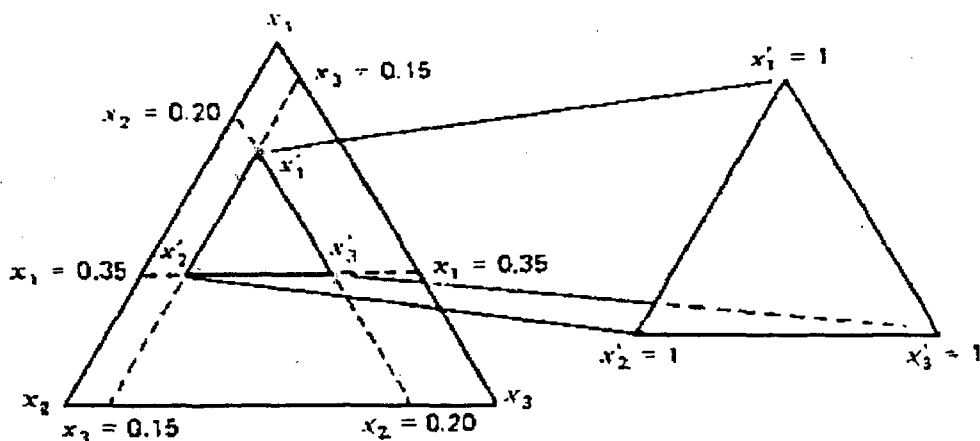


Figura 12 Sub-região do simplex original redefinida como um simplex de L-pseudocomponentes, x'_i , $i = 1, 2, 3$. [Cornell, 1990a: 140]

A localização dos limites inferiores das proporções dos componentes não distorce a forma da sub-região e retém a forma de um simplex regular ou um triângulo equilátero em três componentes. Se o tamanho dos limites inferiores é igual, então o centro da sub-região é o centro $(1/q, 1/q, \dots, 1/q)$ do simplex original. Entretanto, se os limites superiores ou ambos, superiores e inferiores, possuem restrições de valores, a região resultante não assumirá mais a forma de um simplex.

A orientação do simplex de L-pseudocomponentes é a mesma orientação do simplex original. Os vértices $x_i = 1$ do simplex original são os vértices $x'_i = 1$ do simplex de pseudocomponentes. As coordenadas $x'_i = 1, x'_j = 0, j \neq i$ dos pseudocomponentes correspondem às coordenadas $x_i = L_i + 1 - L, x_j = L_j, j \neq i$, nos componentes originais que são:

$$\begin{aligned} (x'_1, x'_2, x'_3) &= (1, 0, 0) = (x_1, x_2, x_3) = (1 - L_2 - L_3, L_2, L_3) \\ &= (0, 1, 0) = (L_1, 1 - L_1 - L_3, L_3) \\ &= (0, 0, 1) = (L_1, L_2, 1 - L_1 - L_2) \end{aligned} \quad (27)$$

A construção dos experimentos no sistema L-pseudocomponentes é ilustrada na Tabela 2. Por simplificação escolheu-se um polinômio de segundo grau para modelar a superfície da região em x'_i e optou-se por um arranjo $\{3, 2\}$ nos x_i para observar os valores das respostas. O conjunto de experimentos $x'_i = 0, \frac{1}{2}, 1$ é mostrado igualmente na Tabela 2.

Tabela 2 Conjunto de componentes originais e conjunto de pseudocomponentes. [Cornell, 1990a: 142]

Pseudocomponentes			Componentes originais			Valores medidos
x'_1	x'_2	x'_3	x_1	x_2	x_3	
1	0	0	0,65	0,20	0,15	28,6
0,5	0,5	0	0,50	0,35	0,15	42,4
0	1	0	0,35	0,50	0,15	20,0
0	0,5	0,5	0,35	0,35	0,30	12,5
0	0	1	0,35	0,20	0,45	15,3
0,5	0	0,5	0,50	0,20	0,30	32,7

O conjunto de componentes originais x_i correspondentes ao conjunto de x_i' são obtidos pela reversão e resolução da **Equação 25**, ou seja, o conjunto dos componentes originais é obtido usando:

$$x_i = L_i + (1 - L)x_i' \quad (28)$$

assim, para $i = 1$, $L_1 = 0,35$ e $L = 0,70$, tem-se o valor de x_1 correspondente a $x_1' = 1$:

$$x_1 = 0,35 + (1 - 0,70) \cdot 1 = 0,65.$$

Similarmente, correspondendo $x_1' = 0,5$, tem-se:

$$x_1 = 0,35 + (1 - 0,70) \cdot 0,5 = 0,5$$

O conjunto dos componentes originais, também, é listado na **Tabela 2**. Nota-se que o intervalo de valores para cada x_i é $1 - L$, o que significa, x_i indo de L_i a $L_i + (1 - L)$, assim como x_i' vai de zero a um.

Sendo o sistema original da mistura definido como um conjunto de L-pseudocomponentes, a próxima etapa é coletar os valores observados da resposta no conjunto de experimentos para que o modelo possa ser obtido em termos de L-pseudocomponentes ou componentes originais.

Um polinômio de segundo grau em L-pseudocomponentes é:

$$\eta = y_1 x_1' + y_2 x_2' + y_3 x_3' + y_{12} x_1' x_2' + y_{13} x_1' x_3' + y_{23} x_2' x_3' \quad (29)$$

enquanto o modelo correspondente aos componentes originais deve ser da forma de:

$$\begin{aligned} \eta = & y_1 \frac{(x_1 - L_1)}{1 - L} + y_2 \frac{(x_2 - L_2)}{1 - L} + y_3 \frac{(x_3 - L_3)}{1 - L} + y_{12} \frac{(x_1 - L_1)(x_2 - L_2)}{(1 - L)^2} \\ & + y_{13} \frac{(x_1 - L_1)(x_3 - L_3)}{(1 - L)^2} + y_{23} \frac{(x_2 - L_2)(x_3 - L_3)}{(1 - L)^2} \end{aligned}$$

ou

$$\eta = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (30)$$

onde os β 's podem ser expressos em termos dos y 's como:

$$\beta_1 = \frac{y_{12}L_2(L_1-1) + y_{13}L_3(L_1-1) + y_{23}L_2L_3}{(1-L)^2} + \frac{y_1 - \sum_{i=1}^3 y_i L_i}{1-L}$$

$$\beta_2 = \frac{y_{12}L_1(L_2-1) + y_{13}L_1L_3 + y_{23}L_3(L_2-1)}{(1-L)^2} + \frac{y_2 - \sum_{i=1}^3 y_i L_i}{1-L} \quad (31)$$

$$\beta_3 = \frac{y_{12}L_1L_2 + y_{13}L_1(L_3-1) + y_{23}L_2(L_3-1)}{(1-L)^2} + \frac{y_3 - \sum_{i=1}^3 y_i L_i}{1-L}$$

$$\beta_{ij} = y_{ij}/(1-L)^2, \quad i, j = 1, 2 \text{ e } 3, \quad i < j$$

Quando duas ou mais das proporções dos componentes são restritas pelos limites superiores, $x_i \leq U_i$, definem-se os U-pseudocomponentes;

$$u_i = \frac{U_i - x_i}{U - 1}, \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (32)$$

onde $U = \sum_{i=1}^q U_i > 1$.

A região formada pelos U-pseudocomponentes u_i , $i = 1, 2, \dots, q$ é chamada de U-simplex.

Neste trabalho, limita-se ao uso de L-pseudocomponentes.

4.6.2 Restrição nos Limites Superiores e Inferiores

Na prática é possível encontrar situações em que existam restrições nos limites superiores e inferiores. Nessas situações, para formar uma mistura válida requer-se um L_i mínimo, mas não maior do que U_i do componente i , e combinações similares são especificadas, também, para as outras proporções dos componentes.

Para dar um exemplo da localização dos limites das proporções dos componentes, mostra-se a formulação de uma mistura com as seguintes restrições:

$$0,40 \leq x_1 \leq 0,80$$

$$0,10 \leq x_2$$

$$0,05 \leq x_3 \leq 0,30$$

$$0,05 \leq x_4 \leq 0,30$$

Embora a definição das formulações não defina um limite superior para o percentual de x_2 , o limite 50% é estipulado pela presença dos limites inferiores de 40%, 5% e 5% de x_1 , x_3 , e x_4 respectivamente. Então, as restrições em x_i são escritas como:

$$0,40 \leq x_1 \leq 0,80$$

$$0,10 \leq x_2 \leq 0,50$$

$$0,05 \leq x_3 \leq 0,30$$

$$0,05 \leq x_4 \leq 0,30$$

Com q componentes, os limites são definidos como:

$$0 \leq L_i \leq x_i \leq U_i \leq 1 \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (33)$$

Quando somente uma ou duas das proporções dos componentes são restritas, a forma do espaço resultante não é tão difícil de imaginar ou definir. Contudo, se aproximadamente todas as proporções dos componentes são limitadas acima e abaixo, então o espaço resultante toma a forma de um poliedro consideravelmente mais complicado na forma, do que o simplex.

Os limites particulares que são escolhidos dependem na forma ou grau da equação que é usada para modelar a superfície sobre a região. Por exemplo, se um modelo de segundo grau, apresentado na **Equação 34**, é desejado para os dados coletados nas várias combinações de x_i ,

$i = 1, 2, \dots, q$, sobre a região da **Equação 33**, então, um mínimo de $q + q(q-1)/2$ pontos distintos são necessários para fazer a coleta de observações, sendo este o número de parâmetros a serem estimados.

$$\eta = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j} \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j \quad (34)$$

Em geral o conjunto de pontos experimentais deve consistir de no mínimo q vértices extremos, os pontos centrais de, no mínimo, $q(q-1)/2$ extremidades e um subconjunto de faces centrais.

Alguns algoritmos podem ser usados para determinar as coordenadas dos vértices extremos da região delimitada. Há, também, fórmulas para calcular o número de vértices e a dimensão dos limites na região. As fórmulas, entretanto, requerem que os limites inferiores e superiores sejam consistentes.

4.6.3 Detecção de Inconsistência dos Limites

Piepel [1983] apresentou fórmulas para verificar a consistência dos limites das proporções dos componentes

$$0 \leq L_i \leq x_i \leq U_i \leq 1 \quad i = 1, 2, \dots, q \quad \text{e} \quad \sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (35)$$

Os limites da **Equação 35** são ditos ser consistentes quando as possíveis combinações dos x_i , $i = 1, 2, \dots, q$ para essa região, para todas as proporções dos componentes (não necessariamente todas simultaneamente) atendem seus limites inferiores ($x_i = L_i$) e todas as proporções dos componentes atendem seus limites superiores ($x_i = U_i$). Por exemplo, o conjunto de limites:

$$\begin{aligned} 0 &\leq x_1 \leq 0.1 \\ 0.1 &\leq x_2 \leq 0.2 \\ 0.6 &\leq x_3 \leq 0.8 \end{aligned} \quad (36)$$

não é consistente, ou é inconsistente, porque x_3 não pode ser tão baixo como 0,6 (isto é, não há nenhuma combinação ou mistura dos componentes com $x_3 = L_3 = 0.6$). O valor mínimo de x_3 é $x_3 = (1 - U_1 - U_2) = 0.7$. Um outro conjunto de limites:

$$\begin{aligned}
0.3 &\leq x_1 \leq 0.8 \\
0.1 &\leq x_2 \leq 0.5 \\
0.2 &\leq x_3 \leq 0.6
\end{aligned} \tag{37}$$

também é inconsistente, porque o limite superior $U_1 = 0.8$ para x_1 é inaceitável, se U_1 no conjunto for 0,7, então, o conjunto dos limites é consistente.

Para verificar a consistência dos limites na **Equação 35** ou quantificar os mesmos, para qualquer inconsistência nos limites, primeiro calcula-se o intervalo de cada x_i :

$$R_i = U_i - L_i, \quad i = 1, 2, \dots, q$$

então:

$$R'_i = \frac{R_i}{1 - \sum_{i=1}^q L_i}, \quad i = 1, 2, \dots, q \tag{38}$$

representa o intervalo do L-pseudocomponente, x'_i . Agora, se para qualquer i , $R'_i > 1$, que é:

$$R'_i > 1 - \sum_{i=1}^q L_i \quad \text{ou} \quad U_i + \sum_{j \neq i}^q L_j > 1 \tag{39}$$

então, U_i é inaceitável, como foi o caso de U_1 em (37), então $R'_1 = 0.5/0.4 = 1.2 > 1$. O limite inferior, L_i , também, é inaceitável se para qualquer i ,

$$\sum_{j \neq i}^q R'_j < 1 \quad \text{ou} \quad L_i + \sum_{j \neq i}^q U_j < 1 \tag{40}$$

como na **Equação 34** é inaceitável, pois $R'_1 + R'_2 = (0.10/0.30 + 0.1/0.3) = 0.67 < 1$.

Outra maneira de detectar a inconsistência dos limites, causada por um L_i inaceitável é através do uso de U-pseudocomponentes. O tamanho linear do U-simplex (R_U) e o tamanho linear do L-simplex (R_L) são definidos como:

$$R_U = \sum_{i=1}^q U_i - 1 \quad \text{e} \quad R_L = 1 - \sum_{i=1}^q L_i \tag{41}$$

assim, se para qualquer i , $R'_i > R_U$, então L_i é inaceitável. [Crosier, 1984]

Quando os limites ou as restrições não são consistentes deve-se fazer os ajustes nesses limites. Os ajustes são feitos em todos limites que são inaceitáveis (isto é, redefine-se novamente esses limites), ou em alguns dos limites em x_i .

A consistência dos limites é necessária para calcular a dimensão da região delimitada pelos limites, bem como, no uso de U-pseudocomponentes para calcular as coordenadas dos vértices extremos da região delimitada.

4.6.4 Transformação para Limites Consistentes

O conjunto de limites inconsistentes pode ser ajustado para um conjunto consistente, mas isto afetará a forma e o tamanho da região experimental. Para ilustrar, considera-se as seguintes restrições para x_1, x_2 , e x_3 :

$$0,20 \leq x_1 \leq 0,40 \quad 0,20 \leq x_2 \leq 0,60 \quad 0,18 \leq x_3 \leq 0,70 \quad (42)$$

Os intervalos dos componentes são $R_1 = 0,40 - 0,20 = 0,20$, $R_2 = 0,40$ e $R_3 = 0,52$, então:

$$R_L = 1 - 0,58 = 0,42 \quad R_U = 1,70 - 1 = 0,70$$

e então, $R_3 > R_L$, desta maneira o limite superior $U_3 = 0,70$ não é adequado e o conjunto de limites da Equação 42 é inaceitável. U_3 pode ser recalculado pelo limite definido pela Equação 43:

$$U_i^* = L_i + R_L \quad (43)$$

onde $R_L = 1 - \sum_i L_i$ é usado para determinar se os limites são consistentes.

Como $U_3^* = L_3 + R_L = 0,18 + 0,42 = 0,60$, então os limites são consistentes e $R_U = 0,60$.

Também pode-se forçar os limites a serem consistentes pela alteração dos limites inferiores. Por exemplo se $U_3 = 0,70$ é mantido como limite superior para x_3 , então para alterar os limites de da **Equação 42** para torná-los consistentes deve-se abaixar L_1 de 0,20 para 0,10, ou abaixar L_2 de 0,20 para 0,10 ou abaixar ambos L_1 e L_2 em quantidades iguais a 0,05, para dar $L_1 = 0,15$ e $L_2 = 0,15$. Todos esses casos apresentam alterações na forma e tamanho da região experimental em função das mudanças dos limites. A **Figura 13** mostra a região definida quando muda-se o limite superior $U_3 = 0,70$ para $U_3^* = 0,60$. A região é delimitada por cinco vértices, os quais as coordenadas (x_1, x_2, x_3) são $(0,40; 0,42; 0,18)$ para o vértice 1, $(0,40; 0,20; 0,40)$ para o vértice 2, $(0,20; 0,20; 0,60)$ para o vértice 3, $(0,20; 0,60; 0,20)$ para o vértice 4 e $(0,22; 0,60; 0,18)$ para o vértice 5.

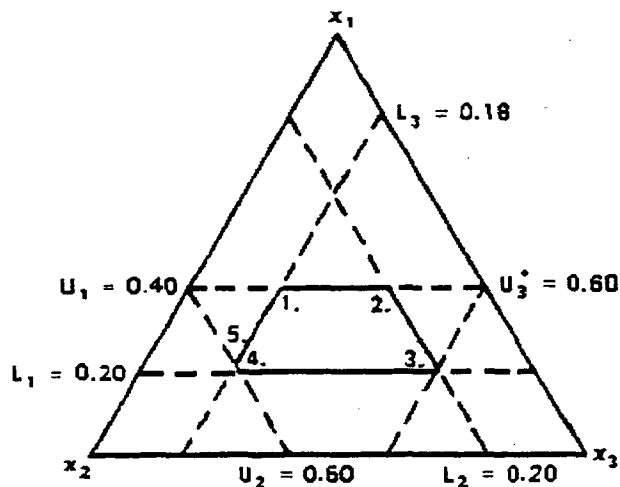


Figura 13 Região definida pelos limites $0,20 \leq x_1 \leq 0,40$, $0,20 \leq x_2 \leq 0,60$, $0,18 \leq x_3 \leq 0,60 = U_3^*$. [Cornell, 1990a: 163]

4.6.5 Escolha do Conjunto de Pseudocomponentes

Tanto L-pseudocomponentes como U-pseudocomponentes são usados como alternativas para o uso no lugar dos componentes originais, quando restrições aos limites superiores e inferiores são feitas para x_i .

Quando alguns ou todas as proporções da mistura têm restrições nos valores dos limites inferiores (L_i) de x_i , a região experimental, ou região delimitada, fica dentro do simplex original

e seus vértices são alinhados também com os vértices do simplex original. A transformação para L-pseudocomponentes é feita pela **Equação 25**:

$$x'_i = \frac{x_i - L_i}{1 - \sum_{i=1}^q L_i} \quad (25)$$

O conjunto de experimentos em L-pseudocomponentes e as proporções originais é calculado usando a **Equação 28** já mencionada. Um modelo em L-pseudocomponentes é, então ajustado aos dados que são coletados nos pontos experimentais.

Quando alguns ou todas as proporções dos componentes são restritas a valores dos limites superiores, U_i , em x_i , os U-pseudocomponentes são usados e definidos como na **Equação 32**:

$$u_i = \frac{U_i - x_i}{\sum_{i=1}^q U_i - 1} \quad (32)$$

O U-simplex tem a orientação oposta ou reversa da orientação do simplex em x_i (referido muitas vezes por x-simplex). Os vértices do U-simplex podem se estender além dos limites do x-simplex. Contudo, se $\sum_{i=1}^q U_i - U_{\min} < 1$, onde U_{\min} é o mínimo dos U_i , então o U-simplex fica inteiramente dentro do x-simplex e o U-simplex é a região experimental. Neste caso, a quantidade $R_U = \sum_{i=1}^q U_i - 1$ é o comprimento dos vértices dos U-pseudocomponentes.

Quando algumas ou todas as proporções dos componentes são limitadas a valores superiores (U_i) e inferiores (L_i) em x_i , a primeira etapa na definição do uso de L-pseudocomponentes ou U-pseudocomponentes é verificar a consistência dos limites inferiores e superiores. Isso é feito comparando cada intervalo, $R_i = U_i - L_i$ com $R_L = 1 - \sum_{i=1}^q L_i$ e $R_U = \sum_{i=1}^q U_i - 1$. Se qualquer $R_i > R_L$, então isso indica a inconsistência do limite superior U_i e se qualquer $R_i > R_U$, então isso indica a inconsistência do limite inferior L_i . A inconsistência do limite deve ser substituída pelo seu respectivo limite $U_i^* = L_i + R_L$ e $L_i^* = U_i - R_U$, para tomar o conjunto de limites consistentes.

A escolha de trabalhar com L-pseudocomponentes x'_i , ou U-pseudocomponentes, u_i depende da forma da região experimental. Se $R_L < R_U$, então o simplex L-pseudocomponentes é menor em tamanho do que o simplex U-pseudocomponentes e, também, se o L-simplex está inteiramente dentro do U-simplex, então os x'_i são escolhidos para serem usados, caso contrário, se usa u_i . Se $R_U < R_L$, o U-simplex é menor em tamanho do que o L-simplex, e além disso, se o U-simplex fica inteiramente dentro do L-simplex, então os u_i são escolhidos para o uso. Se nenhum simplex está dentro do outro, ou se $R_L = R_U$, então a região experimental não é um simplex, e u_i são escolhidos para a construção dos experimentos.

5 MATERIAL E MÉTODOS

Para a aplicação da metodologia de delineamento de misturas foram formuladas fritas transparentes do tipo borossilicato de chumbo, pelo fato de ser um sistema simples com apenas três componentes, e fritas transparentes sem chumbo, um sistema mais complexo, com sete componentes.

O procedimento experimental foi dividido nas etapas de planejamento experimental (ou definição das formulações) e na de obtenção das fritas e medição das propriedades.

Os experimentos foram realizados na empresa Ferro Enamel, unidade de Criciúma e no Centro de Tecnologia em Cerâmica – CTC, também em Criciúma.

5.1 Fritas de Borossilicato de Chumbo

5.1.1 Planejamento Experimental das Formulações

Foram formuladas seis fritas do tipo borossilicato de chumbo, cujos percentuais dos constituintes SiO_2 , PbO e B_2O_3 foram variados de acordo com um delineamento em pseudocomponentes, L-simplex $\{3, 2\}$, mostrado na Figura 14.

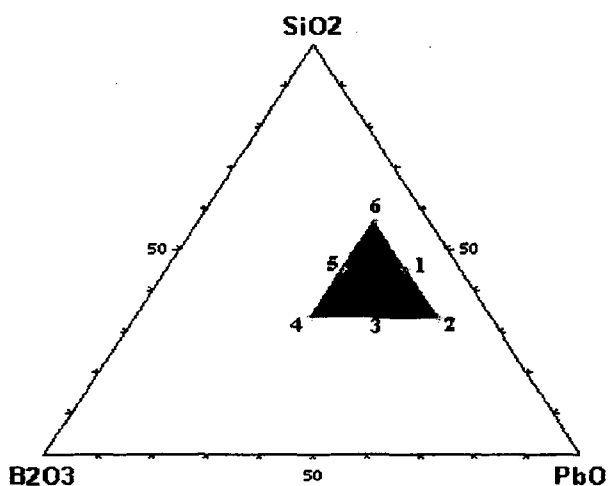


Figura 14 Sub-região do simplex original utilizada para formulação de fritas do tipo borossilicato de chumbo contendo PbO , SiO_2 e B_2O_3 e 3% de NaNO_3 .

O L-simplex (região delimitada) da **Figura 14** foi obtido a partir da fórmula número 1 (do triângulo interior) com:

45 % de SiO_2

45 % de PbO

10 % de B_2O_3

3 % de NaNO_3 (fixo)

Com base em informação da indústria de fritas foram feitas as seguintes restrições nos limites dos três componentes:

$$0,333 \leq \text{SiO}_2 = x_1$$

$$0,333 \leq \text{PbO} = x_2$$

$$0,10 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 0,333 = x_3$$

Nesse caso, como não se explora totalmente o simplex (somente uma sub-região), os componentes B_2O_3 , PbO e SiO_2 foram redefinidos como L-pseudocomponentes x'_i , pois estes apresentam restrições nos seus limites inferiores, L_i .

As coordenadas dos seis pontos experimentais do L-simplex {3,2} foram obtidas utilizando as **Equações 27 e 28**, sendo $L_1=L_2=0,333$ e $L_3=0,10$ e

$$L = \sum_{i=1}^3 L_i = 0,333 + 0,333 + 0,10 = 0,766.$$

Assim:

$$\begin{aligned} (x'_1, x'_2, x'_3) = (1, 0, 0) &= (x_1, x_2, x_3) = (56,7; 33,3; 10,0) \\ &= (0, 1, 0) = (33,3; 56,7; 10,0) \\ &= (0, 0, 1) = (33,3; 33,3; 33,3) \\ &= (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) = (45,0; 45,0; 10,0) \\ &= (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) = (45,0; 33,3; 21,7) \\ &= (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) = (33,3; 45,0; 21,7) \end{aligned}$$

As seis formulações do delineamento L-simplex {3,2} da **Figura 14** são apresentadas na **Tabela 3**.

Tabela 3 Fórmulas das seis fritas de borossilicato de chumbo obtidas através do delineamento L-simplex.

Fórmula	B1	B2	B3	B4	B5	B6
% SiO ₂	45,0	33,3	33,3	33,3	45,0	56,7
% PbO	45,0	56,7	45,0	33,3	33,3	33,3
% B ₂ O ₃	10,0	10,0	21,7	33,3	21,7	10,0
%NaNO ₃	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0

O percentual fixo de 3 % de nitrato de sódio é adicionado para evitar a redução do óxido de chumbo. [Stefanov, 1988]

As seis fórmulas do delineamento apresentadas (seis pontos experimentais) permitem somente a construção dos modelos linear e quadrático.

Foram feitas, ainda, duas formulações aleatórias dentro da região delimitada pelo simplex, para que fosse possível fazer a avaliação do modelo mais adequado para representar as propriedades, **Tabela 4:**

Tabela 4 Fórmulas das duas fritas de borossilicato de chumbo adicionais.

Fórmula	B7	B8
% SiO ₂	43,0	40,0
% PbO	39,0	39,0
% B ₂ O ₃	18,0	21,0
%NaNO ₃	3,0	3,0

5.1.2 Obtenção das Fritas e Medição das Propriedades

Com os pontos do delineamento definidos, fez-se a escolha das matérias-primas e calculou-se, com ajuda de um software da empresa Ferro Enamel, as respectivas quantidades em massa. Foi utilizado quartzo #200 como fonte de sílica, litargírio (PbO) como fonte de óxido de chumbo, ácido bórico como fonte de boro e, além disso, foi acrescentado nitrato de sódio como fonte de nitrato. As análises químicas das matérias-primas são mostradas na **Tabela 5.**

As proporções dos componentes do delineamento foram utilizadas em base mássica, considerando a prática industrial.

Tabela 5 Análise química das matérias-primas utilizadas nas formulações.

Quartzo	% massa	Nitrato	% massa	Ác. bórico	% massa	Litargírio	% massa
SiO ₂	99,22	NaNO ₃	99,40	H ₃ BO ₃	99,80	PbO	99,82
Al ₂ O ₃	0,18	Cl ⁻	0,30	Fe ₂ O ₃	-	Fe ₂ O ₃	-
Fe ₂ O ₃	0,10	SO ₄ ²⁻	-	Insolúvel	-	Pb livre	-
TiO ₂	0,03	Umidade	0,28	SO ₄ ²⁻	-	SO ₄ ²⁻	-
Umidade	0,18			Na ₂ O	-	Insolúvel	-
P.F.	0,25			Umidade	0,20	Umidade	0,18

Com as quantidades das matérias-primas definidas, foi realizada a pesagem e a fusão em cadinho, obtendo-se, assim, as oito fritas para a análise. As propriedades de interesse – coeficiente de dilatação térmica, brilho, ponto de amolecimento e dureza – foram medidas para cada uma das formulações do delineamento.

Para analisar os aspectos relacionados à superfície, como brilho e transparência foi feita a aplicação a bino dos esmaltes em peças de biqueima. Os esmaltes foram obtidos com a composição padrão de 93% de frita, 6,5% de caulim, 0,5% de bentonita, 0,15% de CMC em 150 ml de água. O tempo de moagem em moinho excêntrico foi de 25 minutos. Tomou-se o cuidado de verificar e, caso necessário, ajustar a densidade, o resíduo e a viscosidade dos seis esmaltes para valores similares. As peças foram queimadas em forno de passagem de laboratório a 1000 °C durante 2 horas.

O brilho foi medido utilizando um brilhômetro micro-TRI-gloss, de acordo com normas ASTM, DIN e ISO. Após a calibração com uma superfície preta padrão, o brilhômetro foi posicionado sobre as superfícies das peças esmaltadas. O valor numérico fornecido corresponde à reflexão da superfície quando incide-se sobre a mesma uma luz com um ângulo de incidência de 20°.

O coeficiente de expansão térmica e o ponto de amolecimento das fritas foram medidos num dilatômetro Orton com taxa de aquecimento de 7°C/min. Os corpos de prova para o ensaio dilatométrico foram preparados através da moagem a seco das fritas. O pó obtido foi pressionado

levemente sobre uma navícula e queimado a 850°C. O acabamento superficial e dimensional foi realizado com esmeril.

As medidas de dureza Mohs foram realizadas com um kit de dureza Mohs Biosystems. Foi aplicada uma pressão uniforme sobre as superfícies das peças esmaltadas com cada mineral do kit até se observar a presença de riscos.

5.2 Fritas Transparentes sem Chumbo

5.2.1 Planejamento Experimental das Formulações

Para a formulação de fritas transparentes sem chumbo, utilizando delineamento de misturas, foi utilizado o intervalo de composições proposto na literatura [Albaro, 1997:120]

$$50 \leq \text{SiO}_2 \leq 65\%$$

$$3 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 12\%$$

$$8 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 20\%$$

$$3 \leq \text{CaO} \leq 8\%$$

$$4 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 10\%$$

$$2 \leq \text{K}_2\text{O} \leq 6\%$$

$$0 \leq \text{ZnO} \leq 8\%$$

Como pode se observar, essa frita tem sete componentes, o que torna complexa a utilização da metodologia de delineamento de misturas. Portanto, para tornar o número de componentes do delineamento menor (por opção, 4), agruparam-se os óxidos CaO, Na₂O, K₂O e ZnO em um dos vértices do tetraedro (como mostrado na **Figura 15**), pois estes basicamente atuam como fundentes na formulação.

Optou-se por analisar somente três teores de B₂O₃: 15%, 17% e 19%, ou seja, estudou-se três níveis (ou planos) de B₂O₃. Assim, estudou-se os três simplex triangulares, mostrados na **Figura 16**.

O agrupamento dos óxidos R₂O + RO num único vértice, fez com que fosse necessário definir um limite inferior e superior para esse vértice, uma vez que todos os componentes (CaO, Na₂O, K₂O e ZnO) são restritos nos limites inferiores e superiores. O limite inferior para R₂O + RO foi definido como a soma dos limites inferiores destes óxidos no intervalo de composição,

ou seja, $(3 + 4 + 2 + 0) = 9\%$. E, da mesma forma, o limite superior é $(8 + 10 + 6 + 8) = 32$.
Portanto, $R_2O + RO$ foi restrito a: $9\% \leq R_2O \leq 32\%$.

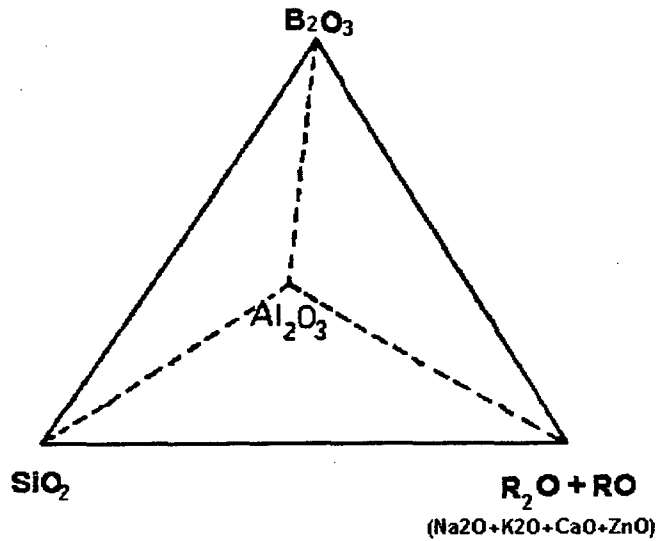


Figura 15 Simplex para a formulação de uma frita transparente sem chumbo, em que os óxidos CaO , Na_2O , K_2O e ZnO são agrupados num dos vértices do tetraedro.

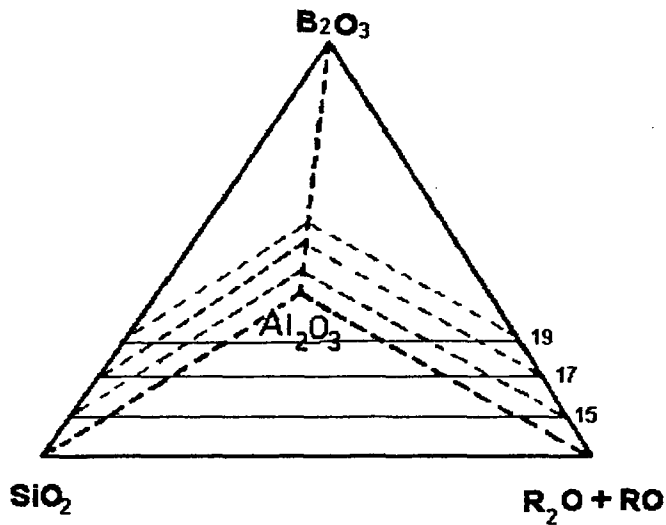


Figura 16 Cortes no tetraedro ilustrando os planos definidos pelos teores de 15, 17 e 19 % de B_2O_3 .

Ainda foi necessário definir qual o percentual que os óxidos CaO, Na₂O, K₂O e ZnO teriam quando a soma R₂O + RO tivesse um certo valor, por exemplo, se R₂O + RO = 9, qual o percentual de CaO, Na₂O, K₂O e ZnO.

Optou-se também, por estabelecer um percentual fixo dos componentes CaO, Na₂O, K₂O e ZnO no somatório R₂O + RO. Esse percentual foi obtido fazendo a razão entre o limite máximo de cada óxido no intervalo de composição proposto e o limite máximo do somatório R₂O + RO que é 32%. Isso porque com os percentuais médios, quando é feita a formulação real da frita, alguns dos percentuais dos óxidos extrapolavam os limites indicados no intervalo. Os percentuais obtidos foram:

$$\% \text{CaO} = 8/32 \cdot 100 = 25\%$$

$$\% \text{Na}_2\text{O} = 10/32 \cdot 100 = 31,25\%$$

$$\% \text{K}_2\text{O} = 6/32 \cdot 100 = 18,75\%$$

$$\% \text{ZnO} = 8/32 \cdot 100 = 25\%$$

Portanto, os percentuais CaO=25%, Na₂O=31,25%, K₂O=18,75% e ZnO=25%, foram fixos para qualquer valor do somatório R₂O + RO, com a finalidade de avaliar a influência da variação dos percentuais do somatório na mistura.

O fato de se estabelecer três valores fixos para B₂O₃ (15, 17 e 19%) fez com que somente as proporções dos componentes SiO₂ = x₁, Al₂O₃ = x₂ e Σ R₂O+RO = x₃, fossem variadas dentro dos limites estabelecidos em cada um dos planos triangulares.

Para B₂O₃ = 15%, os três componentes SiO₂, Al₂O₃ e Σ R₂O+RO abrangem 85% da mistura. Esses componentes são restritos pelos seguintes limites:

$$50 \leq \text{SiO}_2 = x_1 \leq 65\%$$

$$3 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 = x_2 \leq 12\%$$

$$9 \leq \text{R}_2\text{O} + \text{RO} = x_3 \leq 32\%$$

As proporções dos componentes x₁, x₂ e x₃ possuem restrições nos limites inferiores e superiores e, então, a região experimental não assume uma forma regular, ou seja, não foi um simplex, e os componentes tiveram que ser redefinidos como pseudocomponentes.

Inicialmente, foi necessário verificar a consistência desses limites. Como os três componentes x_1 , x_2 e x_3 devem abranger 85% da mistura, o maior limite superior dos componentes somado com os outros dois limites inferiores deve somar 85%. Como nesse caso $(65 + 3 + 9) = 77 \neq 85$, optou-se por aumentar o limite inferior de x_3 (RO_2+RO) de 9 para 17%, então:

$$\begin{aligned} 50 &\leq SiO_2 = x_1 \leq 65\% \\ 3 &\leq Al_2O_3 = x_2 \leq 12\% \\ 17 &\leq R_2O + RO = x_3 \leq 32\% \end{aligned}$$

A região experimental foi, então, obtida quando os percentuais dos componentes da mistura (no caso x_1 , x_2 e x_3) somam 100%. Fazendo-se a transformação: $x_i = P_i/0,85$, onde os P_i são os limites inferiores e superiores dos componentes, obteve-se:

$$\begin{aligned} 58,82 &\leq SiO_2 = x_1 \leq 76,47\% \\ 3,53 &\leq Al_2O_3 = x_2 \leq 14,12\% \\ 20,0 &\leq R_2O + RO = x_3 \leq 37,65\% \end{aligned}$$

Testando a consistência dos limites, verificou-se que todos os limites são consistentes:

$$\begin{aligned} R_1 &= U_1 - L_1 = 0,7647 - 0,5882 = 0,1765 \\ R_2 &= 0,1059 \\ R_3 &= 0,1765 \\ R_L &= 1 - \sum L_i = 1 - (0,5882 + 0,0353 + 0,20) = 0,1765 \\ R_U &= \sum U_i - 1 = 0,2824 \\ R_i &> R_L \text{ indica a inconsistência do limite superior } U_i, \\ R_i &> R_U \text{ indica a inconsistência do limite inferior } L_i. \end{aligned}$$

Nesse caso, $R_i < R_L$ e $R_i < R_U$, o que indica que todos os três limites são consistentes. A interseção desses três limites forneceu o poliedro com quatro vértices, mostrado na **Figura 17**, que

não é um simplex (região hachurada).

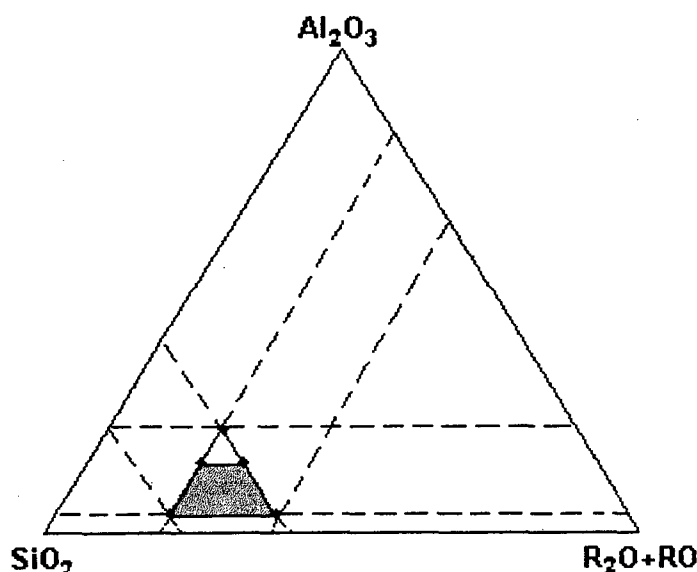


Figura 17 Região experimental obtida pelas restrições dos limites inferiores e superiores quando $B_2O_3 = 15\%$ (região hachurada), e simplex (triângulo interior) obtido através da extrapolação do limite superior de Al_2O_3 de 12% para 18% .

Com intuito de simplificar a análise e a determinação dos parâmetros do modelo (superfície de resposta), o limite superior de $Al_2O_3 = x_2$ foi extrapolado, a fim de tornar a região delimitada pelos limites dos componentes um simplex, como mostra também a **Figura 17**.

Como $R_L < R_U$ o simplex L-pseudocomponentes foi escolhido para ser usado. Para as fritas transparentes sem chumbo foram definidos sete pontos experimentais no L-simplex. Isso permite ajustá-los aos modelos quadrático e cúbico especial. As coordenadas dos sete pontos experimentais do L-simplex foram obtidas através das **Equações 27 e 28**:

$$\begin{aligned}
 (\dot{x}_1, \dot{x}_2, \dot{x}_3) &= (1, 0, 0) = (x_1, x_2, x_3) = (76,47; 3,53; 20,0) \\
 &= (0, 1, 0) = (58,82; 21,18; 20,0) \\
 &= (0, 0, 1) = (58,82; 3,53; 37,65) \\
 &= (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) = (67,65; 12,35; 20,0) \\
 &= (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) = (67,65; 3,53; 28,82) \\
 &= (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) = (58,82; 12,35; 28,83) \\
 &= (\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}) = (64,70; 9,41; 25,89)
 \end{aligned}$$

O percentual real de cada componente foi obtido multiplicando as coordenadas dos sete pontos obtidos por 0,85, ou seja, fazendo a transformação inversa.

As sete fórmulas obtidas para o teor fixo de 15% para B_2O_3 são apresentadas na Tabela

6.

Tabela 6 Fórmulas obtidas para o percentual de $B_2O_3=15\%$.

Fórmula	TR/1	TR/2	TR/3	TR/4	TR/5	TR/6	TR/7
% SiO_2	65,0	50,0	50,0	57,5	57,5	50,0	55,0
% Al_2O_3	3,0	18,0	3,0	10,5	3,0	10,5	8,0
% B_2O_3	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
% R_2O+RO	17,0	17,0	32,0	17,0	24,5	24,5	22,0

Portanto, o limite superior de Al_2O_3 foi extrapolado de 12% para 18%. Foram feitas, ainda, duas formulações aleatórias (dentro do L-simplex) com objetivo de avaliar o modelo obtido:

Tabela 7 Fórmulas adicionais para o percentual de $B_2O_3=15\%$.

Fórmula	TR/8	TR/9
% SiO_2	60,0	53,75
% Al_2O_3	5,0	5,0
% B_2O_3	15,0	15,0
% R_2O+RO	20,0	26,25

A Figura 18 mostra a localização das sete fórmulas do delineamento L-simplex.

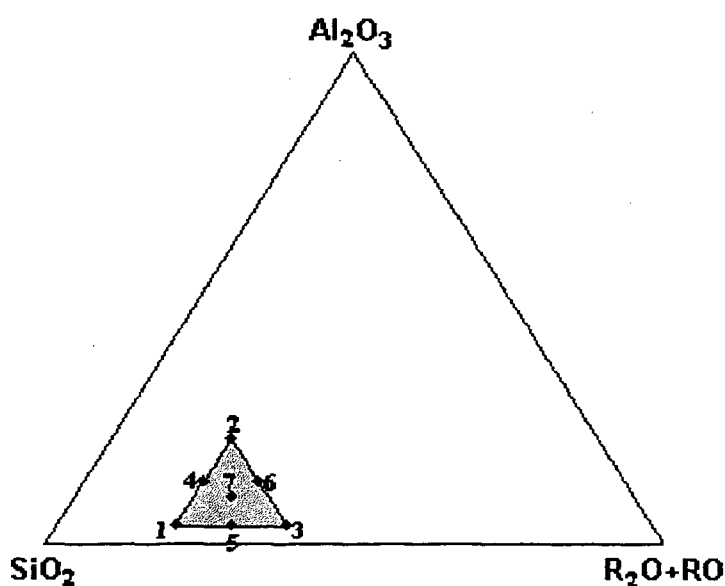


Figura 18 Sub-região do-simplex definida para as formulações com 15% de B_2O_3 .

Os percentuais dos componentes CaO, Na₂O, K₂O e ZnO foram calculados para as nove fórmulas utilizando os percentuais fixos estipulados previamente para ambos. Por exemplo, na fórmula TR1:

$$R_2O + RO = 17\%$$

$$CaO = 17 \times 0,25 = 4,25\%$$

$$Na_2O = 17 \times 0,3125 = 5,31\%$$

$$K_2O = 17 \times 0,1875 = 3,19\%$$

$$ZnO = 17 \times 0,25 = 4,25\%$$

As fórmulas finais para obtenção das fritas são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 Fórmulas finais para a fusão das fritas transparentes sem chumbo com teor fixo de 15% para B₂O₃.

Fórmulas	TR/1	TR/2	TR/3	TR/4	TR/5	TR/6	TR/7	TR/8	TR/9
%SiO ₂	65,0	50,0	50,0	57,5	57,5	50,0	55,0	60,0	53,75
%Al ₂ O ₃	3,0	18,0	3,0	10,5	3,0	10,5	8,0	5,0	5,0
%B ₂ O ₃	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
%CaO	4,25	4,25	8,0	4,25	6,12	6,12	5,5	5,0	6,56
%Na ₂ O	5,31	5,31	10,0	5,31	7,66	7,66	6,88	6,25	8,2
%K ₂ O	3,19	3,19	6,0	3,19	4,60	4,60	4,12	3,75	4,93
%ZnO	4,25	4,25	8,0	4,25	6,12	6,12	5,5	5,0	6,56
%NaNO ₃	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

O percentual fixo de NaNO₃ foi utilizado para evitar redução dos óxidos constituintes durante o processo de fritagem. [Stefanov, 1988]

O mesmo procedimento descrito para a formulação das fritas com 15% de B₂O₃ foi realizado para definir as fórmulas com o teor de 17% de B₂O₃, com a diferença de que se detectou a inconsistência do limite superior do componente 3 (R₂O+RO).

$$50 \leq SiO_2 = x_1 \leq 65\%$$

$$3 \leq Al_2O_3 = x_2 \leq 12\%$$

$$9 \leq R_2O + RO = x_3 \leq 32\%$$

Para B₂O₃=17%,

Os três componentes restritos pelos limites inferiores e superiores abrangem somente 83% da mistura.

Inicialmente, aumentou-se o percentual de x_3 de 9 para 15% para que a soma do maior limite superior, U_1 , com os outros dois limites inferiores, L_2 e L_3 fosse 83%. E, após fazer a transformação $x_i = P_i/0,83$ obteve-se:

$$\begin{aligned} 60,2 \leq SiO_2 = x_1 &\leq 78,3\% \\ 3,6 \leq Al_2O_3 = x_2 &\leq 14,4\% \\ 18,1 \leq R_2O + RO = x_3 &\leq 38,5\% \end{aligned}$$

Verificando a consistência dos limites:

$$R_1 = 0,181 \quad R_2 = 0,18 \quad R_3 = 0,204 \quad R_L = 0,181 \quad R_U = 0,312$$

Como $R_3 > R_U$, U_3 é inconsistente. Para torná-lo consistente utilizou-se a **Equação 43**:

$$U_3^* = L_3 + R_L = 0,181 + 0,181 = 0,362,$$

e, os limites dos três componentes tornaram-se:

$$\begin{aligned} 60,2 \leq x_1 &\leq 78,3\% \\ 3,6 \leq x_2 &\leq 14,4\% \\ 18,1 \leq x_3 &\leq 36,2\% \end{aligned}$$

A região delimitada por esses limites também não forma um simplex, e optou-se novamente pela extrapolação do limite superior de alumina, de 12% para 18%, para obtenção de um simplex em pseudocomponentes.

As coordenadas dos pontos experimentais foram obtidas usando novamente as **Equações 27 e 28**:

$$\begin{aligned} (x'_1, x'_2, x'_3) = (1, 0, 0) &= (x_1, x_2, x_3) = (78,3; 3,6; 18,1) \\ &= (0,1, 0) = (60,2; 21,7; 18,1) \\ &= (0, 0, 1) = (60,2; 3,6; 36,2) \\ &= (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) = (69,25; 12,65; 18,1) \\ &= (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) = (69,25; 3,6; 27,15) \\ &= (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) = (60,2; 12,65; 27,15) \\ &= (\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}) = (66,2; 9,6; 24,2) \end{aligned}$$

A região experimental com os sete pontos do delineamento é apresentada na **Figura 19**.

Também foram feitas duas formulações aleatórias a fim de avaliar os modelos. As nove fórmulas obtidas para a produção das fritas com teor fixo de 17% de B_2O_3 são mostradas na **Tabela 9**

Para o percentual fixo de 19% de B_2O_3 , também foi constatada a inconsistência do limite superior do componente x_3, U_3 .

$$\begin{array}{l} \text{Para } B_2O_3=19\%: \\ 50 \leq x_1 \leq 65\% \\ 3 \leq x_2 \leq 12\% \\ 9 \leq x_3 \leq 32\% \end{array}$$

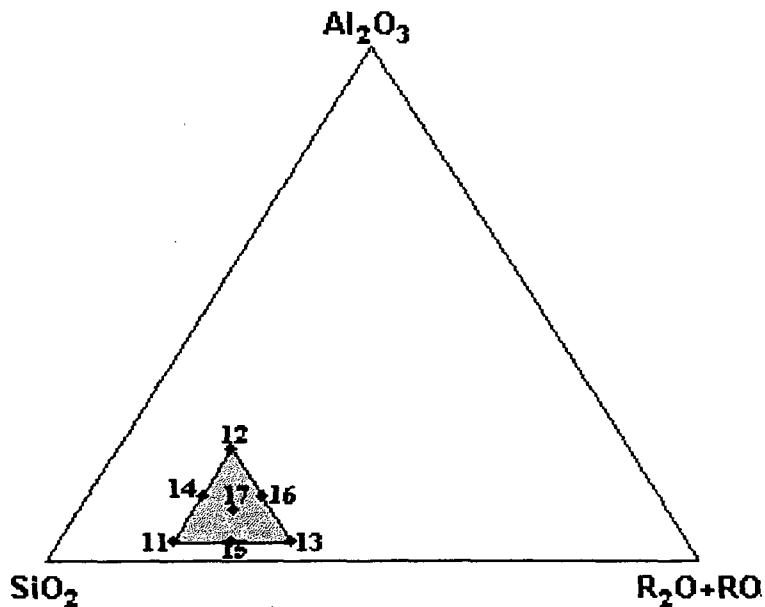


Figura 19 Região experimental para formulação de fritas transparentes com teor fixo de 17% de B_2O_3 e as seguintes restrições nos limites dos componentes: $60,2 \leq SiO_2 \leq 78,3\%$ $3,6 \leq Al_2O_3 \leq 14,4\%$ $18,1 \leq R_2O+RO \leq 36,2\%$

Tabela 9 Formulações obtidas para o teor fixo de 17% de B₂O₃.

Fórmulas	TR/11	TR/12	TR/13	TR/14	TR/15	TR/16	TR/17	TR/18	TR/19
%SiO ₂	65,0	50,0	50,0	57,5	57,48	50,0	54,98	60,0	50,63
%Al ₂ O ₃	3,0	18,0	3,0	10,5	3,0	10,5	8,0	5,23	9,71
%B ₂ O ₃	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0
%CaO	3,75	3,75	7,5	3,75	5,63	5,62	5,0	4,44	5,67
%Na ₂ O	4,7	4,7	9,4	4,7	7,04	7,04	6,26	5,55	7,08
%K ₂ O	2,8	2,8	5,6	2,8	4,22	4,22	3,76	3,34	4,24
%ZnO	3,75	3,75	7,5	3,75	5,63	5,62	5,0	4,44	5,67
%NaNO ₃	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Novamente, alterou-se o limite inferior de x_3 de 9 para 13%, para que $U_1 + L_2 + L_3 = 81\%$ e fez-se a transformação $x_i = P_i/0,81$:

$$61,73 \leq x_1 \leq 80,25\%$$

$$3,70 \leq x_2 \leq 14,82\%$$

$$16,05 \leq x_3 \leq 39,51\%$$

Verificou-se a consistência dos limites:

$$R_1 = 0,1852 \quad R_2 = 0,1112 \quad R_3 = 0,2346 \quad R_L = 0,1852 \quad R_U = 0,3458$$

e, como $R_3 > R_U$, detectou-se a inconsistência do limite superior do componente x_3 , U_3 . Calculou-se, então, o novo limite superior para o componente x_3 , U_3^* , e as restrições nos limites dos componentes tornaram-se:

$$61,73 \leq x_1 \leq 80,25\%$$

$$3,70 \leq x_2 \leq 14,82\%$$

$$16,05 \leq x_3 \leq 34,57\%$$

A região delimitada por essas restrições não é um simplex, e como nos dois casos anteriores (B₂O₃=15 e 17%) também optou-se por tornar a região experimental um simplex em L-pseudocomponentes, sendo que as coordenadas dos vértices dos pontos experimentais foram obtidas da maneira já descrita anteriormente. O limite superior de alumina, também, foi extrapolado de 12% para 18% como nos casos anteriores.

A Figura 20 mostra a região experimental para o percentual fixo de 19% de B_2O_3 , e a Tabela 10 mostra as nove fórmulas obtidas (sete do delineamento e duas aleatórias).

Tabela 10 Formulações obtidas para o teor fixo de 19% de B_2O_3 .

Fórmulas	TR/21	TR/22	TR/23	TR/24	TR/25	TR/26	TR/27	TR/28	TR/29
% SiO_2	65,0	50,0	50,0	57,5	57,5	50,0	55,0	60,0	52,5
% Al_2O_3	3,0	18,0	3,0	10,5	3,0	10,5	8,0	5,5	5,5
% B_2O_3	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0
% CaO	3,25	3,25	7,0	3,25	5,12	5,12	4,5	3,88	5,75
% Na_2O	4,06	4,06	8,75	4,06	6,41	6,41	5,62	4,84	7,19
% K_2O	2,44	2,44	5,25	2,44	3,85	3,85	3,38	2,9	4,31
% ZnO	3,25	3,25	7,0	3,25	5,12	5,12	4,5	3,88	5,75
% $NaNO_3$	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

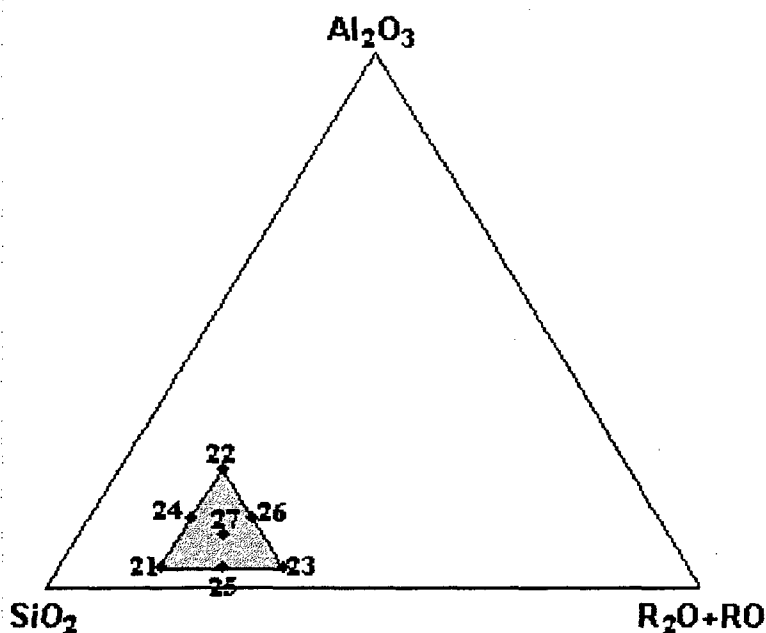


Figura 20 Região experimental para formulação de fritas transparentes com teor fixo de 19% de B_2O_3 e as seguintes restrições nos limites dos componentes: $61,73 \leq SiO_2 \leq 80,25\%$ $3,70 \leq Al_2O_3 \leq 14,82\%$ $16,05 \leq R_2O+RO \leq 34,57\%$

5.2.2 Obtenção das Fritas e Medição das Propriedades

Para a obtenção das 27 fritas formuladas (nove para cada um dos teores de B_2O_3), foram selecionadas as matérias-primas

- Quartzos # 200 Fonte de SiO_2 ;
- Caulim Fonte de Al_2O_3 , SiO_2 e K_2O ;
- Ácido Bórico Fonte de B_2O_3 ;
- Barrilha Fonte de Na_2O ;
- Calcário de conchas Fonte de CaO ;
- Carbonato de Potássio fonte de K_2O ;
- Óxido de Zinco Fonte de ZnO ;
- Nitrato de Sódio Fonte de $NaNO_3$

As análises químicas das matérias-primas utilizadas são mostradas na **Tabela 11**.

Tabela 11 Análise química das matérias-primas utilizadas para a formulação das 27 fórmulas de fritas transparentes sem chumbo.

Caulim	% massa	Calcário	% massa	Óx. zinco	% massa
SiO_2	47,50	SiO_2	0,64	ZnO	99,40
Al_2O_3	37,50	Al_2O_3	0,48	PbO	0,35
K_2O	1,70	Fe_2O_3	0,01		
Na_2O	0,27	CaO	55,0		
Fe_2O_3	0,50				
Barrilha	% massa	Carbonato	% massa		
Na_2O	57,0	K_2O	67,50		

As quantidades em massa das matérias-primas de cada formulação, também foram obtidas através da utilização de um software da empresa Ferro Enamel.

As propriedades de interesse – coeficiente de dilatação térmica, brilho e ponto de amolecimento – foram medidas em cada uma das 27 formulações.

Para analisar os aspectos relacionados à superfície, como brilho e transparência, foi feita, também, a aplicação a bino (com abertura 0,6 mm) dos esmaltes em peças de biqueima. Os esmaltes tiveram a composição padrão: 93% de frita, 7% de caulim, 150 ml de água. O tempo de moagem foi de 29 minutos em moinho excêntrico (tempo necessário para obtenção de um resíduo em torno de 2% na malha 325). Tomou-se o cuidado de verificar e, quando necessário ajustar, a densidade, o resíduo e a viscosidade dos seis esmaltes para valores similares. As peças foram queimadas em forno de passagem de laboratório com ciclo longo (2 horas) a 1010 °C .

Foram utilizados os mesmos procedimentos de medida para as propriedades brilho, dilatação térmica e ponto de amolecimento, já descritos para as fritas do tipo borossilicato de chumbo.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados os valores das propriedades (brilho, coeficiente de expansão térmica, ponto de amolecimento e dureza) medidos em cada formulação, nos dois sistemas: com chumbo e sem chumbo. Em seguida, é feita a avaliação dos modelos para identificar qual o modelo mais adequado para cada propriedade analisada. As curvas de nível para cada propriedade, obtidas através do modelo mais adequado são, então, apresentadas. Finalmente, mostram-se os diagramas de interseção das propriedades, que indicam as regiões nas quais as proporções dos componentes atendem os valores exigidos das propriedades.

6.1 Fritas de Borossilicato de Chumbo

Para as oito formulações do delineamento L-simplex investigado foram medidas as propriedades brilho, coeficiente de expansão térmica, ponto de amolecimento e dureza Mohs. Os resultados são apresentados na seqüência.

6.1.1 Brilho

A **Tabela 12** mostra as respostas obtidas para a propriedade brilho, nas composições investigadas. Foram realizadas duas medidas em cada ponto do delineamento e uma medida nas composições aleatórias (fritas B7 e B8).

As equações para os modelos linear e quadrático (em termos de pseudocomponentes) para os três componentes são apresentados nas **Equações 46 e 47**, respectivamente. Os coeficientes (das equações em termos de pseudocomponentes) foram obtidos através do conjunto de **Equações 17** apresentados previamente.

Tabela 12 Composições das fritas de borossilicatos de chumbo e seus respectivos valores de brilho.

Frita	Pseudocomponentes			SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃	y = brilho		\bar{y} (média)
	x ₁	x ₂	x ₃	x ₁	x ₂	x ₃			
B6	1	0	0	56,7	33,3	10,0	10,0	9,8	9,9
B1	0,5	0,5	0	45,0	45,0	10,0	61,6	59,1	60,4
B2	0	1	0	33,3	56,7	10,0	129,0	129,7	129,4
B3	0	0,5	0,5	33,3	45,0	21,7	110,0	111,4	110,7
B4	0	0	1	33,3	33,3	33,3	97,9	108,3	103,1
B5	0,5	0	0,5	45,0	33,3	21,7	65,8	64,9	65,4
B7	0,42	0,24	0,34	43,0	39,0	18,0	70,5		70,5
B8	0,29	0,24	0,47	40,0	39,0	21,0	81,2		81,2

$$\hat{y}(x_i) = \text{Brilho} = 9,9x_1 + 129,4x_2 + 103,1x_3 \quad (46)$$

$$\hat{y}(x_i) = \text{Brilho} = 9,9x_1 + 129,4x_2 + 103,1x_3 - 37,0x_1x_2 + 35,6x_1x_3 - 22,2x_2x_3 \quad (47)$$

Na **Tabela 13** as previsões dos dois modelos são comparadas com os valores médios observados nos vários ensaios. Nota-se que as previsões só diferem para misturas binárias e ternárias, o que não é surpreendente, porque as correspondentes **Equações (46 e 47)** são idênticas, exceto pelos termos binários em $x_i x_j$.

A superioridade do modelo quadrático é evidente. O valor absoluto médio dos resíduos deixados por esse modelo para as misturas ternárias B7 e B8 (não usadas na modelagem) é 0,85, enquanto o modelo linear deixa, em média, um resíduo seis vezes maior (5,0). Assim, o modelo quadrático foi usado para obtenção das curvas de nível para a propriedade brilho.

Tabela 13 Comparação entre os valores experimentais observados (\bar{y}_{obs}) e os valores previstos pelos modelos linear (\hat{y}_{linear}) e quadrático (\hat{y}_{quad}) da propriedade brilho para as oito fritas de borossilicato de chumbo.

Frita	x_1	x_2	x_3	\hat{y}_{quad}	\hat{y}_{linear}	\bar{y}_{obs}
	SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃			
B6	1	0	0	9,9 (0)	9,9 (0)	9,9
B1	0,5	0,5	0	60,4 (0)	69,6 (0)	60,4
B2	0	1	0	129,4 (0)	129,4 (0)	129,4
B3	0	0,5	0,5	110,7 (0)	116,2 (-5,5)	110,7
B4	0	0	1	103,1 (0)	103,1 (0)	103,1
B5	0,5	0	0,5	65,4 (0)	56,5 (8,9)	65,4
B7	0,42	0,24	0,34	69,8 (0,7)	70,3 (0,2)	70,5
B8	0,29	0,24	0,47	82,2 (-1,0)	82,4 (-1,2)	81,2

Os números entre parênteses são os resíduos deixados pelos modelos, $e = (\bar{y}_{obs} - \hat{y})$.

A transformação do modelo quadrático em L-pseudocomponentes (**Equação 47**) para o modelo em componentes originais foi feita usando a **Equação 31**, que permite fazer a estimativa dos coeficientes originais em função dos pseudocoeficientes. O modelo quadrático obtido para o brilho, em função dos componentes originais da mistura, é apresentado na **Equação 48**.

$$\hat{y} = \text{Brilho} = -106,7x_1 + 509,5x_2 + 50,0x_3 - 675,7x_1x_2 + 650,2x_1x_3 - 405,4x_2x_3 \quad (48)$$

A **Figura 21** mostra as curvas de nível obtidas com o modelo quadrático acima para a propriedade brilho. Enfatiza-se que a **Figura 21** representa o triângulo interno apresentado na **Figura 14**. Portanto, a **Equação 48** é válida somente para essa região. Ou seja, para pontos fora da região definida pelo delineamento não se pode fazer nenhuma previsão.

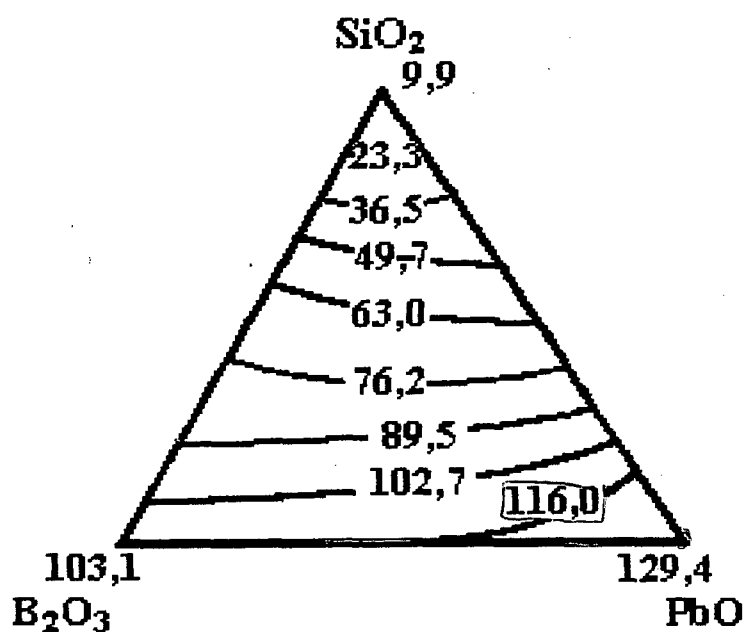


Figura 21 Sub-região do simplex original (triângulo interior) do sistema borossilicato de chumbo com as curvas de nível obtidas com o modelo quadrático para a propriedade brilho

Observou-se, tanto na **Equação 48** como na **Figura 21**, que quanto maior a concentração do componente 2 (PbO) na mistura (frita) maior o valor do brilho. O mesmo comportamento foi observado para o componente 3 (B_2O_3). Já o componente 1 (SiO_2) não contribuiu para aumentar o valor do brilho. Com relação às combinações binárias, o componente PbO, tem um efeito antagônico com o B_2O_3 , mas apesar disso a presença simultânea deles na mistura produz altos valores de brilho. Já as combinações binárias que têm a presença do componente 1 (SiO_2) têm um efeito antagônico, ou seja, diminuem o valor para a resposta brilho e, portanto, a proporção de SiO_2 na frita deve ser a menor possível, quando se deseja obter uma superfície de alto brilho.

6.1.2 Coeficiente de Expansão Térmica e Ponto de Amolecimento

Os resultados obtidos para as propriedades coeficiente de expansão térmica e ponto de amolecimento são apresentados na **Tabela 14**. Para essas propriedades, foi realizada somente uma medida devido à disponibilidade do equipamento.

Tabela 14 Composição das fritas de borossilicatos de chumbo e seus respectivos valores de coeficiente de expansão térmica (α) e ponto de amolecimento (PA).

Frita	Pseudocomponentes			SiO ₂	PbO	B ₂ O ₃	$y = \alpha$	$y = PA$
	x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3	($10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	($^\circ\text{C}$)
B6	1	0	0	56,7	33,3	10,0	61,3	650
B1	0,5	0,5	0	45,0	45,0	10,0	83,3	565
B2	0	1	0	33,3	56,7	10,0	93,2	490
B3	0	0,5	0,5	33,3	45,0	21,7	66,1	495
B4	0	0	1	33,3	33,3	33,3	69,0	515
B5	0,5	0	0,5	45,0	33,3	21,7	60,6	680
B7	0,42	0,24	0,34	43,0	39,0	18,0	56,0	655
B8	0,29	0,24	0,47	40,0	39,0	21,0	56,7	610

Os modelos linear e quadrático (em termos de pseudocomponentes) obtidos para as propriedades coeficiente de expansão térmica e ponto de amolecimento foram respectivamente:

$$\hat{y}(x_i) = \alpha = 61,3x_1 + 93,2x_2 + 69,0x_3 \quad (49)$$

$$\hat{y}(x_i) = \alpha = 61,3x_1 + 93,2x_2 + 69,0x_3 + 24,2x_1x_2 - 18,2x_1x_3 - 60,0x_2x_3 \quad (50)$$

$$\hat{y}(x_i) = PA = 650x_1 + 490x_2 + 515x_3 \quad (51)$$

$$\hat{y}(x_i) = PA = 650x_1 + 490x_2 + 515x_3 - 20x_1x_2 + 390x_1x_3 - 30x_2x_3 \quad (52)$$

Também foi feita a avaliação desses modelos, da mesma forma que foi descrito previamente para a propriedade brilho. Para a propriedade coeficiente de expansão térmica, o modelo quadrático mostrou-se mais adequado do que o modelo linear, apesar do resíduo ser alto (9,4 para o modelo quadrático e 11,4 para o modelo linear). Nesse caso, provavelmente um modelo cúbico se ajustaria melhor e seria mais adequado para representar essa propriedade, mas o fato de não ter feito uma formulação no centro do L-simplex, não permitiu que esse modelo fosse obtido.

Para a propriedade ponto de amolecimento, também o modelo quadrático apresentou um resíduo menor do que o linear. Mas, os valores de resíduos obtidos foram muito altos (30,5 para

o modelo quadrático e 52,2 para o modelo linear). Acredita-se, também, que um modelo cúbico forneceria melhores resultados.

Tanto para o coeficiente de expansão térmica, como para o ponto de amolecimento, foi feita a transformação dos respectivos modelos quadráticos em pseudocomponentes para componentes originais (Equações 53 e 54):

$$\hat{y}(x_i) = \alpha = -99,9x_1 + 112,8x_2 + 522,5x_3 + 441,9x_1x_2 - 332,4x_1x_3 - 1095,8x_2x_3 \quad (53)$$

$$\hat{y}(x_i) = PA = 523,2x_1 + 606,5x_2 - 1652,5x_3 - 365,2x_1x_2 + 7122,5x_1x_3 - 547,8x_2x_3 \quad (54)$$

As curvas de nível para os modelos quadráticos (em componentes originais) obtidos para o coeficiente de expansão térmica e ponto de amolecimento são mostradas na Figura 22 (a) e (b), respectivamente.

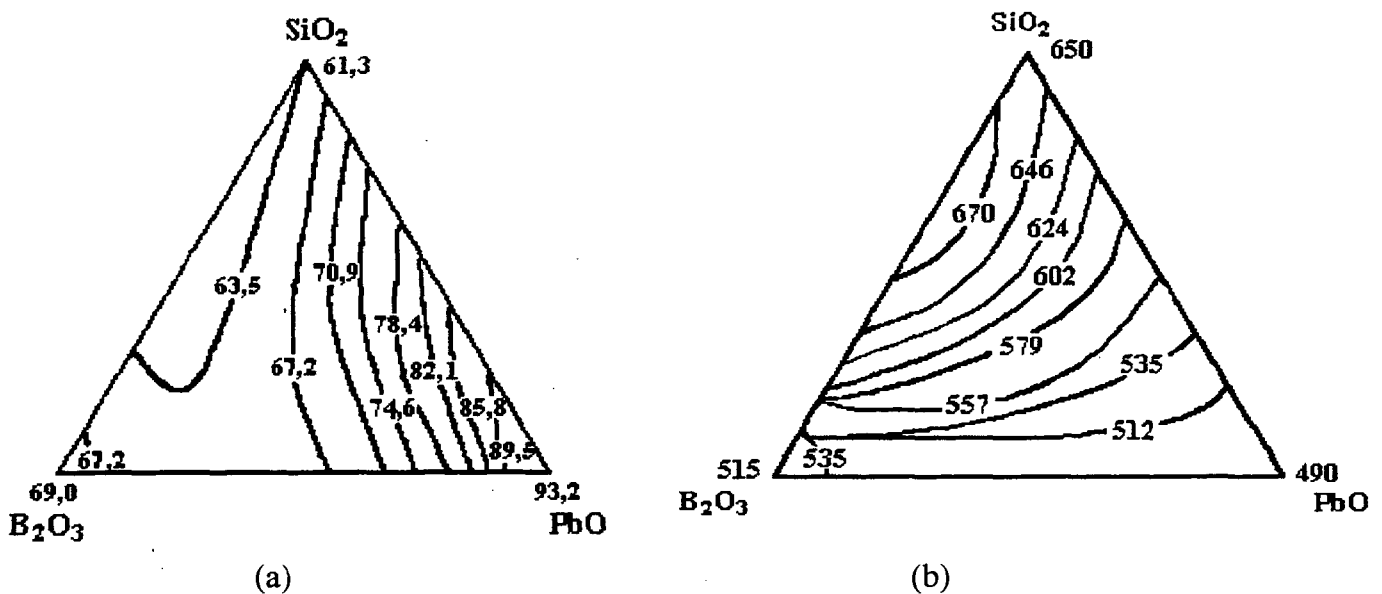


Figura 22 Sub-região do simplex original (triângulo interior) do sistema borossilicato de chumbo, com as curvas de nível obtidas com o modelo quadrático para a propriedade (a) coeficiente de expansão térmica, em $10^{-7} \times ^\circ\text{C}^{-1}$, e (b) ponto de amolecimento, em $^\circ\text{C}$.

A Figura 22 (a) mostra que quanto maior a proporção do componente 2, PbO, maior o valor do coeficiente de expansão térmica. Isso porque o PbO atua como um forte fundente, enfraquecendo as ligações existentes e, por consequência, aumenta a expansão térmica. Com relação ao componente 3, B₂O₃, observa-se que o aumento de sua proporção na mistura provoca uma diminuição do coeficiente de expansão térmica. Isso pode ser explicado através do número de

coordenação. Em vidrados do tipo borossilicato, o aumento do percentual de B_2O_3 provoca a mudança do número de coordenação do boro de 3 para 4, formando uma estrutura tetraédrica semelhante à da sílica. [Stefanov, 1988]. O maior empacotamento, portanto, reduz a expansão térmica. Também para a sílica (componente 1) quanto maior sua proporção na frita, menor o coeficiente de expansão térmica, devido às suas fortes ligações. Com relação às interações binárias, observou-se que a presença dos componentes 1 e 2 (SiO_2 e PbO) em maiores proporções na frita produziu maiores valores para a expansão térmica. Ao contrário, a presença, em grandes concentrações, dos componentes 1 e 3 (SiO_2 e B_2O_3) e 2 e 3 (PbO e B_2O_3) tendem a diminuir o coeficiente de expansão térmica.

Na **Figura 22** (b) observa-se que quanto maior a concentração tanto do componente 3 (PbO) como do componente 2 (B_2O_3), menor o ponto de amolecimento, pois estes dois componentes atuam como fortes fundentes.

6.1.3 Dureza Mohs

A dureza Mohs também foi medida nos pontos do delineamento. Todas as formulações estudadas apresentaram dureza Mohs 4, ou seja, foram riscadas com a apatita. Portanto, qualquer formulação dentro da região delimitada para o experimento, terá dureza Mohs 4, como mostra a **Figura 23**.

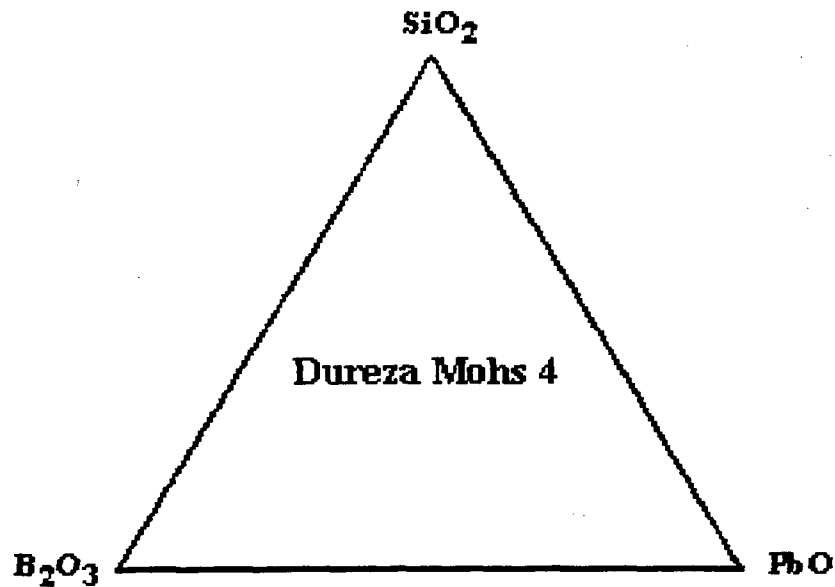


Figura 23 Sub-região do simplex original (triângulo interior) do sistema borossilicato de chumbo, com os valores de dureza Mohs obtidos.

6.1.4 Interseção das Propriedades

Para cada propriedade analisada definiu-se uma área nos diagramas ternários de curvas de nível. A área de interesse para a propriedade brilho foi baseada em valores acima de 60 (faixa adequada para a utilização desses esmaltes).

Para a definição da área do diagrama composição-coeficiente de expansão mediu-se o coeficiente de expansão térmica do revestimento cerâmico ($\alpha = 74,2 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Como para obter um bom acoplamento entre esmalte e o revestimento o mesmo deve ser cerca de 10 unidades abaixo do obtido para o revestimento, definiu-se uma área entre 60 e $65 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. [Maynard, 1980:23]

Para produtos cerâmicos esmaltados, os valores de dureza Mohs geralmente variam de 3 a 5, por isso, qualquer formulação dentro da área do delineamento terá dureza Mohs adequada. O ponto de amolecimento indicado para uma fritas que é queimada a $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$ está em torno de $520 \text{ a } 620 \text{ } ^\circ\text{C}$.

A combinação das áreas definidas para cada propriedade possibilitou a construção de um diagrama global com uma região que corresponde à interseção de todas as áreas definidas para

cada propriedade. Nessa área de interseção foi feita, ainda, uma otimização em função do menor custo de produção. Como o litargírio é o componente mais caro da formulação e quanto maior o teor de quartzo mais barata a frita, a área otimizada é mostrada na **Figura 24**. Essa área, portanto, indica quais proporções dos constituintes poderão ser usadas para atender os valores das propriedades exigidos.

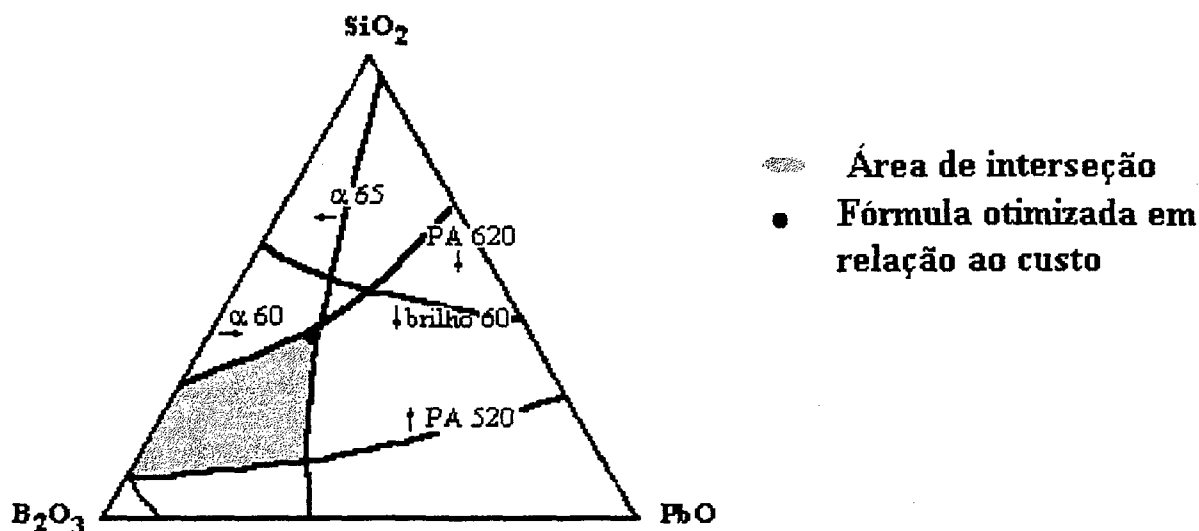


Figura 24 Sub-região do simplex original (triângulo interior) com a área de formulação definida pela interseção dos valores exigidos das propriedades brilho, coeficiente de expansão térmica, em $10^{-7} \times ^\circ\text{C}^{-1}$, e ponto de amolecimento, em $^\circ\text{C}$.

6.2 Fritas Transparentes Sem Chumbo

As propriedades coeficiente de expansão térmica, ponto de amolecimento e brilho foram medidas nos três cortes do tetraedro (15%, 17% e 19% de B_2O_3), ou seja, nas 27 fritas transparentes sem chumbo estudadas. A dureza Mohs para esse sistema não foi medida, pois pôde-se observar no sistema borossilicato de chumbo que essa técnica não é suficientemente sensível para avaliar as pequenas diferenças das diferentes fritas analisadas.

Para essas fritas é desejável um valor de brilho maior que 60, um coeficiente de expansão térmica entre 60 e 70 $\cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ e que o ponto de amolecimento esteja entre 600 e 650 $^\circ\text{C}$.

Os resultados obtidos para cada percentual de B_2O_3 analisado são apresentados na seqüência. As 27 fritas foram codificadas por Fritas TR.

6.2.1 Formulações com 15% de B₂O₃

A Tabela 15 apresenta as respostas obtidas para as propriedades coeficiente de expansão térmica, ponto de amolecimento e brilho das composições com 15% de B₂O₃ investigadas.

Tabela 15 Composições das fritas transparentes sem chumbo com 15% de B₂O₃ e seus respectivos valores para o brilho, expansão térmica (α [$\cdot 10^{-7}$ °C⁻¹]) e ponto de amolecimento (PA [°C]).

Frita	Pseudocomponentes			SiO ₂	Al ₂ O ₃	R ₂ O +	Brilho	α	PA
	<i>x</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>x</i> ₃	*	*	RO *			
TR1	1	0	0	76,47	3,53	20,00	79,3	67,6	640
TR4	0,5	0,5	0	67,65	12,35	20,00	78,7	67,0	645
TR2	0	1	0	58,82	21,18	20,00	63,7	69,3	645
TR6	0	0,5	0,5	58,82	12,35	28,83	87,1	81,3	625
TR3	0	0	1	58,82	3,53	37,65	65,0	82,7	600
TR5	0,5	0	0,5	67,65	3,53	28,83	85,5	71,7	630
TR7	1/3	1/3	1/3	64,0	9,41	25,89	83,8	69,3	625
TR8	0,67	0,13	0,20	70,50	5,88	23,53	85,5	73,3	640
TR9	0,25	0,13	0,62	63,23	5,88	30,89	85,4	75,3	620

* A soma dos valores de SiO₂, Al₂O₃, R₂O + RO correspondem a 85% da composição final das fritas, sendo o restante a parte fixa de B₂O₃ (15%).

Para se ter noção do erro experimental, foram feitas três replicações (medidas) com a Frita TR1 para todas as propriedades de interesse. Os valores medidos e respectivos erros são apresentados na Tabela 16, segundo critérios metrológicos usuais [Moreira, 1998]. Observou-se que os erros prováveis, associados às medidas experimentais são, em geral, inferiores a 10%. Assim, decidiu-se realizar – na seqüência do trabalho – somente uma medida de cada propriedade, devido à disponibilidade dos equipamentos e ao tempo necessário para realizá-las, já que o sistema estudado exigia uma grande quantidade de experimentos (27 para cada propriedade) e as fritas teriam que ser fundidas novamente para cada replicação.

Os modelos linear, quadrático e cúbico especial foram empregados para as três propriedades analisadas. Os polinômios obtidos em termos de pseudocomponentes são apresentados nas Equações 55 a 63.

Tabela 16 Valores das propriedades coeficiente de expansão térmica (α), brilho e ponto de amolecimento (PA) obtidos nas três replicações feitas com a frita TR1.

Medida	1	2	3	Média	Dp	t(95)	t(95).Dpm	G	± EP	EP (%)
Brilho	79,3	80,0	77,4	78,9	1,35	4,3	3,34	79	3	3,8
α ($10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	67,6	64,6	62,3	64,8	2,66	4,3	6,60	65	7	10,8
PA ($^\circ\text{C}$)	640	644	640	641	2,31	4,3	5,73	641	6	0,9

Dp é o desvio padrão; t(95) é o parâmetro t de Student para um grau de confiança de 95%; Dpm é o desvio padrão da média; G é o valor da grandeza; EP é o erro provável.

Brilho:

$$\hat{y}_{(Linear)} = 79,3x_1' + 63,7x_2' + 65,0x_3' \quad (55)$$

$$\hat{y}_{(quad)} = 79,3x_1' + 63,7x_2' + 65,0x_3' + 28,8x_1'x_2' + 53,4x_1'x_3' + 91,0x_2'x_3' \quad (56)$$

$$\hat{y}_{(cub)} = 79,3x_1' + 63,7x_2' + 65,0x_3' + 28,8x_1'x_2' + 53,4x_1'x_3' + 91,0x_2'x_3' - 129,0x_1'x_2'x_3' \quad (57)$$

Coefficiente de expansão térmica:

$$\hat{y}_{(linear)} = 67,6x_1' + 69,2x_2' + 82,7x_3' \quad (58)$$

$$\hat{y}_{(quad)} = 67,6x_1' + 69,2x_2' + 82,7x_3' - 5,6x_1'x_2' - 13,8x_1'x_3' + 21,4x_2'x_3' \quad (59)$$

$$\hat{y}_{(cub)} = 67,6x_1' + 69,2x_2' + 82,7x_3' - 5,6x_1'x_2' - 13,8x_1'x_3' + 21,4x_2'x_3' - 110,4x_1'x_2'x_3' \quad (60)$$

Ponto de amolecimento:

$$\hat{y}_{(Linear)} = 640x_1' + 645x_2' + 600x_3' \quad (61)$$

$$\hat{y}_{(quad)} = 640x_1' + 645x_2' + 600x_3' + 10x_1'x_2' + 40x_1'x_3' + 10x_2'x_3' \quad (62)$$

$$\hat{y}_{(cub)} = 640x_1' + 645x_2' + 600x_3' + 10x_1'x_2' + 40x_1'x_3' + 10x_2'x_3' - 270x_1'x_2'x_3' \quad (63)$$

Nas Tabelas 17 a 19 têm-se a comparação das previsões dos três modelos (linear, quadrático e cúbico) para as propriedades brilho, coeficiente de expansão térmica e ponto de amolecimento, respectivamente.

Tabela 17 Comparação entre os valores experimentais observados (\bar{y}_{obs}) e os valores previstos para o brilho, pelos modelos linear (\hat{y}_{linear}), quadrático (\hat{y}_{quad}) e cúbico (\hat{y}_{cub}).

Frita	x_1	x_2	x_3	\hat{y}_{linear}	\hat{y}_{quad}	\hat{y}_{cub}	\bar{y}_{obs}
TR1	1	0	0	79,3 (0)	79,3 (0)	79,3 (0)	79,3
TR4	0,5	0,5	0	71,5 (7,2)	78,7 (0)	78,7 (0)	78,7
TR2	0	1	0	63,7 (0)	63,7 (0)	63,7 (0)	63,7
TR6	0	0,5	0,5	64,4 (22,7)	87,1 (0)	87,1 (0)	87,1
TR3	0	0	1	65,0 (0)	65,0 (0)	65,0 (0)	65,0
TR5	0,5	0	0,5	72,2 (13,3)	85,5 (0)	85,5 (0)	85,5
TR7	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	69,3 (14,5)	88,6 (-4,8)	83,8 (0)	83,8
TR8	0,67	0,13	0,20	74,4 (11,1)	86,4 (-0,9)	84,2 (1,3)	85,5
TR9	0,25	0,13	0,62	68,4 (17,0)	85,0 (0,4)	82,4 (3,0)	85,4

Os números entre parênteses são os resíduos deixados pelos modelos, $e = (\bar{y}_{obs} - \hat{y})$.

Tabela 18 Comparação entre os valores experimentais observados (\bar{y}_{obs}) e os valores previstos para o coeficiente de expansão térmica, pelos modelos linear (\hat{y}_{linear}), quadrático (\hat{y}_{quad}) e cúbico (\hat{y}_{cub}).

Frita	x_1	x_2	x_3	\hat{y}_{linear}	\hat{y}_{quad}	\hat{y}_{cub}	\bar{y}_{obs}
TR1	1	0	0	67,6 (0)	67,6 (0)	67,6 (0)	67,6
TR4	0,5	0,5	0	68,4(-1,4)	67,0 (0)	67,0 (0)	67,0
TR2	0	1	0	69,3 (0)	69,3 (0)	69,3 (0)	69,3
TR6	0	0,5	0,5	76,0 (5,3)	81,3 (0)	81,3 (0)	81,3
TR3	0	0	1	82,7 (0)	82,7 (0)	82,7 (0)	82,7
TR5	0,5	0	0,5	75,2 (-3,5)	71,7 (0)	71,7 (0)	71,7
TR7	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	73,2 (-3,9)	73,4 (-4,1)	69,3 (0)	69,3
TR8	0,67	0,13	0,20	70,8 (2,5)	69,0 (4,3)	67,1 (6,2)	73,3
TR9	0,25	0,13	0,62	77,2 (-1,9)	76,6 (-1,3)	74,3 (1,0)	75,3

Os números entre parênteses são os resíduos deixados pelos modelos, $e = (\bar{y}_{obs} - \hat{y})$.

Tabela 19 Comparação entre os valores experimentais observados (\bar{y}_{obs}) e os valores previstos para o ponto de amolecimento, pelos modelos linear (\hat{y}_{linear}), quadrático (\hat{y}_{quad}) e cúbico (\hat{y}_{cub}).

Frita	x_1	x_2	x_3	\hat{y}_{linear}	\hat{y}_{quad}	\hat{y}_{cub}	\bar{y}_{obs}
TR1	1	0	0	640 (0)	640 (0)	640 (0)	640
TR4	0,5	0,5	0	642(3,0)	645 (0)	645 (0)	645
TR2	0	1	0	645 (0)	645 (0)	645 (0)	645
TR6	0	0,5	0,5	622 (3,0)	625 (0)	625 (0)	625
TR3	0	0	1	600 (0)	600 (0)	600 (0)	600
TR5	0,5	0	0,5	620 (10,0)	630 (0)	630 (0)	630
TR7	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	628 (-3,0)	635 (-10,0)	625 (0)	625
TR8	0,67	0,13	0,20	633 (7,0)	639 (1,0)	634 (6,0)	640
TR9	0,25	0,13	0,62	616 (4,0)	623 (-3,0)	618 (2,0)	620

Os números entre parênteses são os resíduos deixados pelos modelos, $e = (\bar{y}_{obs} - \hat{y})$.

Para a propriedade brilho apresentada na Tabela 17, tanto o modelo quadrático como o modelo cúbico são adequados para representar essa propriedade. O valor absoluto médio dos resíduos deixados por esses modelos, para as formulações não usadas na modelagem, foi de 2,03 e de 2,15 respectivamente, enquanto o modelo linear apresentou um resíduo de 14,3.

Optou-se pelo modelo quadrático devido este apresentar um menor número de coeficientes a ser determinado.

A transformação do modelo quadrático para o brilho em L-pseudocomponentes para componentes originais forneceu a seguinte equação:

$$\hat{y} = \text{brilho} = -35,54x_1 - 876,36x_2 - 852,3x_3 + 924,5x_1x_2 + 1714,2x_1x_3 + 2921,1x_2x_3 \quad (64)$$

Analisando a Equação 64, observa-se que as combinações binárias dos componentes (valores dos coeficientes dos termos binários) têm um efeito sinérgico, ou seja, tendem a aumentar a propriedade brilho. A combinação binária do componente 2 (Al_2O_3) com o componente 3 (R_2O+RO) é a que mais contribui para altos valores do brilho. Uma maior quantidade de um dos componentes (1, 2 ou 3), relativamente aos outros tende a diminuir o brilho.

O modelo quadrático em componentes originais (Equação 64) foi usado para obtenção do diagrama de curvas de nível para a propriedade brilho, apresentado na Figura 25. O diagrama apresentado é a região do simplex definido pelas restrições nos limites inferiores e superiores da Figura 17. Nota-se que altos valores de brilho são obtidos na região central do diagrama, ou seja, nas proximidades da formulação TR7 (64,7% de SiO_2 , 9,41% de Al_2O_3 , 25,9% de $\text{R}_2\text{O} + \text{RO}$). Já uma maior proporção de alumina na frita, assim como de $\text{R}_2\text{O} + \text{RO}$, tende a diminuir o brilho, isso porque tanto a alumina como o CaO e o ZnO presentes no componente 3 tornam-se opacificantes quando em altas concentrações na frita.

Analisando-se a Tabela 18, verifica-se que a propriedade coeficiente de expansão térmica é melhor representada pelo modelo linear, pois apresentou uma média de resíduo de 3,08, enquanto os modelos quadrático e cúbico apresentaram um resíduo médio de 3,23 e 3,6, respectivamente. O modelo linear para o coeficiente de expansão térmica em termos dos componentes originais é o seguinte:

$$\hat{y} = \alpha = 50,2x_1 + 59,3x_2 + 135,7x_3 \quad (65)$$

Observa-se a influência do componente 3 ($\text{R}_2\text{O} + \text{RO}$) em aumentar o coeficiente de expansão térmica.

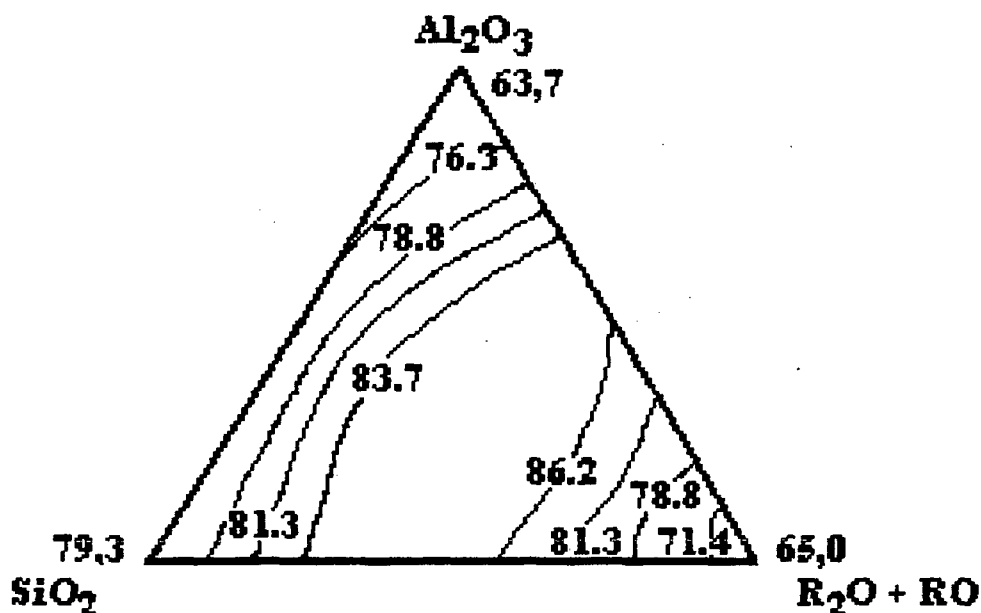


Figura 25 Sub-região do simplex original (triângulo interior) com as curvas de nível do modelo quadrático (Equação 64) para a propriedade brilho das fritas transparentes sem chumbo com 15% de B_2O_3 .

A **Figura 26** mostra as curvas de nível da propriedade expansão térmica, obtidas com o modelo linear da **Equação (65)**. Nota-se que para a sílica, assim como a alumina, quanto maior sua concentração na frita, menor o coeficiente de expansão térmica. Portanto, se um baixo coeficiente de expansão térmica for desejável, deve-se formular nas proximidades dos vértices desses dois componentes, já que os álcalis presentes no componente 3 aumentam muito a expansão térmica.

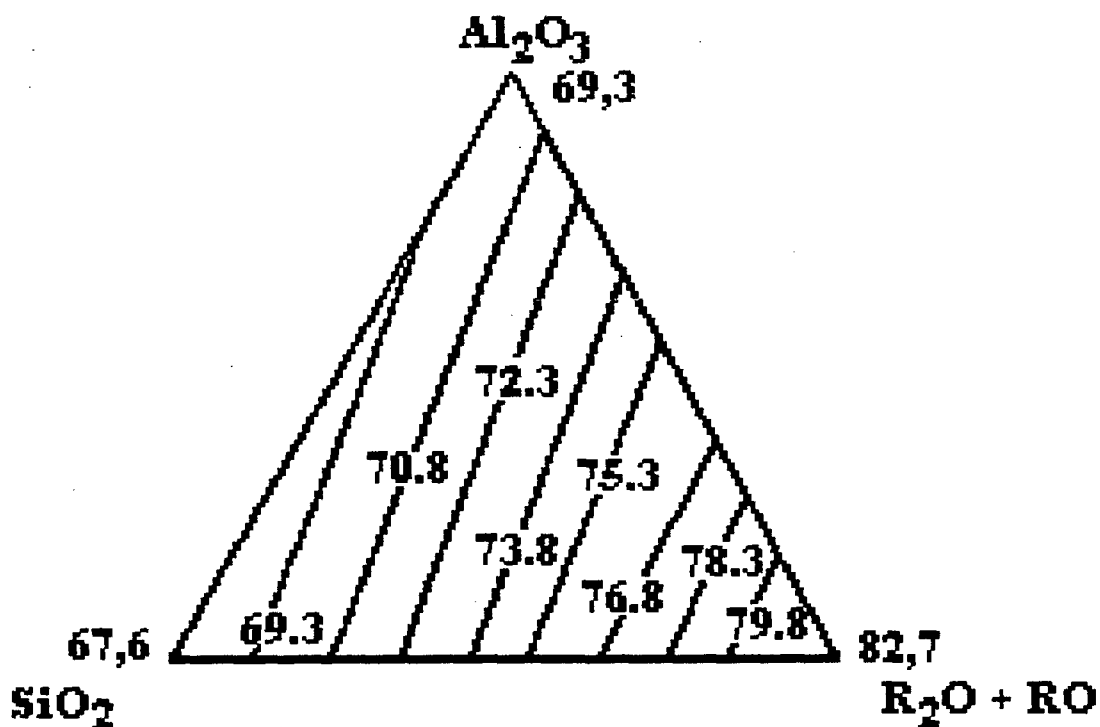


Figura 26 Sub-região do simplex original (triângulo interior) com as curvas de nível do modelo linear para o coeficiente de expansão térmica, em $10^{-7} \times ^\circ\text{C}^{-1}$, das fritas transparentes sem chumbo com 15% B_2O_3 .

Para a propriedade ponto de amolecimento, o modelo cúbico mostrou-se mais adequado. Apresentou uma média dos resíduos 4,0, enquanto os modelos linear e quadrático apresentaram um resíduo médio de 5,0 e 7,0, respectivamente.

O modelo cúbico para o ponto de amolecimento (em termos dos componentes originais) é apresentado na **Equação 66**.

$$\hat{y} = \text{PA} = 576,4x_1 + 619,5x_2 - 148,7x_3 + 321,0x_1x_2 + 1284,0x_1x_3 + 321,0x_2x_3 - 634,5x_1x_2x_3 \quad (66)$$

A **Figura 27** mostra o diagrama de curvas de nível obtido para a propriedade ponto de amolecimento. Como era esperado, quanto maior a concentração do componente 3 (álcalis) na frita menor seu ponto de amolecimento, pois estes atuam como fundentes.

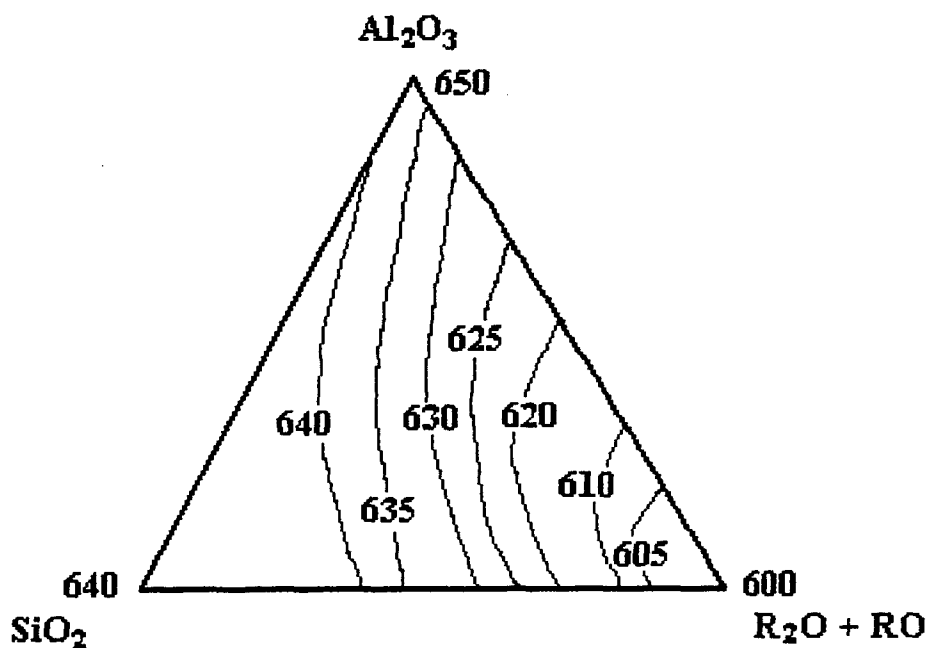


Figura 27 Sub-região do simplex original (triângulo interior) com as curvas de nível do modelo cúbico obtido para a propriedade ponto de amolecimento, em $^{\circ}C$, das fritas sem chumbo com 15% de B_2O_3 .

6.2.2 Formulações com 17% de B_2O_3

A **Tabela 20** apresenta os valores obtidos para as propriedades brilho, coeficiente de expansão térmica e ponto de amolecimento das composições investigadas com 17% de B_2O_3 .

Também para as nove fórmulas com 17% de B_2O_3 foram avaliados os modelos linear, quadrático e cúbico especial para a obtenção dos polinômios que representam as três propriedades de interesse. A avaliação foi feita com base na média dos resíduos apresentados por cada modelo, em formulações não usadas na modelagem, como apresentado anteriormente para as formulações com 15% de B_2O_3 .

Tabela 20 Composições das fritas transparentes sem chumbo com 17% de B_2O_3 e seus respectivos valores para o brilho, expansão térmica ($\alpha [\cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}]$) e ponto de amolecimento (PA [$^\circ\text{C}$]).

Frita	Pseudocomponentes			SiO ₂	Al ₂ O ₃	R ₂ O +	Bri-	α	PA
	x_1	x_2	x_3	*	*	RO *			
TR11	1	0	0	78,30	3,60	18,10	80,0	51,6	650
TR14	0,5	0,5	0	69,25	12,65	18,10	83,2	55,0	655
TR12	0	1	0	60,20	21,70	18,10	74,9	62,3	670
TR16	0	0,5	0,5	60,20	12,65	27,15	83,5	69,7	640
TR13	0	0	1	60,20	3,60	36,20	73,6	88,6	600
TR15	0,5	0	0,5	69,25	3,60	27,15	85,0	73,7	630
TR17	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	66,20	9,60	24,20	84,4	64,7	615
TR18	0,67	0,15	0,18	72,30	6,30	21,40	82,1	65,7	645
TR19	0,04	0,45	0,51	61,00	11,70	27,30	85,7	65,0	620

* A soma dos valores de SiO₂, Al₂O₃, R₂O + RO correspondem a 83% da composição final das fritas, sendo o restante a parte fixa de B₂O₃ (17%).

Também para as nove fórmulas com 17% de B₂O₃ foram avaliados os modelos linear, quadrático e cúbico especial para a obtenção dos polinômios que representam as três propriedades de interesse. A avaliação foi feita com base na média dos resíduos apresentados por cada modelo, em formulações não usadas na modelagem, como apresentado anteriormente para as formulações com 15% de B₂O₃.

Para a propriedade brilho, tanto o modelo quadrático como o cúbico especial se mostraram adequados. Seus respectivos valores para os resíduos foram 2,3 e 2,2, enquanto que o modelo linear apresentou um resíduo de 7,8. Optou-se pelo modelo quadrático pelo fato deste possuir um menor número de coeficientes a ser calculado.

O modelo quadrático (em termos de pseudocomponentes) que representa a propriedade brilho para as formulações com 17% de B₂O₃ é apresentado na Equação 67

$$\hat{y} = 80,0x_1' + 74,9x_2' + 73,6x_3' + 23,0x_1'x_2' + 26,8x_1'x_3' + 37,0x_2'x_3' \quad (67)$$

O respectivo modelo quadrático para o brilho, em termos de componentes originais é apresentado na **Equação 68**.

$$\hat{y} = 12,7x_1 - 436,5x_2 - 459,5x_3 + 702,0x_1x_2 + 1001,0x_1x_3 + 1129,4x_2x_3 \quad (68)$$

Analisando a **Equação 68**, observa-se que, assim como nas formulações com 15% de B_2O_3 , há também uma forte influência das combinações binárias dos componentes, principalmente do componente 2 (Al_2O_3) com o 3 ($R_2O + RO$), em aumentar o valor do brilho quando se aumentam suas respectivas proporções na frita. Já quanto maior a proporção tanto do componente 2 (Al_2O_3) como do componente 3 (álcalis, CaO e ZnO) na frita, menor será o valor para o brilho. Isso porque quando se tem altas concentrações de alumina, CaO e ZnO, estes atuam como opacificantes e, portanto, diminuem um pouco o brilho do vidro.

A **Figura 28** mostra o diagrama que representa a região estudada e suas respectivas curvas de nível para a propriedade brilho. Nota-se que toda a região do diagrama apresenta valores de brilho significativamente altos. Portanto, todas as possíveis combinações dos três componentes podem ser usadas para obter-se um vidro com bom brilho.

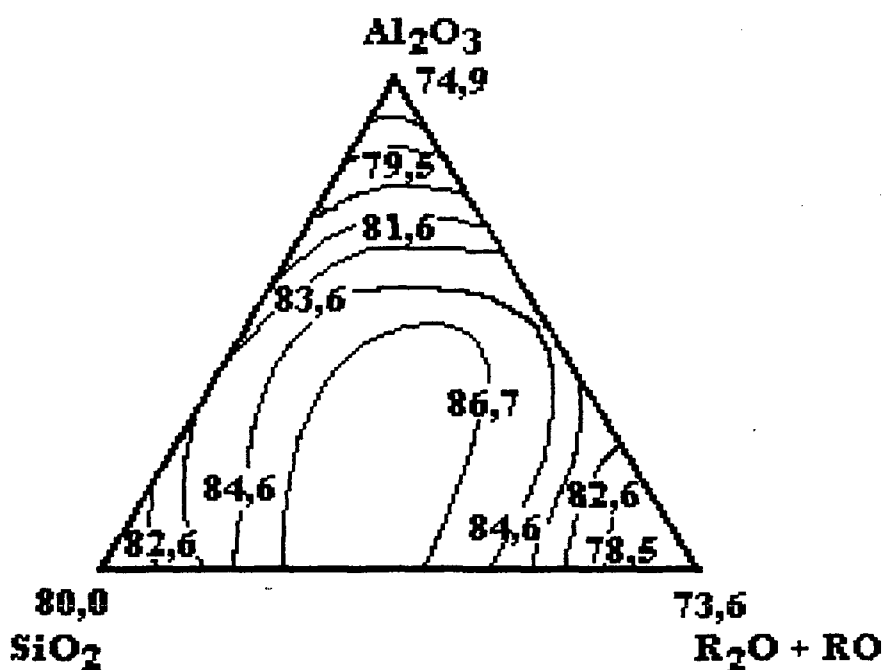


Figura 28 Sub-região do simplex original (triângulo interior) com as curvas de nível do modelo quadrático para a propriedade brilho das fritas transparentes com 17% de B_2O_3 .

O coeficiente de expansão térmica, α , para as fritas com 17% de B_2O_3 também foi melhor representado pelo modelo quadrático. O resíduo médio desse modelo foi 3,9. Os modelos linear e cúbico especial apresentaram um resíduo médio de 10,4 e 5,5 respectivamente. A **Equação 69** mostra o modelo quadrático (em pseudocomponentes) obtido para representar o coeficiente de expansão térmica. Observa-se que o componente 3 ($R_2O + RO$), assim como a combinação dele com o componente 1 (SiO_2) contribuem significativamente para o aumento do coeficiente de expansão térmica. Isso porque os álcalis, CaO e ZnO (presentes no componente 3) atuam como fundentes, enfraquecendo as ligações da estrutura vítrea, provocando um aumento da expansão térmica. Observa-se ainda que a combinação binária desses fundentes com a alumina (componente 2) provoca um efeito antagônico, ou seja, os valores obtidos para o coeficiente de expansão térmica com a combinação desses dois componentes são menores do que os valores obtidos através da média simples dos valores medidos na maior proporção do componente 2 (alumina) e 3 (fundentes). Ainda nesse caso, a proporção de alumina (componente 2) contribui significativamente para o aumento dos valores do coeficiente de expansão térmica, devido às fortes ligações presentes na sua estrutura.

$$\hat{y} = 51,6x'_1 + 62,3x'_2 + 88,6x'_3 - 7,8x'_1x'_2 + 14,4x'_1x'_3 - 23,0x'_2x'_3 \quad (69)$$

O modelo quadrático para o coeficiente de expansão térmica, transformado para componentes originais é mostrado na **Equação 70**.

$$\hat{y} = -20,3x_1 + 380,1x_2 + 15,7x_3 - 238,1x_1x_2 + 439,5x_1x_3 - 702,1x_2x_3 \quad (70)$$

O diagrama com as curvas de nível para a propriedade coeficiente de expansão térmica é apresentado na **Figura 29**.

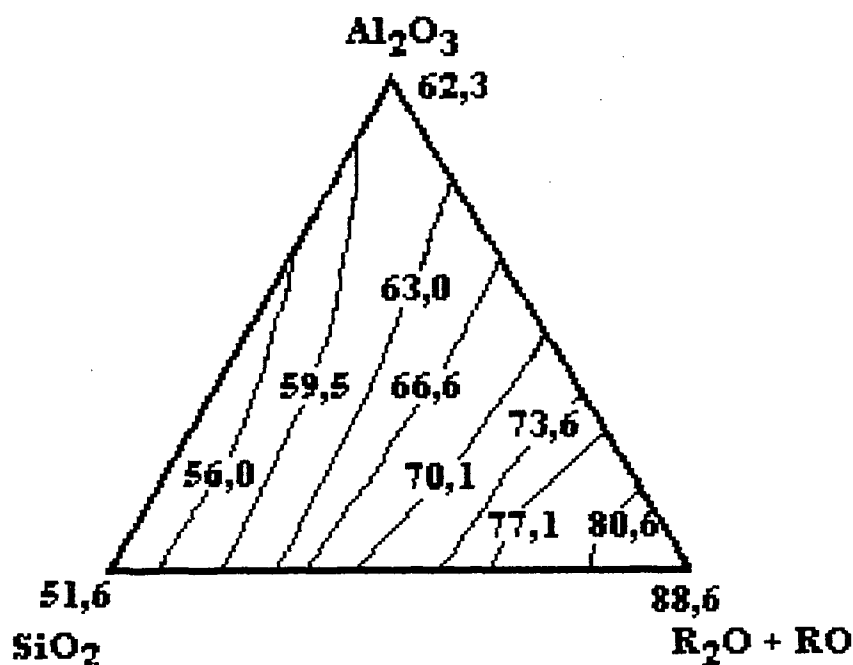


Figura 29 Sub-região do simplex original (triângulo interior) com as curvas de nível para a propriedade coeficiente de expansão térmica, $10^{-7} \times ^\circ\text{C}^{-1}$, obtidas através do modelo quadrático, para as fritas transparentes com 17% de B_2O_3 .

Para a propriedade ponto de amolecimento, o modelo linear apresentado na **Equação 71**, mostrou-se mais adequado, embora seu resíduo médio tenha sido alto (9,2). Os outros dois modelos (quadrático e cúbico especial) apresentaram um resíduo médio de 15,0 e 12,0 respectivamente.

$$\hat{y} = 650x_1' + 670x_2' + 600x_3' \quad (71)$$

O modelo linear para o ponto de amolecimento em termos dos componentes originais é apresentado na **Equação 72**.

$$\hat{y} = 696,0x_1 + 806,5x_2 + 419,8x_3 \quad (72).$$

Analisando a **Equação 72**, nota-se que quanto maior a proporção do componente 3 (álcalis, CaO e ZnO) na frita, mais baixo será o ponto de amolecimento, pois este atua como fundente. Ao contrário, quanto maior a proporção do componente 2 (alumina) na frita, mais alto será o ponto de amolecimento, pois a alta concentração de alumina na frita reduz a proporção O-Si, aumentando o ponto de fusão e, conseqüentemente o ponto de amolecimento. Como para todas as fritas transparentes sem chumbo fez-se uma extrapolação no limite superior de alumina para definir os simplex, esse efeito é mais pronunciado. A **Figura 30** mostra o diagrama com as curvas de nível da propriedade ponto de amolecimento das fritas com 17% de B_2O_3 . O comportamento do ponto de amolecimento em função das proporções dos componentes foi basicamente idêntico ao observado para as fritas com 15% de B_2O_3 (**Figura 27**).

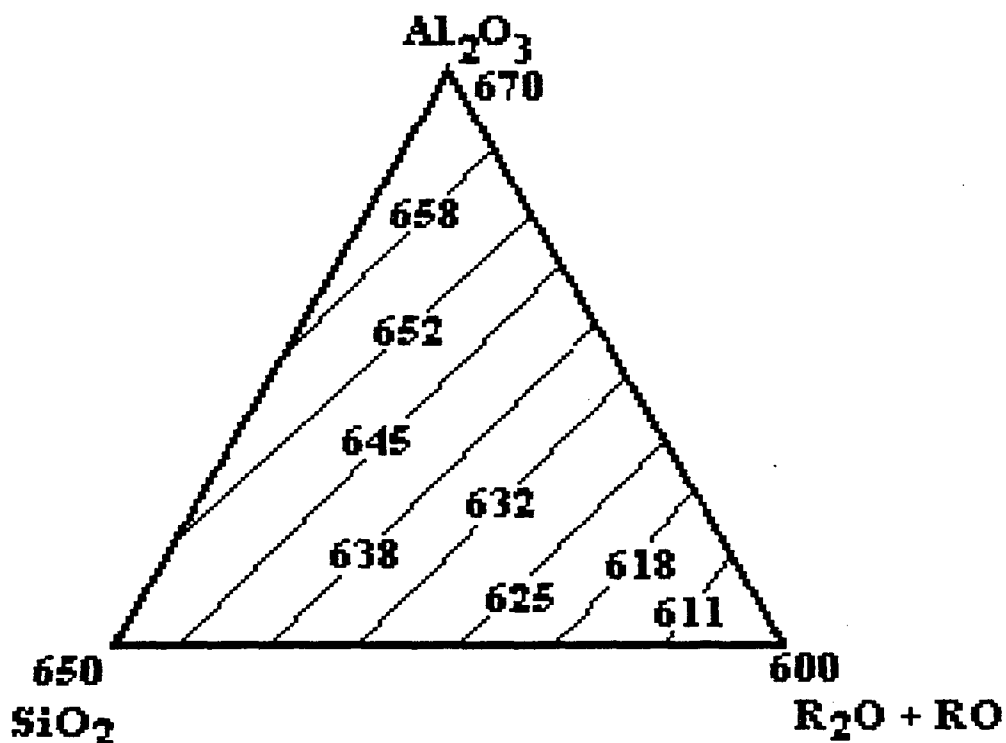


Figura 30 Sub-região do simplex original (triângulo interior) com as curvas de nível para a propriedade ponto de amolecimento, em $^{\circ}C$, obtidas através do modelo linear para as fritas com 17% de B_2O_3 .

6.2.3 Formulações com 19% de B_2O_3

Os valores obtidos para as propriedades brilho, coeficiente de expansão térmica e ponto de amolecimento das formulações com 19% de B_2O_3 investigadas, são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 Composições das fritas transparentes sem chumbo com 19% de B_2O_3 e seus respectivos valores para o brilho, expansão térmica (α [$\cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$]) e ponto de amolecimento (PA [$^\circ\text{C}$]).

Frita	Pseudocomponentes			SiO ₂	Al ₂ O ₃	R ₂ O +	Bri- lho	α	PA
	x_1	x_2	x_3	*	*	RO *			
TR21	1	0	0	80,25	3,70	16,05	74,9	57,7	665
TR24	0,5	0,5	0	70,99	12,96	16,05	71,6	53,0	670
TR22	0	1	0	61,73	12,96	25,31	25,4	51,7	670
TR26	0	0,5	0,5	61,73	12,96	25,31	75,0	74,0	650
TR23	0	0	1	61,73	3,70	34,57	77,9	78,7	595
TR25	0,5	0	0,5	70,99	3,70	25,31	80,0	72,7	630
TR27	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	67,90	9,87	22,23	79,8	63,0	645
TR28	0,67	0,17	0,16	74,08	6,78	19,14	80,7	56,7	650
TR29	0,17	0,16	0,67	64,82	6,78	28,40	85,8	69,0	610

* A soma dos valores de SiO₂, Al₂O₃, R₂O + RO correspondem a 81% da composição final das fritas, sendo o restante a parte fixa de B_2O_3 (19%).

Para as nove fórmulas com 19% de B_2O_3 (apresentadas na Tabela 21) os modelos linear, quadrático e cúbico especial também foram avaliados.

Para a propriedade brilho tanto o modelo quadrático como o cúbico especial foram adequados para representá-la, pois a média dos resíduos para esses dois modelos foram praticamente idênticas (2,0 para o quadrático e 1,9 para o cúbico especial). Já o modelo linear apresentou um resíduo médio muito alto (16,5). Optou-se pelo modelo quadrático, pois este apresenta um menor número de coeficientes a ser calculado. O modelo quadrático (em termos de pseudocomponentes) que representa a propriedade brilho em função das proporções dos componentes na frita é apresentado na Equação 73.

$$\hat{y} = 74,9x_1 + 25,4x_2 + 77,9x_3 + 85,8x_1x_2 + 14,4x_1x_3 + 93,0x_2x_3 \quad (73)$$

A transformação da equação acima para os componentes originais também foi feita e forneceu a **Equação 74**, utilizada para construir o diagrama de curvas de nível da **Figura 31**.

$$\hat{y} = 37,3x_1 - 2051,3x_2 - 146,5x_3 + 2501,5x_1x_2 + 419,8x_1x_3 + 2723,1x_2x_3 \quad (74)$$

Observa-se na **Figura 31** que quanto maior a proporção da alumina na frita menor é o valor do brilho. Isso porque o percentual superior de alumina na determinação da região do estudo foi extrapolado e a altas concentrações a alumina atua como opacificante. Comparando o diagrama da **Figura 31** com os obtidos para as formulações com 15 e 17% de B_2O_3 (**Figuras 25 e 28** respectivamente) verificou-se que com o percentual de 19% de B_2O_3 , a queda no valor do brilho nas proximidades do vértice da alumina foi bem mais acentuada. Isso pode ser explicado através do maior percentual de B_2O_3 (19%), pois esse óxido também atua como opacificante a altas concentrações. Assim como nos outros dois teores de B_2O_3 analisados (15 e 17%), também para o teor de 19% as combinações binárias colaboraram significativamente para aumentar o valor do brilho.

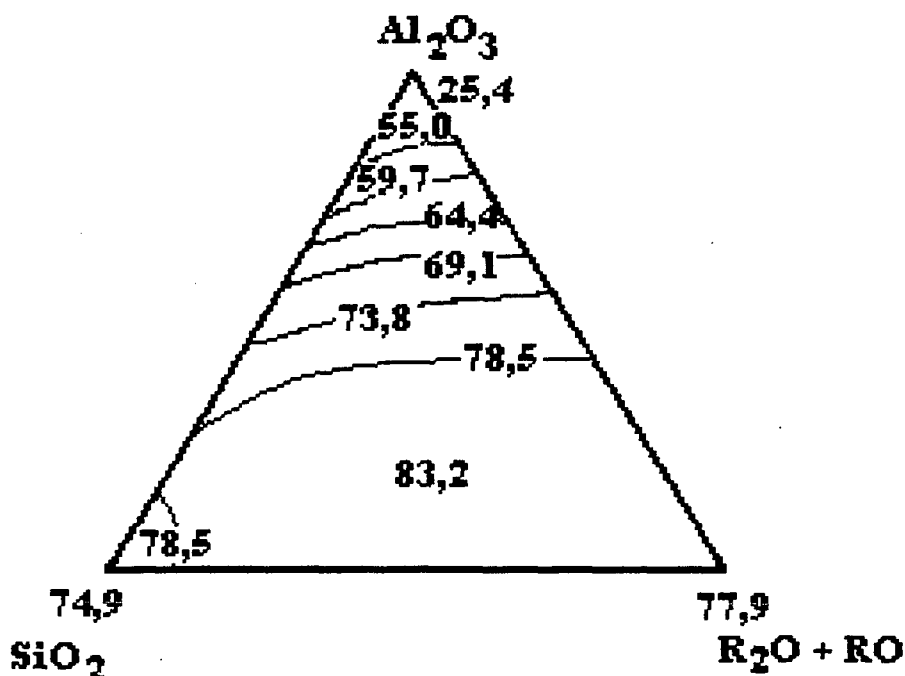


Figura 31 Sub-região do simplex original (triângulo interior) com as curvas de nível da propriedade brilho das fritas transparentes com 19% de B_2O_3 , obtidas através do modelo quadrático.

O coeficiente de expansão térmica para as formulações com 19% de B_2O_3 foi melhor representado pelo modelo linear (**Equação 75**). O valor médio do resíduo (nas formulações que não fazem parte da modelagem) para o modelo linear foi de 3,4. Já os modelos quadráticos e cúbico especial apresentaram um resíduo médio de 5,9 e 5,6, respectivamente.

$$\hat{y} = 57,7x_1' + 51,7x_2' + 78,7x_3' \quad (75)$$

A transformação do modelo linear para o coeficiente de expansão térmica para componentes originais forneceu a **Equação 76** que foi utilizada para construir o diagrama de curvas de nível da **Figura 32**.

$$\hat{y} = 40,7x_1 + 8,3x_2 + 154,1x_3 \quad (76)$$

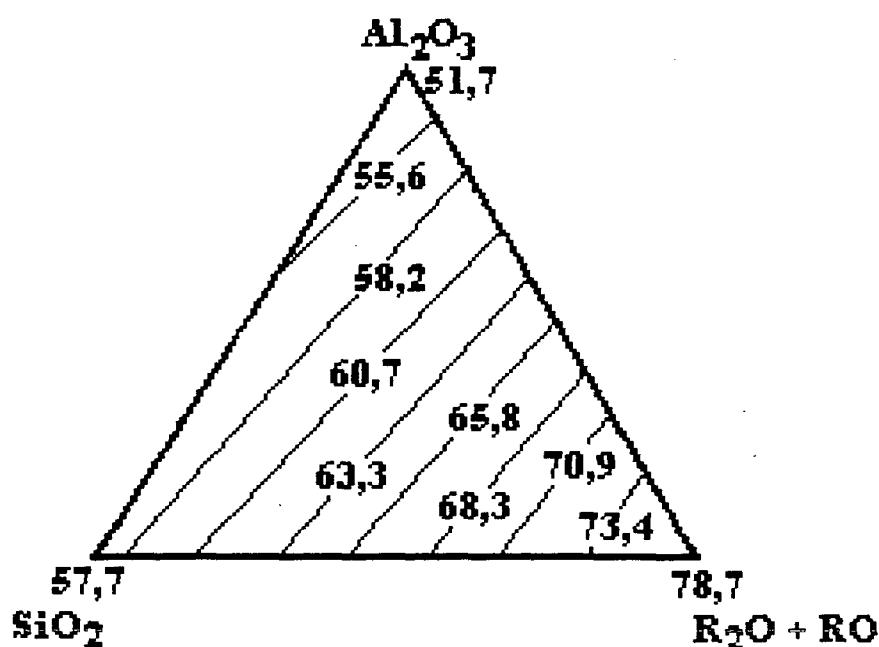


Figura 32 Sub-região do simplex original (triângulo interior) com as curvas de nível da propriedade coeficiente de expansão térmica, em $10^{-7} \times ^\circ C^{-1}$, obtidas através do modelo linear, para as fritas transparentes com 19% de B_2O_3 .

O comportamento do coeficiente de expansão térmica em função das proporções dos componentes, apresentado na **Figura 32**, é semelhante ao observado nos diagramas das **Figuras 26 e 29** para os teores de 15 e 17% de B_2O_3 , respectivamente. Também nesse caso uma maior concentração dos álcalis presentes no componente 3 provoca um aumento significativo no coeficiente de expansão térmica, mas esse aumento é menor do que o observado nas **Figuras 26 e 29**. Isso porque o boro na presença de álcalis entra em coordenação tetraédrica e reduz o coeficiente de expansão. [Maynard, 1980]. Essa redução foi mais pronunciada devido à maior concentração de boro (19%) presente nas formulações.

O ponto de amolecimento foi melhor representado pelo modelo linear da **Equação 77** (resíduo médio de 5,8), pois com os modelos quadrático e cúbico especial obteve-se um resíduo médio de 10,7 e 8,5 respectivamente.

$$\hat{y} = 665x_1 + 670x_2 + 595x_3 \quad (77)$$

A **Equação 77** transformada para componentes originais é mostrada na **Equação 78**. A **Figura 33** mostra o diagrama de curvas de nível para o ponto de amolecimento obtido com o modelo linear apresentado na **Equação 78**.

$$\hat{y} = 724,7x_1 + 751,7x_2 + 346,7x_3 \quad (78)$$

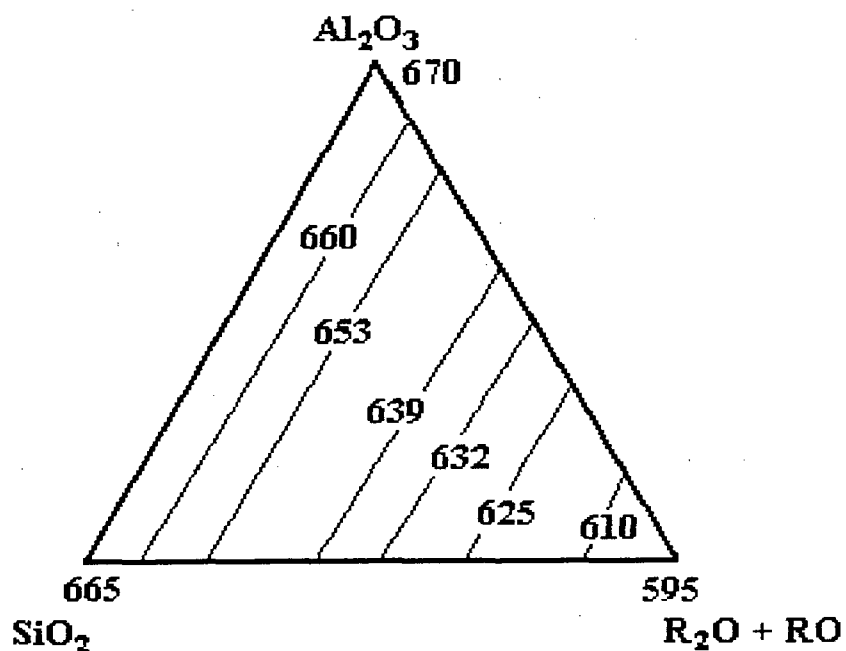


Figura 33 Sub-região do simplex original (triângulo interior) com as curvas de nível da propriedade ponto de amolecimento, em $^{\circ}\text{C}$, obtidas através do modelo linear para as fritas com 19% de B_2O_3 .

Analisando a **Figura 33** observou-se que o ponto de amolecimento apresentou praticamente o mesmo comportamento que o apresentado para os teores de 15 e 17% de B_2O_3 . Isto é, quanto maior a proporção do componente 3 (álcalis, CaO e ZnO) na frita mais baixo o ponto de amolecimento.

6.2.4 Interseção das Propriedades

Comparando os diagramas apresentados para os três teores de B_2O_3 analisados, observou-se que para o percentual de 15% os valores obtidos para o coeficiente de expansão térmica (**Figura 26**) são mais altos (variam de 68 a $83 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$). Como se deseja um coeficiente de expansão térmica entre 60 e $70 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, a região para a formulação no diagrama da **Figura 26** seria muito pequena. Já os diagramas das **Figuras 29 e 32** para os teores de 17 e 19% de B_2O_3 respectivamente, apresentaram valores mais baixos de expansão e uma maior região que atende os valores exigidos para o coeficiente de expansão térmica.

Para a propriedade brilho, o diagrama da **Figura 28** para o teor de 17% de B_2O_3 foi o que apresentou maiores valores para o brilho. Já a propriedade ponto de amolecimento não apresentou diferenças significativas nos três teores de B_2O_3 analisados.

As matérias-primas mais caras são, em ordem decrescente, óxido de zinco, carbonato de potássio (fonte de K_2O), ácido bórico (fonte de B_2O_3) e nitrato de sódio (fonte de Na_2O). Portanto, deve-se utilizar a menor proporção possível do componente 3 (R_2O+RO). Como o percentual de B_2O_3 é bem mais alto do que os componentes álcalis, CaO e ZnO , o seu percentual na frita também define qual a formulação mais econômica. Como os melhores resultados para as três propriedades analisadas foram obtidos para os teores de 17% e 19% de B_2O_3 , optou-se por fazer a interseção das propriedades com os diagramas obtidos com o percentual de 17% de B_2O_3 , pois o custo em relação à utilização do ácido bórico seria menor.

Foram definidas as regiões de interesse nos diagramas de curvas de nível das formulações com 17% de B_2O_3 para as três propriedades: brilho, coeficiente de expansão térmica e ponto de amolecimento.

A interseção dessas regiões possibilitou a construção de um diagrama global (mostrado na **Figura 34**) que define a área para formulação de fritas que atende todos os valores das propriedades requeridos. Nessa área foi feita, ainda, uma análise em função do maior custo de produção. Como o componente 3 ($R_2O + RO$) exige as matérias-primas mais caras para a produção, sua proporção na área de interseção deve ser a mínima possível. A sílica é a matéria-prima mais barata, portanto, deve-se utilizar a sua maior proporção possível.

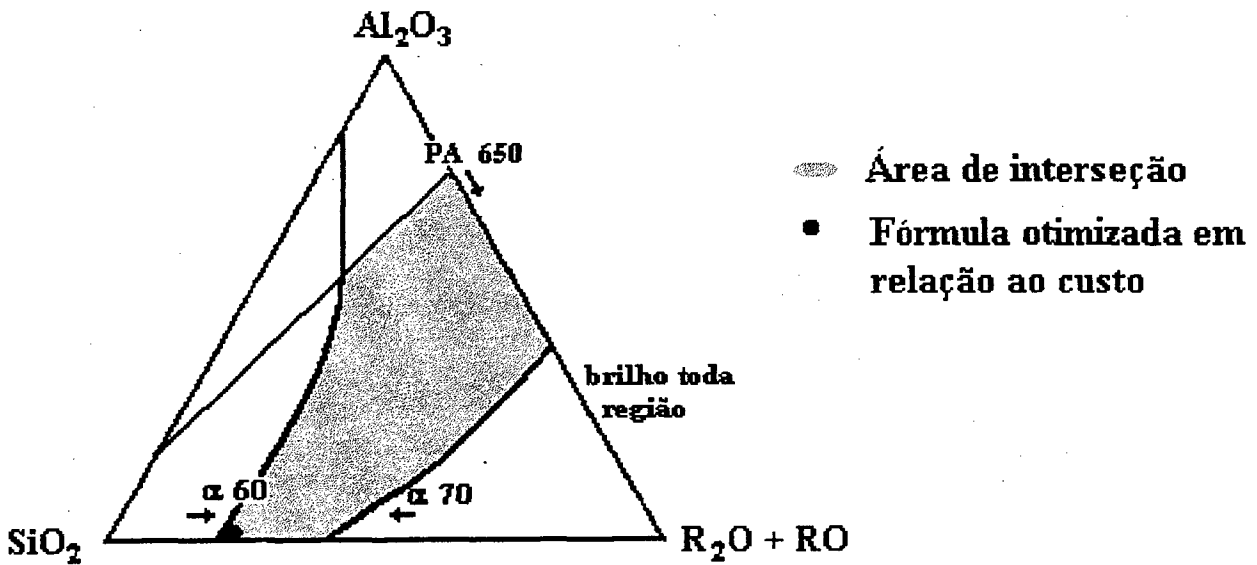


Figura 34 Sub-região do simplex original (triângulo interior) com a área de formulação definida pela interseção dos valores exigidos das propriedades brilho, coeficiente de expansão térmica, em $10^{-7} \times ^\circ\text{C}^{-1}$, e ponto de amolecimento, em $^\circ\text{C}$.

7 CONCLUSÕES

Através do método de delineamento de misturas foi possível definir, para os dois sistemas analisados, uma região de formulação onde a zona ótima das propriedades brilho, coeficiente de expansão e ponto de amolecimento é alcançada.

Para representar as propriedades coeficiente de expansão térmica, brilho e ponto de amolecimento do sistema borossilicato de chumbo, o modelo quadrático para os polinômios (superfícies de resposta) mostrou-se mais adequado, pois apresentou um menor valor para a média dos resíduos.

Para as fritas transparentes sem chumbo, o melhor ajuste aos dados experimentais para a representação e previsão das propriedades investigadas foi para determinados sistemas o modelo linear, para outros, o quadrático, ou ainda para outros, o cúbico especial.

Com o delineamento de misturas foi possível verificar a influência das proporções dos componentes e de suas interações nas propriedades das fritas estudadas.

Os polinômios de superfícies de respostas, obtidos para cada propriedade, podem agilizar o processo de formulação, através da estimativa de valores das propriedades sem se realizar um número excessivo de experimentos.

Sistemas com mais de 3 componentes sujeitos a restrições nos limites superiores e inferiores tornam, por um lado, a análise complexa com essa metodologia. No entanto, pode-se automatizar determinados procedimentos por meio de uma rotina computacional, que inclua tanto a definição das regiões a serem analisadas quanto a representação final das propriedades.

Pode-se concluir, então, que experimentos com misturas e diagramas de curvas de nível abrem amplas perspectivas para o estudo, planejamento e otimização de formulações não só de fritas, como também de outras combinações de materiais que tenham que atender exigências práticas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, M. J.; WHITCOMB, P. J. "Optimization of Paint Formulations Made Easy with Computer-Aided design of Experiments for Mixtures", *Journal of Coatings Technology*, 68 [858] p. 71-75, 1996.
- ALBARO, J. L. A. "Vidriados para pavimentos y revestimientos cerámicos. Evolución y perspectivas," *Anais do I Simposio Internacional de Cerâmica*. Equador, 1997.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. E.; BRUNS, R. E. *Planejamento e otimização de experimentos*. 2 ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 1996.
- CAMPISI, B.; CHICCO, D.; VOJNOVIC, D.; PHAN-TAN-LUU, R. "Experimental Design for a Pharmaceutical Formulation: Optimization and Robustness," *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 18 [1-2] p. 57-65, 1998.
- CHICK, L. A.; PIEPEL, G. "Statistically Designed Optimization of a Glass Composition," *Journal of the American Ceramic Society*, 67 [11] p. 763-768, 1984.
- CORNELL, J. A. *Experiments with mixtures-designs, models, and the analysis of mixtures data*. 2nd Ed. New York: Wiley, 1990. (a)
- CORNELL, J. A. *How to run mixture experiments for product quality*. Volume 5. Milwaukee, Wisconsin: American Society for Quality Control, 1990. (b)
- CORNELL, J. A.; RAMSEY, P. J. "A Generalized Mixture Model for Categorized-Components Problems with an Application to a Photoresist-Coating Experiment", *Technometrics*, 40 [1] p. 48-61, 1998.
- CROSIER, R. B. "Mixture experiments: geometry and pseudo-components," *Technometrics*. [26] p. 209-216, 1984.
- DONEDA, C. *Efeito de aditivos endurecedores em fritas cerâmicas de monoqueima rápida: relação entre viscosidade, microestrutura e resistência à abrasão*. Dissertação de mestrado. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1993.
- EIRAS, S. P. *Determinação catalítica de molibdênio em plantas usando análise em fluxo contínuo monossegmentado com detecção espectrofotométrica*. Tese de doutorado. Campinas, SP: Unicamp, 1991.
- HANSEN, T. "Insight 5 Ceramic Glaze Calculator," <http://www.digitalfire.com/insight/index.html>. Revised: 03/15/99.
- JURAN, J. M. *Controle da qualidade*. Vol. 7 – Métodos especiais de apoio à qualidade. São Paulo: McGraw-Hill, 1993.
- MARTIMESTRES, G.; NIELLOUD, F.; MARTI, R.; MAILLOLS, H. "Optimization with Experimental Design of Nonionic, Anionic, and Amphoteric Surfactants in a Mixed System," *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 23 [10], p. 993-998, 1997.
- MAYNARD, D. C. *Ceramic Glazes*. London: Borax Holdings Limited, 1980.
- MOREIRA, R. P. F. M. et al. *Laboratório de Fenômenos de Transferência e Operações Unitárias I*. Apostila da disciplina. Florianópolis, UFSC, 1998.

- NAVARRO, J. M. F. *El Vidrio*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas/Instituto de Cerámica y Vidrio, 1984.
- PARMLEE, C. W. *Ceramic Glazes*. Boston: Cahners, 1973.
- PIEPEL, G. F. "Defining consistent constraint regions in mixture experiments". *Technometrics*. [25] p. 97-101, 1983.
- PIEPEL, G.; REDGATE, T. "Mixture Experiment Techniques for Reducing the Number of Components Applied for Modeling Waste Glass Sodium Release," *Journal of the American Ceramic Society*, 80 [12] p. 3038-3044, 1997.
- RUBO, A. N. *Obtenção de filmes poliméricos por calandragem a partir de poliisobutileno, polietileno e cera parafínica*. Tese de mestrado. Campinas, SP: Instituto de Química, Unicamp, 1991.
- STEFANOV, S.; BATSCHWAROV, S. *Ceramic Glazes*. Wiesbaden: Bauverlag, 1988.
- VAN VLACK, L. H. *Princípios de ciência dos materiais*. São Paulo: Edgard Blücher/Ed. da USP, 1975.
- VAN VLACK, L. H. *Propriedades dos materiais cerâmicos*. São Paulo: Edgard Blücher/ Ed. da USP, 1973.
- VERGILI, R. J. *Aplicação do método simplex de otimização experimental em química analítica*. Dissertação de mestrado. Campinas, SP: Unicamp, 1988.
- VILLA, C. E., "Spreadsheet Calculates Glaze Compositions, I," *American Ceramic Society Bulletin*, 75 [4] 93-96 (1996).
- VILLA, C. E., "Spreadsheet Calculates Glaze Compositions, II," *American Ceramic Society Bulletin*, 75 [5] 80-83 (1996).
- YANG, C. H.; LI, Y. J.; WEN, T. C. "Mixture Design Approach to PEG-PPG-PTMG Ternary Polyol-Based Waterborne Polyurethanes." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 [5] p.1614-1621, 1997.
- YANG, C. H.; YANG, H. J.; WEN, T. C.; WU, M. S.; CHANG, J. S. "Mixture Design Approach to IPDI-H6XDI-XDI Ternary Diisocyanate-Based Waterborne Polyurethanes," *Polymer* 40 [4] p.871-885, 1999.