

# SÉRIE Tecnologia Ambiental

## Uso de planejamento experimental no aproveitamento de resíduo do processo Bayer em cerâmica vermelha

Michelle Pereira Babisk  
Larissa da Silva Ribeiro  
Carlos Maurício Fontes Vieira  
Ulisses Soares do Prado  
Mariane Costalonga de Aguiar  
Monica Castoldi Borlini Gadioli



# **SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**Uso de planejamento experimental no aproveitamento de resíduo do processo Bayer em cerâmica vermelha**

## **PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA**

**Luiz Inácio Lula da Silva**

Presidente

## **MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO**

**Luciana Santos**

Ministra de Estado

**Luis Manuel Rebelo Fernandes**

Secretário Executivo

**Isa Assef dos Santos**

Subsecretária de Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

## **CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL**

**Silvia Cristina Alves França**

Diretora

**Maurício Moutinho da Silva**

Coordenador de Administração - COADM

**Andréa Camardella de Lima Rizzo**

Coordenadora de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

**Paulo Fernando Almeida Braga**

Coordenador de Processamento e Tecnologias Minerais - COPTM

**Marisa Nascimento**

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

**Leonardo Luiz Lyrio da Silveira**

Coordenador de Rochas Ornamentais - CORON

**Arnaldo Alcover Neto**

Coordenador de Análises Minerais - COAMI

# SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

STA - 126

## Uso de planejamento experimental no aproveitamento de resíduo do processo Bayer em cerâmica vermelha

**Michelle Pereira Babisk**

Física, D.Sc., Pesquisadora – UENF.

**Larissa da Silva Ribeiro**

Engenheira Metalúrgica e de Materiais UENF.

**Carlos Maurício Fontes Vieira**

Engenheiro Mecânico, D.Sc., Professor Titular da UENF.

**Ulisses Soares do Prado**

Engenheiro de Materiais, D.Sc. – ABCERAM.

**Mariane Costalonga de Aguiar**

Química, D.Sc., Pesquisadora bolsista do CETEM/MCTI.

**Monica Castoldi Borlini Gadioli**

Engenheira Química, D.Sc., Pesquisadora Titular do CETEM/MCTI.

**CETEM/MCTI**

2023

# SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

**Editor:** Luis Gonzaga Santos Sobral

**Subeditor:** Andréa Camardella de Lima Rizzo

**CONSELHO EDITORIAL:** Saulo Rodrigues P. Filho (UNB), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánchez (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG), Luís Alberto Dantas Barbosa (UFBA), Ricardo Melamed (UNB), Marcello F. Veiga (University of British Columbia-Canadá), Bruce Marshall (University of British Columbia-Canadá).

Não existe uma definição única que se enquadre na ampla diversidade que o tema “Tecnologias Ambientais” abrange. Em primeiro lugar, o campo das Tecnologias Ambientais é caracterizado por um alto grau de diversidade e heterogeneidade. Em geral, o termo é usado para incluir tecnologias e aplicações que supostamente ajudam a reduzir o impacto negativo da atividade industrial e dos serviços, de usuários privados ou públicos, no meio ambiente. O conceito se refere, normalmente, a tecnologias “no final do processo” (end-of-pipe) integradas a tecnologias limpas e de recuperação de áreas contaminadas. No entanto, também pode abranger questões de sentido mais amplo, como monitoramento, medição, mudança de produtos ou gerenciamento de sistemas ambientais. As tecnologias ambientais são, portanto, de natureza interdisciplinar e podem ser aplicadas em qualquer etapa da cadeia produção-consumo. Tendo isso em mente, a *Série de Tecnologia Ambiental* tem por objetivo congrega especialistas, tais como: pesquisadores, tecnologistas, professores etc., do CETEM em particular, para que divulguem suas pesquisas em áreas tão diversas para servirem como estímulo para os novos e futuros pesquisadores.

There is no single definition that fits the wide diversity that the theme “Environmental Technologies” covers. First, the field of Environmental Technologies is characterized by a high degree of diversity and heterogeneity. In general, the term is used to include technologies and applications that are supposed to help reduce the negative impact of industrial activities and services, by private or public users, on the environment. The concept usually refers to technologies “at the end of the process” (end-of-pipe) integrated with clean technologies and recovery of contaminated areas. However, it can also cover broader issues such as monitoring, measuring, changing products or managing environmental systems. Environmental technologies are, therefore, of an interdisciplinary nature and can be applied at any stage of the production-consumption chain. Bearing this in mind, the “Environmental Technology Series” aims at bringing together specialists, such as: researchers, technologists, professors etc., from CETEM in particular, to disseminate their research in such diverse areas to serve as a stimulus for new and future researchers.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Copyright © 2023 CETEM/MCTI

Todos os direitos reservados.  
A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,  
constitui violação de copyright (Lei 5.988)

Valéria Cristina de Souza  
Diagramação e Editoração Eletrônica

André Luiz Costa Alves  
Projeto Gráfico

Informações:  
CETEM – Centro de Tecnologia Mineral  
Av. Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária  
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ  
Homepage: [www.cetem.gov.br](http://www.cetem.gov.br)

CIP – Catalogação na Publicação

U86

Uso de planejamento experimental no aproveitamento de resíduo do  
Processo Bayer em cerâmica vermelha/Michelle Pereira Babisk ...  
[et al.] – Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2023.  
77 p. – (Série Tecnologia Ambiental; 126).

ISBN 978-65-5919-031-7

1. Cerâmica vermelha. 2. Processo Bayer. 3. Planejamento de  
experimento. I. Babisk, Michelle Pereira. II. Ribeiro, Larissa da Silva.  
III. Vieira, Carlos Maurício Fontes. IV. Prado, Ulisses Soares do.  
V. Aguiar, Mariane Costalonga de. VI. Gadioli, Monica Castoldi Borlini.  
VII. Centro de Tecnologia Mineral. VIII. Série.

CDD 666.4

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do CETEM/MCTI  
Bibliotecário(a) Rosana Silva de Oliveira CRB7 – 5849

# SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1   INTRODUÇÃO	9
2   OBJETIVO	11
3   EXPERIMENTAL	12
3.1   Resíduo do Processo Bayer	12
4   CERÂMICA VERMELHA	16
5   PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	18
5.1   Planejamento em Redes Simplex	18
6   PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL NO APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DO PROCESSO BAYER EM CERÂMICA VERMELHA	35
6.1   Matérias-primas, Preparação das Misturas e Queima	35
6.2   Metodologia – Propriedades Tecnológicas de Absorção de Água e Resistência Mecânica	37
6.3   Planejamento de Experimentos – Rede Simplex	38
7   CONCLUSÕES	71
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

## RESUMO

Utilizando planejamento experimental é possível aperfeiçoar o desenvolvimento de materiais em função das quantidades de matérias-primas, sendo possível, ainda, por meio da metodologia de superfície de resposta, delimitar as composições que permitam desenvolver produtos com as características pretendidas. O planejamento pode ser feito não só visando melhoria nas propriedades, como também uma utilização racional do ponto de vista de um melhor aproveitamento das matérias-primas, bem como a incorporação de resíduos em misturas, podendo, assim, minimizar impactos ao meio ambiente. O Brasil é atualmente o décimo segundo produtor de alumínio primário, quarto produtor de bauxita e terceiro produtor de alumina, e conta com grandes empresas na produção de alumina, que é obtida por meio do processamento químico da bauxita, conhecido como processo Bayer. Durante esse processo é gerado um resíduo insolúvel que, além da sílica, apresenta elevados teores de ferro, sódio, cálcio e outros elementos que podem agregar características importantes aos produtos cerâmicos. Neste sentido, esta pesquisa teve por objetivo utilizar o planejamento experimental em rede simplex para avaliar as propriedades tecnológicas cerâmicas de absorção de água e resistência mecânica em misturas elaboradas com resíduo do processo Bayer e argilas utilizadas nos polos cerâmicos de Campos dos Goytacazes e Itaboraí, Rio de Janeiro. Os resultados obtidos mostram que para as três regiões experimentais propostas, o Modelo Cúbico especial foi o que mais se ajustou aos resultados reais. A análise das superfícies de respostas para cada propriedade comprova que para um mesmo resultado esperado existem inúmeros traços possíveis com mesmo comportamento. Os resultados indicaram que o uso do resíduo do processo Bayer na formulação de massa para a produção de cerâmica vermelha é viável, uma alternativa ambientalmente correta de dar um destino para esse resíduo gerado na ordem de milhões de toneladas.

### Palavras-chave

Cerâmica vermelha, processo Bayer, planejamento de experimento.



## **ABSTRACT**

Using experimental planning, it is possible to improve the development of materials depending on the quantities of raw materials, and it is also possible, through the response surface methodology, to define the compositions that allow the development of products with the desired characteristics. Planning can be done not only with a view to improving properties, but also rational use from the point of view of better use of raw materials, as well as the incorporation of waste into mixtures, thus minimizing impacts on the environment. Brazil is currently the twelfth producer of primary aluminum, fourth producer of bauxite and third producer of alumina, and has large companies in the production of alumina, which is obtained through the chemical processing of bauxite, known as the Bayer process. During this process, an insoluble waste is generated which, in addition to silica, has high levels of iron, sodium, calcium and other elements that can add important characteristics to ceramic products. In this sense, this research aimed at using experimental planning in a simplex network to evaluate the ceramic technological properties of water absorption and mechanical resistance in mixtures made with waste from the Bayer process and clays used in the ceramic centers of Campos dos Goytacazes and Itaboraí, Rio de Janeiro. The results obtained show that for the three experimental regions proposed, the special Cubic Model was the one that best fit the real results. The analysis of the response surfaces for each property proves that for the same expected result there are countless possible traits with the same behavior. The results indicated that the use of waste from the Bayer process in the formulation of dough for the production of red ceramics is viable, an environmentally correct alternative to provide a destination for this waste generated in the order of millions of tons.

### **Keywords**

Red ceramic, Bayer process, experiment planning.

## 1 | INTRODUÇÃO

O Brasil atualmente é o décimo segundo produtor de alumínio primário, quarto produtor de bauxita e terceiro produtor de alumina, que é obtida por meio do processamento químico da bauxita, conhecido como processo Bayer. Esse processo consiste na dissolução dos hidróxidos de alumínio presentes nas bauxitas mediante o ataque deste mineral com uma solução alcalina de NaOH em temperatura da ordem de 150 °C e pressão de 1 MPa. As condições em que se processa a digestão (concentração, temperatura e pressão) variam de acordo com a bauxita (ABAL, 2023; HIND et al., 1999; SILVA FILHO et al., 2007).

Um subproduto do processo Bayer, também conhecido como lama vermelha, é um resíduo que tem como principal característica uma elevada alcalinidade (pH 10-13), constituído de partículas muito finas, sendo cerca de 95% menor que 44 µm (PRADO et al., 2006). A sua composição química varia muito dependendo do minério utilizado.

A literatura apresenta controvérsia quanto à toxicidade da lama vermelha. Pesquisas relatam que ela não é particularmente tóxica. Entretanto, o fato é que a quantidade gerada anualmente é gigantesca e que um resíduo gerado, na ordem de milhões de toneladas, representa um sério problema ambiental (BABISK et al., 2020; MERCURY et al., 2010; SILVA FILHO et al., 2007).

A indústria de cerâmica vermelha apresenta-se como uma excelente alternativa para o aproveitamento de resíduos de diferentes segmentos industriais devido a heterogeneidade das matérias-primas utilizadas. Além da sílica, o resíduo do processo Bayer apresenta elevados teores de ferro, além de sódio, cálcio e outros elementos fundentes, que agregam características importantes aos produtos cerâmicos.

A grande maioria dos produtos de cerâmica vermelha comercializados pelas indústrias, normalmente, não são obtidos a partir de análises laboratoriais ou planejamento experimental das misturas utilizadas, aceitando apenas o senso comum dos oleiros. No entanto, existem trabalhos realizados por pesquisadores (FILHO et al, 2017; PEDROTI, 2011; ALEXANDRE et al., 2001; MACEDO, 2007 e MEDEIROS, 2010) que utilizam planejamento das formulações com objetivo de obter respostas sobre o efeito das variáveis presentes na mistura e no processo sobre as propriedades do produto final, podendo-se definir o erro experimental e o grau de confiança da informação adquirida, bem como estudar os efeitos da incorporação de novas matérias-primas e resíduos na formulação das massas cerâmicas.

## 2 | OBJETIVO

O objetivo desta pesquisa foi utilizar o planejamento experimental em rede simplex para avaliar as propriedades tecnológicas das cerâmicas, como a absorção de água e resistência mecânica, em misturas elaboradas com resíduo do processo Bayer e argilas utilizadas nos polos cerâmicos de Campos dos Goytacazes e Itaboraí, municípios do Rio de Janeiro, visando o aproveitamento do referido resíduo.

### 3 | EXPERIMENTAL

#### 3.1 | Resíduo do Processo Bayer

O alumínio é obtido a partir da alumina que, por sua vez, é extraída da bauxita. Do processamento da bauxita pelo processo Bayer obtém-se a alumina, que é a base para a produção do alumínio eletrolítico. Basicamente, são necessárias cerca de 5 toneladas de bauxita para produzir 2 toneladas de alumina e 2 toneladas de alumina para produzir 1 tonelada de alumínio (ABAL, 2023).

A literatura diverge quanto aos estágios que compõem o processo Bayer. Alguns autores preferem colocar a digestão e a clarificação em um único estágio, outros acrescentam uma etapa de classificação. Entretanto, desconsiderando as peculiaridades de cada planta, a produção de alumina através do processo Bayer pode ser esquematicamente apresentada conforme a Figura 1 (SILVA FILHO et al., 2007).



Fonte: Silva Filho et al., 2007.

**Figura 1.** Fluxograma do processo Bayer.

A digestão, estágio inicial, envolve num primeiro momento a moagem da bauxita, seguida pela digestão com uma solução cáustica de hidróxido de sódio (NaOH) sob temperatura no entorno dos 150 °C e pressão de 1 MPa. A clarificação é uma das etapas mais importantes do processo, nela ocorre a separação das fases sólida (resíduo insolúvel) e líquida (licor). Normalmente as técnicas empregadas envolvem espessamento seguido de filtração. Em seguida, ocorre a etapa de precipitação, quando se dá o esfriamento do licor verde. Após este esfriamento é feita adição de uma pequena quantidade de cristais de alumina (semeadura) para estimular a precipitação, em uma operação reversa à digestão. A calcinação é a etapa final do processo, em que a alumina é lavada para remover qualquer resíduo do licor e posteriormente secada. Em seguida a alumina é calcinada a aproximadamente 1000°C para desidratar os cristais, formando cristais de alumina puros, de aspecto arenoso e branco (HIND et al., 1999; ABAL, 2023).

O resíduo do processo Bayer é insolúvel e formado durante a clarificação, chamado, genericamente, de lama vermelha pela indústria de refino da alumina. Esse resíduo é composto por óxidos insolúveis de ferro, quartzo, aluminossilicatos de sódio, carbonatos e aluminatos de cálcio e dióxido de titânio (geralmente presente em traços). Essa lama vermelha sofre uma lavagem, através de um processo de sedimentação com fluxo de água em contracorrente e posterior deságue para a recuperação do NaOH (SILVA FILHO et al., 2007). A sua composição química varia muito dependendo do minério utilizado, conforme mostrado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Variação da composição química da lama vermelha.

Óxido	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>
% em peso	30-60	10-20	3-50	2-10	2-8	0-10

Fonte: PRADO et al., 2006.

Não existe uma definição da proporção exata entre a quantidade de alumina produzida e a quantidade de resíduo gerado; a qualidade da bauxita influencia diretamente na quantidade da lama gerada. A disposição final é feita, convencionalmente, em lagos de decantação construídos utilizando tecnologia apropriada e monitoramento constante.



**Figura 2.** Imagem do lago de decantação de lama vermelha, resíduo do processo Bayer.

A qualidade da jazida de bauxita utilizada influencia diretamente na quantidade de lama vermelha gerada durante a produção de alumina, bem como o teor de sólidos com que esta é lançada, que está diretamente ligado ao tipo de disposição final adotado. Métodos conhecidos como disposição seca produzem uma menor

quantidade de lama vermelha que os de disposição úmida. Levando-se em consideração estes parâmetros, pode-se afirmar que não existe uma proporção exata entre a quantidade de alumina produzida e a quantidade de lama vermelha gerada (BRUNORI et al., 2005; SILVA FILHO et al., 2007).

Entretanto, Komnitsas et al. (2004), dizem que dependendo da qualidade da bauxita esta faixa varia entre 0,3 toneladas, para bauxitas de alta qualidade, e 2,5 toneladas, para as de baixa qualidade, por tonelada de alumina produzida. No entanto, de acordo com Silva Filho et al. (2007), na literatura são mais comuns as referências a valores entre 1 e 2 toneladas de lama vermelha por tonelada de alumina produzida.

Esta questão acaba se refletindo na falta de consenso na literatura sobre a quantidade de lama vermelha gerada anualmente no mundo. Estima-se que a geração mundial atinge mais de 117 milhões de toneladas por ano (ROSKILL REPORTS, 2010 apud RIBEIRO et al., 2012).

De acordo com Babisk (2015), uma estimativa da produção anual de lama vermelha no Brasil, tomando-se como referência a capacidade anual total de produção das empresas atuantes, é de, aproximadamente, 10,8 milhões de toneladas. Na estimativa mais favorável seriam geradas 3,24 milhões de toneladas de lama vermelha e considerando a estimativa mais desfavorável a quantidade de lama vermelha gerada alcançaria a marca de 27 milhões de toneladas.



## 4 | CERÂMICA VERMELHA

Compreende aqueles materiais com coloração avermelhada empregados na construção civil (*i.e.*, tijolos, blocos, telhas, elementos vazados, lajes, tubos cerâmicos e argilas expandidas) e também utensílios de uso doméstico e de adorno. As lajotas muitas vezes são enquadradas neste grupo, porém o mais correto é em materiais de revestimento.

No que se refere à composição, o setor de cerâmica vermelha utiliza basicamente argila. As razões para isto são suas características, como apresentar plasticidade, resistência mecânica após queima adequada para uma série de aplicações, possibilitar a aplicação de técnicas de processamento simples, e também pela sua disponibilidade em grandes quantidades. (VIEIRA et al., 2000).

A plasticidade é uma propriedade fundamental para permitir que massas argilosas alcancem consistência plástica adequada para serem conformadas pelo processo de extrusão. Será mais plástica a argila que apresentar maior quantidade de argilominerais, as quais são denominadas de “gordas” ou “fortes”. Isto significa, também, que será necessário adicionar mais água para que se alcance o estado de consistência plástica. A utilização somente destas argilas em cerâmica vermelha pode trazer problemas de processamento, dificultando a etapa de conformação e secagem. Por outro lado, geralmente peças produzidas com estas argilas apresentam uma resistência mecânica a verde e a seco satisfatórias, pois as partículas de argilominerais apresentam uma boa coesão entre si. (VIEIRA et al., 2007).

Desta forma, argilas “magras” ou “fracas”, com menor teor de argilominerais e maior quantidade de quartzo, principal impureza das argilas, são geralmente utilizadas na formulação da massa

cerâmica. As diferentes frações granulométricas que compõem uma argila comportam-se de maneira distinta durante a sinterização (VIEIRA et al., 2007).

As argilas utilizadas no polo cerâmico de Campos dos Goytacazes apresentam como características principais a predominância da caulinita e a elevada plasticidade. As massas cerâmicas locais são geralmente elaboradas empiricamente pelas indústrias através da mistura das argilas “forte” e “fraca”. Eventualmente, algumas cerâmicas utilizam areia do tipo quartzosa na composição de massa. A composição desta mistura é bastante variável e depende do tipo de argila utilizada, do tipo de produto que se deseja fabricar e das próprias características das argilas (PINHEIRO & VIEIRA, 2011).

A região de Itaboraí caracteriza-se por uma planície sedimentar, formada por sedimentos terciários da formação de barreiras, quaternários e por sedimentos continentais e marinhos, cortados pela rede de drenagem constituída pelos rios Macacu, Casseribu, Aldeia, Vargem e Porto das Caixas. Sendo mais exploradas na indústria as argilas arroxeadas e esverdeadas da formação de barreiras (GAIKZINSKI, 1999).

## 5 | PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Para tomada de decisões, resoluções de problemas, planejamento de produtos e processos, pode-se utilizar a estatística por meio de coleta, análise e uso de dados. Dentre as técnicas de análise e planejamento experimental, o uso do delineamento de misturas cresce continuamente, pois muitos materiais são formados pela mistura de componentes e as propriedades do produto final dependem das proporções dos componentes nas misturas (CORNELL, 1990).

Com planejamento é possível aperfeiçoar o desenvolvimento de materiais em função das quantidades de matérias-primas, sendo possível, ainda, por meio da metodologia de superfície de resposta, delimitar as composições que permitam produzir produtos com as características pretendidas.

O planejamento de experimentos pode ser feito não só visando melhoria nas propriedades, como também uma utilização racional do ponto de vista de um melhor aproveitamento das matérias-primas, bem como a incorporação de resíduos em misturas, podendo, assim, minimizar impactos ao meio ambiente (ALEXANDRE, 2000).

Nesta pesquisa foi utilizado o planejamento de experimento em rede simplex para análise das propriedades tecnológicas de absorção de água e resistência mecânica.

### 5.1 | Planejamento em Rede Simplex

O planejamento em rede simplex (do inglês Simplex Lattice Design) foi apresentado de forma descritiva por Cornell (1990), e permite a análise de porções ideais. A metodologia consiste em uma mistura que a quantidade total dos constituintes se mantém

constante, variando apenas as proporções de seus componentes. Se a quantidade total é mantida constante, o valor da resposta varia quando mudanças são feitas nas proporções relativas dos componentes.

O espaço simplex corresponde aos pontos de resposta de um planejamento de experimentos e, também, a superfície de resposta para dados experimentais. A metodologia da superfície de resposta é um conjunto de técnicas de planejamento e análise estatística de experimentos usados na modelagem matemática de respostas. Procura-se, portanto, identificar o relacionamento que existe entre os parâmetros, representado por variáveis quantitativas, tais como tempo, temperatura etc., e as respostas do sistema analisado (BAHIENSE, 2007).

### 5.1.1 | Formulação dos modelos matemáticos em rede simplex

O ajuste de dados coletados em pontos de um programa experimental são associados à modelos polinomiais. Para acomodar uma equação polinomial que represente uma superfície de resposta sobre uma região simplex, uma escolha natural seria um plano cujos pontos são distribuídos igualmente sobre todo espaço simplex. Um arranjo de pontos consistindo em uma distribuição uniforme sobre uma superfície simplex é conhecido como lattice (rede) (CORNELL, 1990).

Em um experimento com misturas, mesmo a partir de um número limitado de observações, pode-se ter uma estimativa das propriedades de um sistema multicomponentes, por meio das superfícies de resposta. Portanto, qualquer variação que haja nos componentes, se espera uma variação proporcional na resposta.

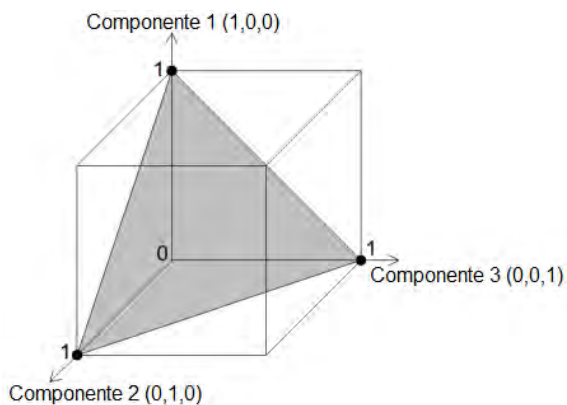
A soma dos diversos componentes de uma mistura deve totalizar 100%, obedecendo à Equação 1.

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

Onde, a letra  $q$  representa o número de componentes da mistura (ou fatores). Observa-se que as proporções dos componentes tem soma igual a 1, já que as proporções  $x_i$  são variáveis dependentes; portanto, a alteração na proporção de um dos componentes da mistura causará mudança na proporção de, pelo menos, um dos outros componentes. No caso de mistura de três componentes, como realizado nesta pesquisa, a Equação 1 torna-se:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (2)$$

A representação gráfica desta equação é apresentada na Figura 3, que corresponde a um triângulo equilátero inscrito em um cubo. As diferentes composições possíveis são representadas por pontos pertencentes ao triângulo, sendo os vértices os componentes puros, as arestas às misturas binárias e os pontos no interior do triângulo as misturas contendo os três componentes.



**Figura 3.** Representação gráfica da equação 2.

Em um planejamento em rede simplex  $\{q, m\}$  são testadas para cada fator ou componente no modelo,  $m + 1$  proporções igualmente espaçadas. Estas proporções são obtidas através da Equação 3, da qual podem ser formadas todas as combinações possíveis.

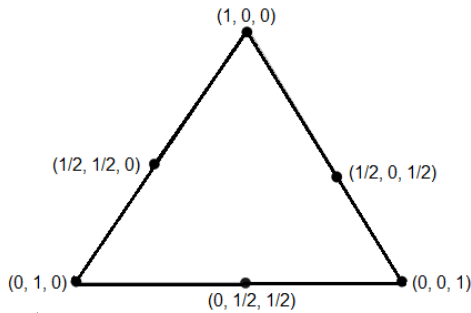
$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1 \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (3)$$

Exemplificando para uma equação de primeiro grau  $m = 1$  e  $q = 2$  componentes, tem-se uma reta:  $x_2 = 1 - x_1$ , onde os pontos da rede se situam sobre esta reta. Já um sistema para  $q = 3$  componentes, como utilizado nesta pesquisa, o fator de espaço é um triângulo equilátero, quando  $m = 2$ , para representar a superfície de resposta tem-se as proporções  $x_i = 0, 1/2$  e  $1$ .

O número de pontos em uma rede simplex é obtido através da Equação 4.

$$\frac{(q + m - 1)!}{m! (q - 1)!} \quad (4)$$

O simplex  $\{3, 2\}$  consiste em seis pontos sobre o contorno do triângulo. Os três pontos definidos por  $(1, 0, 0)$ ,  $(0, 1, 0)$  e  $(0, 0, 1)$  representam os componentes puros e localizam-se nos vértices do triângulo, os pontos  $(1/2, 1/2, 0)$ ,  $(1/2, 0, 1/2)$  e  $(0, 1/2, 1/2)$  representam misturas binárias e ficam localizadas no meio das arestas do triângulo, como apresentado na Figura 4.



**Figura 4.** Rede simplex  $\{3, 2\}$ .

### 5.1.2 | Representação da forma poligonal canônica

O ajuste de dados coletados em pontos de um programa experimental são associados à equações polinomiais segundo Cornell (1990), a forma geral da equação de regressão que pode ajustar os dados coletados em uma rede simplex  $\{q, m\}$  decorre do cálculo de uma equação polinomial de grau  $m$ , que é escrita genericamente como:

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_i^q \sum_{\leq j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_i^q \sum_{\leq j}^q \sum_{\leq k}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \dots \quad (5)$$

E possui número de termos igual a  $\binom{q+m}{m}$ , mas devido aos termos da mesma terem sentido somente sujeitos às restrições  $x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1$ , e ainda que os parâmetros  $\beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ijk} \dots$  associados com os termos não são únicos, pode-se fazer a substituição de:

$$x_q = 1 - \sum_{i=1}^{q-1} x_i \quad (6)$$

na Equação 5. Desse modo remove-se a dependência entre os termos  $x_i$ , não afetando o grau do polinômio. O efeito da substituição é que  $\eta$  torna-se uma equação de grau  $m$  em  $q - 1$  componentes  $x_1, x_2, \dots, x_{q-1}$  com  $\left(\frac{q+m-1}{m}\right)$  termos. Embora a fórmula resultante depois da substituição fique na forma simplificada, por conter poucos componentes e poucos termos, o efeito do componente  $q$  fica obscuro pela substituição, porque o componente não é incluído na equação. Para que informações não sejam sacrificadas sobre o componente  $q$ , ao invés de usar a Equação 6 usa-se a Equação 1 para representar a superfície. A resultante da multiplicação da Equação 1 por alguns termos da Equação 5 é conhecida como forma polinomial canônica ou simplesmente polinômio  $\{q,m\}$ . O número de termos em um polinômio  $\{q,m\}$  é  $\left(\frac{q+m-1}{m}\right)$  e esse número é igual ao número de pontos associados à rede simplex  $\{q,m\}$ .

O número de termos em um polinômio  $\{q,m\}$  é função de  $m$ , o grau da equação como também o número de componentes  $q$ . O número de componentes para vários valores de  $q$  estão listados na Tabela 3.3, para os modelos linear, quadrático e cúbico especial.

**Tabela 2.** Número de termos em polinomiais canônicas.

Número de componentes $q$	Linear	Quadrático	Cúbico especial
2	2	3	-
3	3	6	7
4	4	10	14
5	5	15	25
6	6	21	41



**Tabela 2.** Número de termos em polinomiais canônicas. (Cont.)

Número de componentes $q$	Linear	Quadrático	Cúbico especial
7	7	28	63
8	8	36	92
.	.	.	.
.	.	.	.
$q$	$q$	$q(q+1)/2$	$q(q^2+5)/6$

### 5.1.3 | Representação matricial da forma polinomial canônica

Segundo Alexandre (2000), a representação do sistema de misturas de componentes por equações polinomiais canônicas torna-se difícil de compreendê-la quando envolve um maior número de variáveis para um grau maior que dois para o polinômio. Representá-la de forma matricial torna-se bem mais simples, como também resolvê-la por recursos computacionais. Qualquer modelo polinomial pode ser representado por uma única equação matricial:

$$y = X\beta + \varepsilon \quad (7)$$

Sendo:

$y$  = Matriz das respostas observadas em função das misturas;

$X$  = Matriz das misturas feitas (variáveis controladas);

$\beta$  = Parâmetros do modelo a partir das respostas observadas;

$\varepsilon$  = Erros aleatórios associados à determinação experimental das respostas  $y$ .

Para uma determinada mistura  $x$ , sendo  $y$ , a resposta observada e a resposta prevista pela regressão do modelo, o resíduo ( $\epsilon$ ) deixado pelo modelo pode ser obtido pela diferença entre as respostas, ou seja,  $\epsilon = y - \hat{y}$ .

Conforme apresentado, o sistema matricial pode ser escrito da forma:

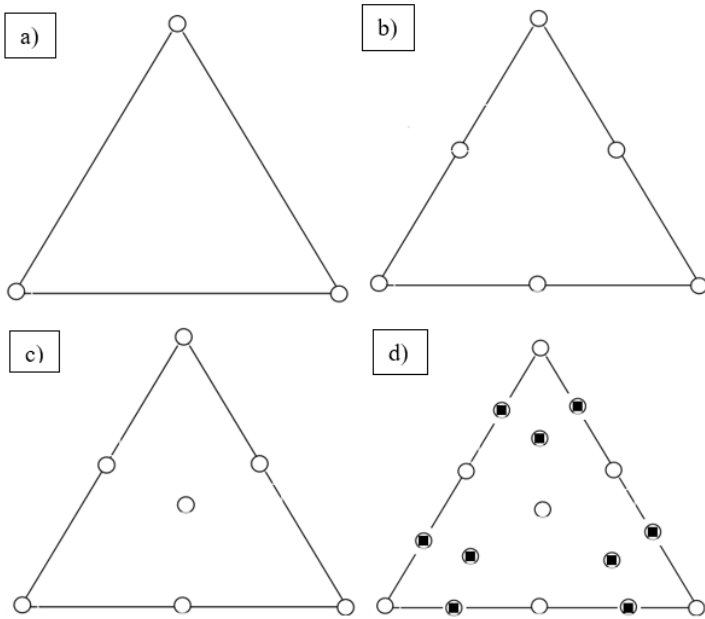
$$\hat{y} = Xb \quad (8)$$

onde  $\hat{y}$  e  $b$  são as matrizes contendo, respectivamente, os valores previstos pelo modelo para  $y$  e as estimativas dos parâmetros  $\beta$ .

#### 5.1.4 | Modelos matemáticos

Para a determinação da superfície de respostas das propriedades de absorção de água e resistência mecânica, foram adotados três modelos numéricos, compreendendo a quantidade mínima de pontos para a geração dos modelos: Linear (3 pontos), Quadrático (6 pontos) e Cúbico especial (7 pontos). As Figuras 5 (a, b e c) ilustram, geometricamente, os pontos para a obtenção de cada modelo.

Tomou-se como base 16 pontos experimentais no planejamento em rede simplex. Considerando que nem todos os pontos distribuídos pela região experimental foram usados para a montagem dos modelos, os pontos excedentes serviram de comprovação experimental para os modelos gerados numericamente.



**Figura 5.** Pontos para a obtenção dos modelos: (a) Linear; (b) Quadrático; (c) Cúbico especial e (d) todos os pontos analisados, em preto os excedentes.

### 5.1.5 | Programa estatística

Foi utilizado o software Statistica, criado pela Statsoft, para a geração de gráficos estatísticos e superfícies de respostas dos modelos matemáticos, que é utilizado especificamente para planejamento de experimentos. O módulo do software empregado neste estudo foi o “experimental design”, com a opção “mixture design triangular surfaces”, adequado para misturas ternárias e geração de superfícies de respostas.

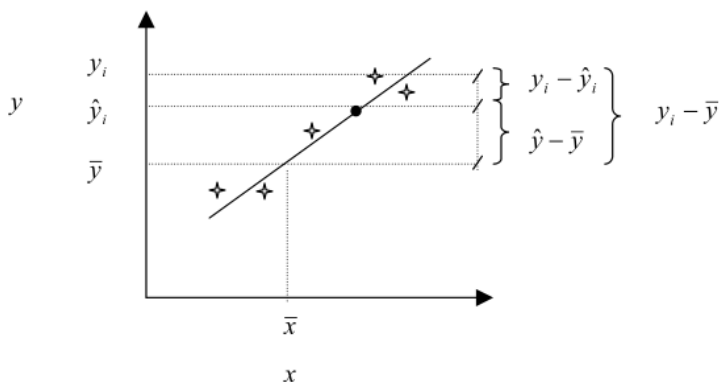
### 5.1.6 | Avaliação dos modelos

Para testar a eficiência dos modelos alguns testes estatísticos foram empregados. Uma descrição sucinta dos testes utilizados será apresentada a seguir na filosofia de planejamento e otimização de experimentos de Barros Neto (1995).

#### 5.1.6.1 | Análise de variância

A análise dos resíduos experimentais é fundamental na avaliação dos modelos adotados como também dos seus ajustes. Um modelo que deixe resíduos consideráveis é um modelo inadequado. O modelo dito ideal seria aquele que não apresente resíduo experimental algum, ou seja, as propriedades previstas numericamente são comprovadas experimentalmente.

A avaliação da eficiência de um modelo começa pela análise dos desvios das observações em relação à média global. A Figura 6 ilustra como o desvio de um valor observado, em relação à média de todas as observações ( $y_i - \bar{y}$ ), pode ser decomposta em duas parcelas.



**Figura 6.** Avaliação do desvio em relação à média global.

$$(y_i - \bar{y}) = (\hat{y}_i - \bar{y}) + (y_i - \hat{y}_i) \quad (9)$$

O afastamento da previsão global do modelo para o ponto  $\hat{y}$  é representado por  $(\hat{y}_i - \bar{y})$  em relação à média global,  $\bar{y}$ . Já a diferença entre o valor observado e o valor previsto é obtida por  $(y_i - \hat{y}_i)$ . Se o modelo estiver bem ajustado, essa diferença deve ser pequena, levando a valores próximos para os desvios  $(y_i - \bar{y})$  e  $(\hat{y}_i - \bar{y})$ . O que significa que as previsões estão próximas das observações no espaço amostral (ALEXANDRE, 2000).

Para quantificar a comparação entre desvios, eleva-se a Equação 9 ao quadrado e obtém-se o somatório sobre todos os pontos, considerando-se que o somatório dos produtos é igual a zero, obtendo-se:

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (10)$$

As somas dos quadrados dos desvios denominam-se somas quadráticas ( $SQ$ ).

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (11)$$

Sendo:

$SQ_T$  = Soma quadrática em torno da média;

$SQ_R$  = Soma quadrática devida à regressão;

$SQ_r$  = Soma quadrática residual.

O que significa dizer que uma parte da variação total das observações  $y_i$ , em torno da média, é descrita pela regressão, e o restante é devido aos resíduos. Portanto, quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo, podendo ser quantificado pela relação seguinte:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (12)$$

O coeficiente  $R^2$  é chamado de coeficiente de determinação do modelo. O maior valor possível de  $R^2$  é 1, que só ocorrerá se não houver resíduos e, portanto, o modelo estará totalmente adequado. Quanto mais próximo o valor de  $R^2$  estiver de 1, melhor será o ajuste do modelo aos dados observados.

As somas quadráticas têm associada a si certo número de graus de liberdade e que indica quantos valores independentes envolvendo as  $n$  observações  $y_1, y_2, \dots, y_n$  são necessárias para determiná-la. O número de graus de liberdade para a soma quadrática total dos  $n$  desvios em relação à média é  $(n - 1)$ , porque a soma dos desvios é nula, perdendo um grau de liberdade.

A soma quadrática devido à regressão tem o número de graus de liberdade igual ao número de parâmetros do modelo menos um:  $\nu_R = (p - 1)$ .

O número de graus de liberdade da soma quadrática residual é a diferença entre o número de observações e o número de parâmetros, onde  $\nu_r = (n - p)$ . Dividindo-se as somas quadráticas pelos respectivos números de graus de liberdade obtêm-se as chamadas médias quadráticas ( $MQ$ ).

### 5.1.6.2 | Significância estatística de regressão

Considerando que os erros sigam uma distribuição normal, pode-se, por meio da análise de variância, usando as médias quadráticas, testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa. A razão entre as médias quadráticas  $MQR$  e  $MQr$  segue uma distribuição  $F$  (FISHER, 1970).

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} \cong F_{v_1, v_2} \quad (13)$$

Sendo a Equação 4.6 válida apenas para  $\beta = 0$ , essa hipótese nula pode ser testada usando-se os valores efetivamente calculados de  $MQ_R/MQ_r$ , comparando-os com os valores de  $F_{v_1, v_2}$  no nível de confiança desejado. O que significa dizer que, caso exista uma evidência estatística suficiente de relação linear entre as variáveis  $X$  e  $y$ , pode acontecer que uma regressão, embora significativa do ponto de vista do teste  $F$ , não seja útil para realizar previsões, por cobrir uma faixa pequena dos fatores estudados.

Sugeriram Box e Wetz (1973), que uma regressão não seja apenas estatisticamente significativa, mas também útil para fins preditivos, o valor de  $MQ_R/MQ_r$  deve ser comparado com no mínimo quatro a cinco vezes o valor de  $F_{v_1, v_2}$ .

Sendo:

$v_1$  = Graus de liberdade da média quadrática devido à regressão;

$v_2$  = Graus de liberdade da média quadrática residual.

Os valores de  $F$  são tabelados e facilmente encontrados em livros estatísticos e são obtidos ao usarem-se os graus de liberdade como entrada em concordância com os respectivos níveis de segurança desejados.

### 5.1.6.3 | Falta de ajuste e erro puro

Segundo Alexandre (2000), quando se trata de observações repetidas, os valores estão sujeitos a erros aleatórios e qualquer que seja o modelo, ele não pode passar ao mesmo tempo por todas as observações, o que deixará resíduos que poderão ser atribuídos em parte aos erros aleatórios. Nesse caso, o resíduo

total deixado pelo modelo poderá ser devido aos erros e devido à falta de ajuste do modelo. Os erros devido à falta de ajuste podem ser reduzidos com o aperfeiçoamento do modelo. Já a parte devido ao erro puro, não.

A Equação 14 mostra a composição da soma quadrática dos resíduos experimentais.

$$SQ_r = SQ_{ep} + SQ_{faj} \quad (14)$$

Sendo:

$SQ_r$  = Soma quadrática dos resíduos;

$SQ_{ep}$  = Soma quadrática devido ao erro puro;

$SQ_{faj}$  = Soma quadrática devido a falta de ajuste.

O número de graus de liberdade da soma quadrática residual é a diferença entre o número total de valores observados e o número de parâmetros do modelo,  $v_r = (n - p)$ . Subtraindo-se daí os graus de liberdade correspondentes a  $SQ_{ep}$ , tem-se o número relativo à falta de ajuste,  $v_{faj} = (n - p) - (n - m) = (n - p)$ . O número de graus de liberdade devido ao erro puro é  $v_{ep} = (n - m)$ .

Sendo:

$n$  = número total de observações;

$m$  = número de níveis da variável independente;

$p$  = número de parâmetros do modelo.

#### 5.1.6.4 | Percentagem de variação explicada pela regressão

A percentagem de variação explicada pela regressão, ou seja, a razão entre a soma quadrática devido a regressão, é a soma quadrática total  $SQ_R/SQ_T$ . Entretanto, esse valor não pode ser



comparado com 100%, por causa da contribuição referente ao erro puro. Como não há modelo que consiga reproduzir a soma quadrática do erro puro, o valor máximo explicável é a diferença entre a soma quadrática total e a soma quadrática devido ao erro puro ( $SQ_T - SQ_{ep}$ ), e é com esse valor que a variação efetivamente deve ser comparada (ALEXANDRE, 2000).

As médias quadráticas são obtidas dividindo-se as somas quadráticas pelos respectivos graus de liberdade. Um teste  $F$  da razão  $MQ_{jaj}/MQ_{ep}$  servirá para avaliar se o modelo está bem ajustado.

As somas quadráticas, os graus de liberdade e as médias quadráticas são normalmente reunidos em uma tabela que é chamada de Tabela de Análise de Variância ou ANOVA, um acrônimo de *Analysis of Variance*. A Tabela 3 mostra a forma geral desta apresentação.

**Tabela 3.** Tabela de Análise de Variância (ANOVA).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p - 1$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{(p - 1)}$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \hat{y}_i)^2$	$n - p$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{(n - p)}$
Falta de Ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m - p$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{(m - p)}$

**Tabela 3.** Tabela de Análise de Variância (ANOVA). (Cont.)

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Erro Puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	n - m	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{(n - m)}$
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	n - 1	

Varição explicada (%):  $SQ_R/SQ_T$

Máxima de variação explicável (%):  $(SQ_T - SQ_{ep})/SQ_T$

### 5.1.6.5 | Intervalos de confiança

Segundo Bahiense (2007), ao montar-se um modelo, deve-se admitir que cada observação  $y_i$  é constituída de uma parte sistemática  $\beta_0 + \beta_i X_i$  e de uma parte aleatória  $\epsilon_i$ . Se o modelo estiver correto, isto é se a relação entre  $y$  e  $X$  for representada pela sua parte sistemática, então ao se determinar um grande número de respostas repetidas relacionadas ao mesmo valor de  $X_i$ , observar-se-á a distribuição dos valores de  $y_i$  em torno do valor  $\beta_0 + \beta_i X_i$ . Mesmo ao admitir que o valor esteja correto, a flutuação das respostas introduzirá incertezas na determinação dos parâmetros do modelo. Num certo valor  $X_i$  os erros em  $y_i$  se distribuirão com uma certa variância, que em princípio variará com  $X_i$ . No entanto, é preciso comprovar que essa variância é constante e igual a certo valor  $\sigma^2$  ao longo de toda faixa estudada. Aceitando-se ainda que os erros correspondentes as observações realizadas em valores diferentes da variável independente não são correlacionados, isto é, admitindo-se que a covariância  $(\epsilon_i, \epsilon_j) = 0$

se  $i \neq j$ . Como a única parte de  $y_i$  aleatória é o erro  $\varepsilon_i$ , dessa hipótese decorre que a variância  $(y_i) = \sigma^2$  e covariância  $(y_i, y_j) = 0$  se  $i \neq j$ . Como última suposição ainda sobre os erros, admitir-se-á que eles seguem uma distribuição normal.

Essas hipóteses podem ser resumidas nas expressões:

$$y \cong N(\beta_0 + \beta_i X_i, \sigma^2) \quad \text{e} \quad \text{Cov}(y_i, y_j) = 0 \quad (15)$$

Como admitiu-se que os erros se distribuem normalmente, para testar a significância dos valores estimados para  $b$ , pode-se empregar a distribuição de *Student* (W.S. Gosset químico, que usava este pseudônimo para assinar seus trabalhos) ou distribuição  $t$ , usando-se a equação:

$$b \pm t_{n-p} \times (\text{erro padrão de } b) \quad (16)$$

$b$  = parâmetro

$t_{n-p}$  = Distribuição  $t$  com  $(n - p)$  graus de liberdade

$n$  = número total de observações

$p$  = número de parâmetros do modelo

Os critérios de *Student* são fundamentados na distribuição normal ou gaussiana de probabilidades de ocorrência de erros, adotando a média amostral em lugar da média populacional ou global de outros critérios estatísticos.

## **6 | PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL NO APROVEITAMENTO DE RESÍDUO DO PROCESSO BAYER EM CERÂMICA VERMELHA**

### **6.1 | Matérias-primas, Preparação das Misturas e Queima**

Nessa pesquisa foram utilizadas como matérias-primas a lama vermelha – resíduo do processo Bayer, disponibilizada pela CBA – Companhia Brasileira do Alumínio, localizada na região de Sorocaba/SP. Argilas utilizadas pelas indústrias nos polos cerâmicos do Estado do Rio de Janeiro, uma argila amarela do polo de Campos dos Goytacazes e uma argila verde do polo de Itaboraí.

De acordo com Babisk et al. (2020), cerâmicas elaboradas com argila verde apresentam menores valores de absorção de água, devido ao melhor empacotamento de suas partículas, maior teor de óxidos fundentes (em relação a argila amarela) e menor perda ao fogo. Já os valores de resistência mecânica de cerâmicas desenvolvidas com argila verde são menores do que com argila amarela, principalmente devido ao caráter inerte do quartzo, este mineral é mais abundante na argila verde, e pode atuar como um concentrador de tensão, bem como gerar eventuais trincas, acarretadas pela sua transformação alotrópica.

As matérias-primas foram secas em estufa a 110°C, previamente calculadas para confecção de 18 (dezoito) corpos de prova de cada mistura e pesadas. Posteriormente foram homogeneizadas a seco em um moinho de bolas. A Tabela 4 apresenta a nomenclatura utilizada para as misturas elaboradas e demonstra os percentuais utilizados, sendo as linhas sombreadas as misturas utilizadas para geração dos modelos, e as demais os pontos de comprovação experimental.

**Tabela 4.** Nomenclatura e percentual de matérias-primas (%) das misturas.

	<b>Argila amarela</b>	<b>Argila verde</b>	<b>Lama vermelha</b>
M1	100	0	0
M2	0	100	0
M3	0	0	100
M4	50	50	0
M5	0	50	50
M6	50	0	50
M7	75	25	0
M8	25	75	0
M9	0	75	25
M10	0	25	75
M11	25	0	75
M12	75	0	25
M13	66	17	17
M14	17	66	17
M15	17	17	66
M16	33	33	33

As massas das misturas preparadas foram umedecidas com 8% de água e conformadas por prensagem uniaxial em prensa hidráulica, em uma pressão de compactação de 20MPa em matriz retangular de aço (120 x 30 x 12mm). Os corpos de prova confeccionados foram secos em estufa a 110°C por 24 horas. Posteriormente foram queimados em 850°C em forno tipo mufla. Foi utilizada

uma taxa de aquecimento de 2°C/min, até atingir a temperatura de patamar e mantida por 120 minutos. O resfriamento foi realizado por convecção natural, desligando-se o forno.

## 6.2 | Metodologia – Propriedades Tecnológicas de Absorção de Água e Resistência Mecânica

O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a norma ASTM C373-72. Os corpos de prova foram pesados em uma balança digital Shimadzu modelo S3000 (precisão de 0,01g), e em seguida colocados em recipiente com água destilada e mantidos em água fervente por 2 horas, e resfriados submersos em água. Em seguida retirou-se a água superficial de cada peça, registrando-se a massa (ASTM, 1972).

A absorção de água (AA) foi calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$AA(\%) = \frac{(P_u - P_s)}{P_s} 100 \quad (17)$$

Onde  $P_u$  e  $P_s$  são as massas (g) das peças saturadas em água (úmidas) e secas, respectivamente.

A resistência mecânica foi avaliada por meio da análise de tensão de ruptura à flexão em três pontos (TRF), que foi determinada de acordo com a norma ASTM C674-77 (ASTM, 1977). A carga aplicada pelo cutelo superior tem velocidade de 1mm/min, e a resistência mecânica foi calculada pela seguinte expressão:

$$TRF = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (18)$$

Onde  $P$  é a carga aplicada no corpo de prova no momento da ruptura, (Newton);  $L$  é a distância entre os cutelos de apoio,

(mm), a distância entre os cutelos de apoio utilizada foi de 90 mm;  $b$  é a largura do corpo de prova, (mm); e  $d$  é a espessura do corpo de prova, (mm). A tensão de ruptura à flexão é dada em MPa.

### 6.3 | Planejamento de Experimentos -Rede Simplex

A modelagem de misturas consiste em ajustar um modelo matemático polinomial a uma superfície de resposta obtida segundo o planejamento de misturas. A escolha de um modelo para representar uma determinada propriedade segue uma sequência natural. Inicia-se por um grau mais baixo, o Modelo Linear, e segue de acordo com a eficiência de um ajuste satisfatório em relação aos resultados esperados.

Foram utilizados três modelos numéricos para a determinação das superfícies de respostas: Modelo Linear, Modelo Quadrático e Modelo Cúbico especial.

#### 6.3.1 | Absorção de água – Modelo linear

Para a formulação do Modelo Linear são necessários apenas três experimentos, que são posicionados nos vértices do triângulo como mostrado anteriormente na Figura 5a. Em cada ponto do modelo foram feitas três repetições, a fim de que se tivesse uma maior representatividade dos resultados. Os pontos do modelo são os mostrados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Pontos experimentais do Modelo Linear.

Pontos	Componentes		
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>
y <sub>1</sub>	1	0	0
y <sub>2</sub>	0	1	0
y <sub>3</sub>	0	0	1

Sendo x<sub>1</sub> a argila amarela, x<sub>2</sub> a argila verde e x<sub>3</sub> a lama vermelha. Então, a Equação 17, representa todos os pontos da região experimental estimados por esse modelo.

Os parâmetros podem ser calculados através da forma matricial dada por:

$$\hat{y} = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \tag{17}$$

Sendo:

$\hat{y}$  = resposta estimada pelo modelo

$b_i$  = parâmetros do modelo

$x_i$  = proporção de matéria-prima utilizada na mistura

$$X^t.X.b = X^t.y \tag{18}$$

Que, isolando o vetor  $b$ , cujos elementos são as estimativas procuradas, para resolver a equação, obtém-se:

$$b = (X^t X)^{-1}. X^t .y \tag{19}$$

$y$  = resultados dos ensaios.

$b$  = matriz dos parâmetros.

$X$  = matriz das variáveis (proporção dos componentes).

Esta equação dá a solução geral para o ajuste por mínimos



quadrados, independentemente do número de observações ou o número de parâmetros que sejam necessários para caracterizar o modelo. Após os cálculos dos coeficientes por meio da Equação 19, obtém-se a Equação 20 que dará as respostas do modelo.

$$\hat{y} = 23,82x_1 + 15,06x_2 + 32,92x_3 \quad (20)$$

### 6.3.1.1 | Intervalos de confiança

Admitindo-se que os erros se distribuem normalmente, empregou-se então, a distribuição de *Student* utilizando a Equação 16 para testar a significância estatística dos parâmetros ( $b_i$ 's) do modelo ao nível de 95% de confiança.

Sendo:

$$b \pm t_{n-p} \times (\text{erro padrão de } b)$$

$$n = 9 \text{ ensaios}$$

$$p = 3 \text{ parâmetros} \quad \rightarrow \quad t_6 = 2,447$$

$$\text{erro padrão: } b_1 = 1,588; b_2 = 1,55; b_3 = 0,52.$$

A Tabela 6 mostra que os parâmetros do Modelo Linear pertencem aos intervalos de confiança, e os mesmos são significativos, pois os limites dos intervalos de confiança têm sinais iguais, portanto, não há evidência estatística de que algum parâmetro seja zero.

**Tabela 6.** Intervalos de confiança dos parâmetros do modelo linear.

Parâmetros		Intervalos de confiança	
$b_1$	23,82	19,94	27,71
$b_2$	15,06	11,27	18,85
$b_3$	32,92	31,65	34,19

### 6.3.1.2 | Análise do modelo linear

Pode-se avaliar a eficiência do modelo, após obter-se a equação 20. Como previsto no planejamento inicial, uma série de ensaios foram realizados com misturas em pontos estratégicos, de modo que vários modelos pudessem ser avaliados. Aproveitando-se os resultados dessas misturas, testes nos modelos podem ser feitos com os pontos que excederam aos que foram necessários para calculá-los.

A Tabela 7 mostra o resultado de dezesseis respostas obtidas pelo modelo ( $\hat{y}$ ) e os dezesseis valores médios de observações em triplicata, obtidas nos ensaios ( $\bar{y}$ ).

**Tabela 7.** Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações para absorção de água.

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
x <sub>1</sub>	23,82	23,53
x <sub>2</sub>	15,06	14,74
x <sub>3</sub>	32,92	31,65
x <sub>12</sub>	19,44	19,35
x <sub>23</sub>	23,99	23,43
x <sub>13</sub>	28,37	27,73
x <sub>1112</sub>	21,63	21,13
x <sub>1222</sub>	17,25	16,41
x <sub>2223</sub>	19,53	19,34
x <sub>2333</sub>	28,46	28,71
x <sub>1333</sub>	30,65	31,05
x <sub>1113</sub>	26,10	26,34

**Tabela 7.** Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações para absorção de água. (Cont.)

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
X <sub>1123</sub>	23,88	23,97
X <sub>1223</sub>	19,50	20,70
X <sub>1233</sub>	28,43	29,38
X <sub>123</sub>	23,93	25,49

Considerando a diferença evidente entre os resultados obtidos pelo modelo linear ( $\hat{y}$ ) e os resultados obtidos experimentalmente ( $\bar{y}$ ), foi feita uma análise de variância (ANOVA), considerando os dezesseis pontos experimentais, com três repetições cada um, no interior da superfície de resposta. A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos.

**Tabela 8.** ANOVA do Modelo linear para absorção de água.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	1136,30	2	568,15
Resíduos	38,52	45	0,86
Falta de Ajuste	25,79	13	1,98
Erro Puro	12,73	32	0,4
Total	1174,82	47	25

Varição explicada:  $R^2 = 96,72\%$

Máxima de variação explicável: 96,58%

O coeficiente  $R^2$  representa o ajuste do modelo aos resultados reais, que é a razão entre as somas quadráticas devido à regressão e a soma quadrática total, como apresentado anteriormente no. No caso do modelo em análise, a percentagem é de 96,72%. Esse valor, entretanto, não é comparado a 100%, por causa da contribuição devido ao erro puro. Desse modo, como a porcentagem da máxima variação explicável é igual a 96,58%, pode-se concluir que a % máxima explicada pela regressão é alta.

### 6.3.1.3 | Critério de fisher

Verificando-se que a equação de regressão gerada pelo Modelo Linear possui um bom ajuste, aplica-se então o Critério de Fisher (teste  $F$ ). As médias quadráticas podem ser usadas para testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa.

Adotando-se 95% de probabilidade pelo critério de Fisher, tem-se que  $F_{2,45} = 3,21$ . E para  $MQ_R/MQ_r = 663,74$ .

$$MQ_R/MQ_r > 5. F_{2,45} \quad \rightarrow \quad 663,74 > 16,05$$

Uma comparação entre esses dois valores pelo teste  $F$ , indica uma regressão altamente significativa, pois quanto maior a razão das médias, maior a evidência estatística da regressão com os resultados obtidos.

### 6.3.1.4 | Falta de ajuste e erro puro

Como apresentado anteriormente, valores altos da razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  significam falta de ajuste e valores de  $MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{v_1,v_2}$  indicam que o modelo está bem ajustado às observações. Onde,  $v_1$  e  $v_2$  são os números de graus de liberdade da soma quadrática devido à falta de ajuste e do erro puro, respectivamente.

Para o nível de confiança de 95% o valor de  $F_{13,32} = 2,04$

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{13,32} \quad \rightarrow \quad 4,99 > 2,04$$

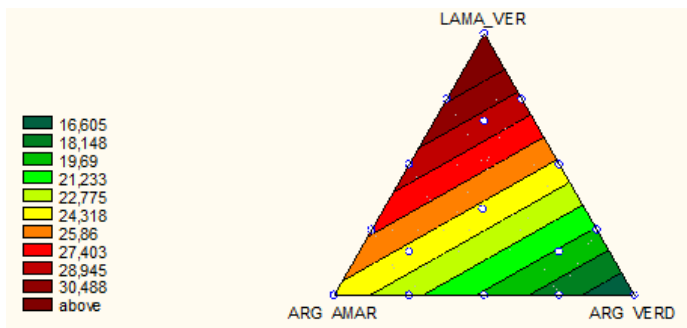
O resultado indica que o modelo tem falta de ajuste. Porém, a falta de ajuste observada neste modelo não é fator decisivo para sua eliminação, pois o problema em questão trata de modelagens empíricas aplicadas em matérias-primas naturais de composição diversificada, que deve ser levado em consideração.

Sendo assim, a avaliação da eficiência de um modelo deve ser sempre comparada a de outros modelos, onde o critério de decisão vai depender da precisão das respostas e do grau de dificuldade necessária para obtê-las.

### 6.3.1.5 | Superfície de resposta

A análise da superfície de resposta comprova que para um mesmo resultado esperado existem inúmeros traços possíveis com mesmo comportamento, ou seja, as curvas de iso-resposta delimitam faixas onde a absorção de água apresenta o mesmo comportamento.

A superfície de resposta gerada pelo modelo linear e os pontos de ensaios são representados na Figura 7. Na superfície do triângulo estão distribuídas as faixas de absorção de água correspondentes aos valores indicados pelas cores na coluna à esquerda. Dentro dessa região pode-se inferir o valor de absorção de água para quaisquer misturas em pontos que se queira.



**Figura 7.** Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Linear para absorção de água.

### 6.3.2 | Absorção de água – Modelo quadrático

O modelo quadrático considera, além dos pontos do modelo linear, pontos que descrevem as interações entre dois componentes, isto é, os pontos médios das arestas do triângulo como mostrado anteriormente na Figura 5b. Os pontos do modelo são os mostrados na Tabela 9, para cada ponto foram feitas três repetições.

**Tabela 9.** Pontos experimentais do Modelo Quadrático.

Pontos	Componentes		
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>
y <sub>1</sub>	1	0	0
y <sub>2</sub>	0	1	0
y <sub>3</sub>	0	0	1
y <sub>12</sub>	1/2	1/2	0
y <sub>23</sub>	0	1/2	1/2
y <sub>13</sub>	1/2	0	1/2

Para o Modelo Quadrático, além dos três parâmetros ( $b_{ij}$ 's) do Modelo Linear, a Equação (21) possui mais três parâmetros ( $b_{ij}$ 's) das misturas binárias. Após o cálculo dos parâmetros estimam-se as respostas desta região experimental por meio da Equação 22.

$$\hat{y} = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{23} x_2 x_3 + b_{13} x_1 x_3 \quad (21)$$

$$\hat{y} = 23,14x_1 + 14,4x_2 + 31,89x_3 + 2,63x_1x_2 + 5,07x_2x_3 + 5,12x_1x_3 \quad (22)$$

### 6.3.2.1 | Intervalos de confiança

Sendo:

$$b \pm t_{n-p} \times (\text{erro padrão de } b)$$

$$n = 18 \text{ ensaios}$$

$$p = 6 \text{ parâmetros} \quad \rightarrow \quad t_{12} = 2,179$$

$$\text{erro padrão: } b_1 = 1,588; b_2 = 1,55; b_3 = 0,52; b_{12} = 0,12; b_{23} = 0,121; b_{13} = 0,238.$$

A Tabela 10 mostra que os parâmetros do Modelo Quadrático pertencem aos intervalos de confiança, e os mesmos são significativos, pois os limites dos intervalos de confiança têm sinais iguais, portanto, não há evidência estatística de que algum parâmetro seja zero.

**Tabela 10.** Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Quadrático.

Parâmetros		Intervalos de confiança	
$b_1$	23,14	22,79	23,49
$b_2$	14,40	11,02	17,78
$b_3$	31,89	30,76	33,02
$b_{12}$	2,63	2,37	2,89
$b_{23}$	5,07	4,81	5,33
$b_{13}$	5,12	4,60	5,64

### 6.3.2.2 | Análise do modelo quadrático

A Tabela 11 mostra o resultado de dezesseis respostas obtidas pelo modelo ( $\hat{y}$ ) e os dezesseis valores médios de observações em triplicata, obtidas nos ensaios ( $\bar{y}$ ), e os valores da ANOVA estão na Tabela 12.

**Tabela 11.** Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitas para absorção de água.

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
x <sub>1</sub>	23,14	23,53
x <sub>2</sub>	14,40	14,74
x <sub>3</sub>	31,89	31,65
x <sub>12</sub>	14,57	19,35
x <sub>23</sub>	24,41	23,43
x <sub>13</sub>	28,80	27,73
x <sub>1112</sub>	21,45	21,13



**Tabela 11.** Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitas para absorção de água. (Cont.)

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
X <sub>1222</sub>	17,08	16,41
X <sub>2223</sub>	19,72	19,34
X <sub>2333</sub>	28,47	28,71
X <sub>1333</sub>	30,66	31,05
X <sub>1113</sub>	26,29	26,34
X <sub>1123</sub>	24,14	23,97
X <sub>1223</sub>	19,77	20,70
X <sub>1233</sub>	28,72	29,38
X <sub>123</sub>	24,57	25,49

**Tabela 12.** ANOVA do Modelo Quadrático para absorção de água.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	1145,58	5	229,12
Resíduos	29,24	42	0,70
Falta de Ajuste	16,51	10	1,65
Erro Puro	12,73	32	0,40
Total	1174,82	47	25

Varição explicada:  $R^2 = 97,51\%$

Máxima de variação explicável: 97,21%

Observa-se na Tabela 12 que o coeficiente  $R^2$  do Modelo Quadrático é de 97,51% que é comparado à máxima variação explicável de 97,21%. Neste caso, a percentagem de variação explicada pela regressão do modelo é ligeiramente maior que 96,72% do modelo linear, o que evidencia o maior ajuste desse modelo.

### 6.3.2.3 | Critério de fisher

Adotando-se 95% de probabilidade pelo critério de Fisher, tem-se que  $F_{6,41} = 2,335$ . E para  $MQ_R/MQ_r = 377,58$ .

$$MQ_R/MQ_r > 5. F_{6,41} \quad \rightarrow \quad 377,58 > 11,68$$

Uma comparação entre esses dois valores pelo teste  $F$ , indica uma regressão altamente significativa.

### 6.3.2.4 | Falta de ajuste e erro puro

Para o nível de confiança de 95% o valor de  $F_{9,32} = 2,19$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 2,28$

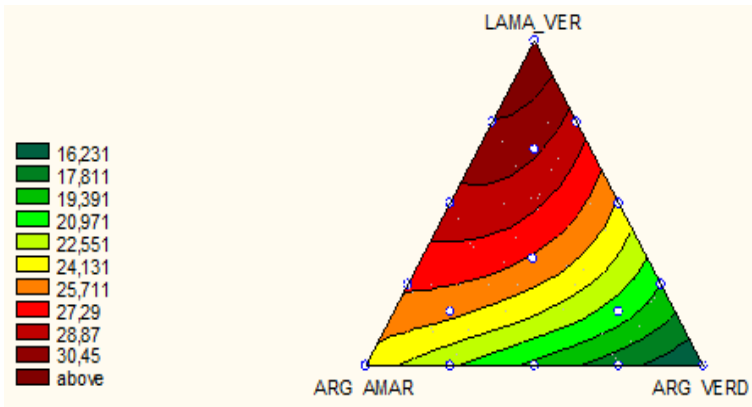
$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{9,32} \quad \rightarrow \quad 2,28 > 2,19$$

O Modelo Cúbico especial apresentou menor falta de ajuste, portanto mostrou-se bem melhor do que o Modelo Quadrático.

### 6.3.2.5 | Superfície de resposta

A superfície de resposta gerada pelo Modelo Cúbico especial e os pontos de ensaios são representados na Figura 8. Nota-se o

arqueamento das linhas das faixas de absorção de água, que seria uma maior correção nos valores em resposta ao melhor ajuste do Modelo Cúbico especial em relação ao Linear e Quadrático.



**Figura 8.** Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Cúbico especial para absorção de água.

### 6.3.3 | Absorção de água - Modelo cúbico especial

O Modelo Cúbico especial considera, além dos pontos usados nos Modelos Linear e Quadrático, mais um ponto no centróide da região triangular experimental, totalizando sete pontos mostrados anteriormente na Figura 5c. Os pontos do modelo são os mostrados na Tabela 13, para cada ponto foram feitas três repetições.

**Tabela 13.** Pontos experimentais do Modelo Cúbico especial.

Pontos	Componentes		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$
$y_1$	1	0	0
$y_2$	0	1	0
$y_3$	0	0	1
$y_{12}$	1/2	1/2	0
$y_{23}$	0	1/2	1/2
$y_{13}$	1/2	0	1/2
$y_{123}$	1/3	1/3	1/3

A Equação 23 representa o Modelo Cúbico especial que e inclui o termo  $b_{123}$ , e com o cálculo dos parâmetros, as respostas deste modelo são estimadas pela Equação 24.

$$\hat{j} = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{23} x_2 x_3 + b_{13} x_1 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (23)$$

$$\hat{j} = 23,39x_1 + 14,65x_2 + 32,14x_3 - 0,18x_1x_2 + 2,28x_2x_3 + 2,31x_1x_3 + 46,07x_1x_2x_3 \quad (24)$$

### 6.3.3.1 | Intervalos de confiança

Sendo:

$$b \pm t_{n-p} \times (\text{erro padrão de } b)$$

$$n = 21 \text{ ensaios}$$

$$p = 7 \text{ parâmetros} \quad \rightarrow \quad t_{14} = 2,145$$

erro padrão:  $b_1 = 1,588$ ;  $b_2 = 1,55$ ;  $b_3 = 0,52$ ;  $b_{12} = 0,12$ ;  $b_{23} = 0,121$ ;  $b_{13} = 0,238$ ;  $b_{123} = 0,43$ .

A Tabela 14 mostra os parâmetros com seus respectivos intervalos de confiança do Modelo Cúbico especial. Nota-se que o parâmetro  $b_{12}$  está em um intervalo que vai de negativo a positivo, isso significa que há 95% de probabilidade de que o verdadeiro valor dos parâmetros esteja compreendido nestes intervalos.

Como os limites têm sinais contrários e, nenhum dos valores num intervalo de confiança é mais provável do que o outro, pode ser que o verdadeiro valor deste parâmetro seja zero, isso quer dizer que não há evidência suficiente para mantê-lo no modelo (BARROS NETO, 2003).

**Tabela 14.** Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Cúbico especial.

Parâmetros		Intervalos de confiança	
$b_1$	23,39	19,98	26,80
$b_2$	14,65	11,33	17,97
$b_3$	32,14	31,02	33,26
$b_{12}$	-0,18	-0,44	0,08
$b_{23}$	2,28	2,02	2,54
$b_{13}$	2,31	1,80	2,82
$b_{123}$	46,07	45,15	46,99

Sendo assim, a Equação 25 representa o modelo Cúbico especial, modificado pela exclusão do parâmetro não significativo, o termo estatisticamente fora do intervalo de confiança.

$$\hat{y}^* = 23,39x_1 + 14,65x_2 + 32,14x_3 + 2,28x_2x_3 + 2,31x_1x_3 + 46,07x_1x_2x_3 \quad (25)$$

### 6.3.3.2 | Análise do modelo cúbico especial

Para a comprovação de sua eficácia foram testados, além dos pontos necessários para a geração do modelo, mais nove pontos dentro da região experimental. Os resultados e a análise encontram-se na Tabela 15 e 16 respectivamente.

**Tabela 15.** Valores previstos pelo Modelo Cúbico especial e valores médios de observações feitas para absorção de água.

Misturas	$\hat{y}$	$\hat{y}^*$	$\bar{y}$
x <sub>1</sub>	23,39	23,39	23,53
x <sub>2</sub>	24,65	14,65	14,74
x <sub>3</sub>	32,14	32,14	31,65
x <sub>12</sub>	18,98	19,02	19,35
x <sub>23</sub>	23,97	23,97	23,43
x <sub>13</sub>	28,34	28,34	27,73
x <sub>1112</sub>	21,17	21,21	21,13
x <sub>1222</sub>	16,80	16,84	16,41
x <sub>2223</sub>	19,45	19,45	19,34
x <sub>2333</sub>	28,20	28,20	28,71
x <sub>1333</sub>	30,30	30,39	31,05
x <sub>1113</sub>	26,01	26,01	26,34
x <sub>1123</sub>	24,54	24,56	23,97
x <sub>1223</sub>	20,17	20,19	20,70
x <sub>1233</sub>	29,12	29,13	29,38
x <sub>123</sub>	25,59	25,61	25,49

**Tabela 16.** ANOVA do Modelo Cúbico especial para absorção de água.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	1153,94	6	192,32
Resíduos	20,88	41	0,51
Falta de Ajuste	8,16	9	0,91
Erro Puro	12,73	32	0,40
Total	1174,82	47	25

Varição explicada:  $R^2 = 98,22\%$

Máxima de variação explicável: 97,96%

Observa-se na Tabela 16 que o coeficiente  $R^2$  do Modelo Cúbico especial é de 98,22% que é comparado à máxima variação explicável de 97,96%. Neste caso, a percentagem de variação explicada pela regressão do modelo é ligeiramente maior que 97,51% do Modelo Quadrático, o que indica maior ajuste desse modelo.

### 6.3.3.3 | Critério de Fisher

Adotando-se 95% de probabilidade pelo critério de Fisher, tem-se que  $F_{6,41} = 2,335$ . E para  $MQ_R/MQ_r = 377,58$ .

$$MQ_R/MQ_r > 5. F_{6,41} \quad \rightarrow \quad 377,58 > 11,68$$

Uma comparação entre esses dois valores pelo teste  $F$ , indica uma regressão altamente significativa.

### 6.3.3.4 | Falta de ajuste e erro puro

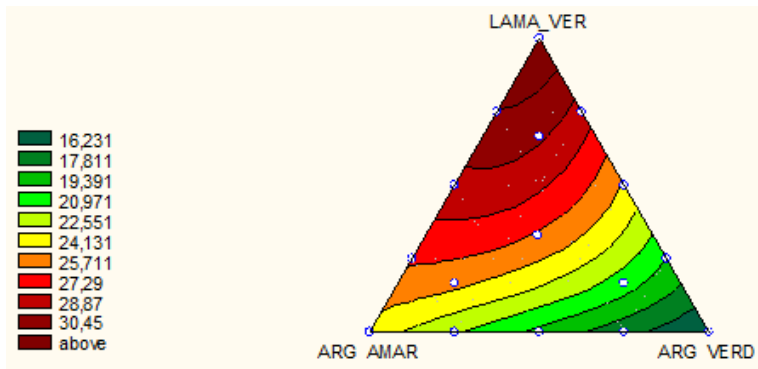
Para o nível de confiança de 95% o valor de  $F_{9,32} = 2,19$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 2,28$

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{9,32} \quad \rightarrow \quad 2,28 > 2,19$$

O Modelo Cúbico especial apresentou menor falta de ajuste, portanto mostrou-se bem melhor do que o Modelo Quadrático.

### 6.3.3.5 | Superfície de resposta

A superfície de resposta gerada pelo Modelo Cúbico especial e os pontos de ensaios são representados na Figura 9. Nota-se o arqueamento das linhas das faixas de absorção de água, que seria uma maior correção nos valores em resposta ao melhor ajuste do Modelo Cúbico especial em relação ao Linear e Quadrático.



**Figura 9.** Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Cúbico especial para absorção de água.



### 6.3.4 | Comparativo entre os modelos para absorção de água

Pode-se obter uma estimativa geral dos erros gerados pelos modelos calculados fazendo um comparativo entre os mesmos. A Tabela 17 mostra os valores médios de todos os pontos experimentais ( $\bar{y}$ ) usados nessa pesquisa, bem como as estimativas ( $\hat{y}$ ,  $\hat{y}^*$ ) dos modelos matemáticos. A soma dos resíduos deixados pelos modelos são os valores que não entraram no cálculo do modelo.

Analisando-se a Tabela 17 conclui-se que, para absorção de água à temperatura, o Modelo Cúbico especial se ajusta melhor aos resultados experimentais, que se permite estimar respostas estatisticamente mais precisas, reduzindo os resíduos experimentais.

**Tabela 17.** Comparação entre os valores médios observados ( $\bar{y}$ ) e os valores previstos pelos modelos ( $\hat{y}$ ,  $\hat{y}^*$ ).

Misturas	$\bar{y}$ <i>Observado</i>	$\hat{y}$ <i>Linear</i>	$\hat{y}$ <i>Quadrático</i>	$\hat{y}^*$ <i>Cúbico especial</i>
x <sub>1</sub>	23,53	23,82	23,14	23,39
x <sub>2</sub>	14,74	15,06	14,40	14,65
x <sub>3</sub>	31,65	32,92	31,89	32,14
x <sub>12</sub>	19,35	19,44	14,57	19,02
x <sub>23</sub>	23,43	23,99	24,41	23,97
x <sub>13</sub>	27,73	28,37	28,80	28,34
x <sub>1112</sub>	21,13	21,63	21,45	21,21
x <sub>1222</sub>	16,41	17,25	17,08	16,84
x <sub>2223</sub>	19,34	19,53	19,72	19,45

**Tabela 17.** Comparação entre os valores médios observados ( $\bar{y}$ ) e os valores previstos pelos modelos ( $\hat{y}, \hat{y}^*$ ). (Cont.)

Misturas	$\bar{y}$ <i>Observado</i>	$\hat{y}$ <i>Linear</i>	$\hat{y}$ <i>Quadrático</i>	$\hat{y}^*$ <i>Cúbico especial</i>
x2333	28,71	28,46	28,47	28,20
x1333	31,05	30,65	30,66	30,39
x1113	26,34	26,10	26,29	26,01
x1123	23,97	23,88	24,14	24,56
x1223	20,70	19,50	19,77	20,19
x1233	29,38	28,43	28,72	29,13
x123	25,49	23,93	24,57	25,61
Soma dos resíduos deixados pelos modelos	$\Sigma e$	7,51	4,73	3,47
Média dos resíduos	$\bar{e}$	0,58	0,47	0,39

Portanto, comparando os valores da média dos resíduos experimentais dos modelos matemáticos juntamente com a análise de variância e os testes estatísticos, pode-se concluir que, para absorção de água, o Modelo Cúbico especial é o que melhor se ajusta aos resultados reais.

Para facilitar a compreensão do leitor, os resultados seguintes serão apresentados de forma sucinta. A construção dos modelos matemáticos, por meio de tabelas que mostram os pontos e das

equações de cada modelo, as previsões do modelo e a comparação com os valores reais, bem como a análise estatística das respostas mantiveram a mesma estrutura das análises anteriores.

### 6.3.5 | Resistência mecânica – Modelo linear

Após os cálculos dos parâmetros a Equação 26 dará as respostas do modelo.

$$\hat{y} = 3,78x_1 + 2,59x_2 + 0,39x_3 \quad (26)$$

#### 6.3.5.1 | Intervalos de confiança

Sendo:

$n = 9$  ensaios

$p = 3$  parâmetros  $\rightarrow t_6 = 2,447$

erro padrão:  $b_1 = 0,11$ ;  $b_2 = 0,37$ ;  $b_3 = 0,07$ .

**Tabela 18.** Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Linear.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
$b_1$	3,78	3,51	4,05
$b_2$	2,59	1,68	3,50
$b_3$	0,39	0,22	0,56

## 6.3.5.2 | Análise do modelo linear

**Tabela 19.** Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações feitas para resistência mecânica.

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
x <sub>1</sub>	3,78	4,87
x <sub>2</sub>	2,59	3,57
x <sub>3</sub>	0,39	1,84
x <sub>12</sub>	3,19	3,42
x <sub>23</sub>	1,49	1,41
x <sub>13</sub>	2,09	2,03
x <sub>1112</sub>	3,48	3,70
x <sub>1222</sub>	2,89	4,02
x <sub>2223</sub>	2,04	1,78
x <sub>2333</sub>	0,94	1,03
x <sub>1333</sub>	1,24	1,30
x <sub>1113</sub>	2,93	2,62
x <sub>1123</sub>	3,02	2,36
x <sub>1223</sub>	2,42	0,96
x <sub>1233</sub>	1,32	0,73
x <sub>123</sub>	2,25	0,47

**Tabela 20.** ANOVA do Modelo Linear para resistência mecânica.

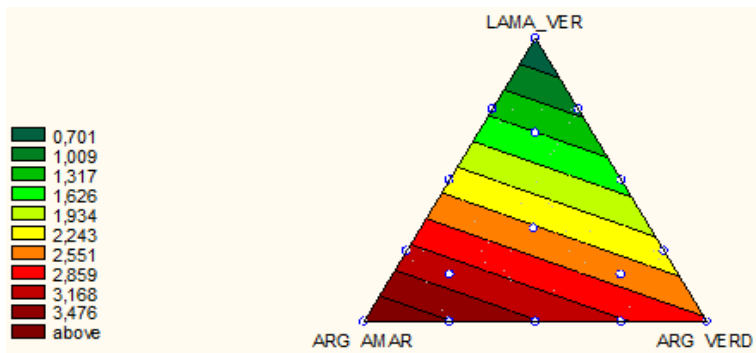
Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	42,18	2	21,09
Resíduos	38,15	45	0,85
Falta de Ajuste	36,03	13	2,77
Erro Puro	2,12	32	0,07
Total	80,33	47	1,71

Varição explicada:  $R^2 = 52,50\%$

Máxima de variação explicável: 50,39%

Observa-se na Tabela 20 que o coeficiente  $R^2$  do Modelo Linear é de 52,50%. A % da regressão é muito baixa e isso quer dizer que o modelo não é o mais adequado para o caso, e que um novo modelo deve ser postulado.

### 6.3.5.3 | Superfície de resposta



**Figura 10.** Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Cúbico especial para absorção de água.

### 6.3.6 | Resistência mecânica – Modelo quadrático

$$\begin{aligned} \hat{y} = & 4,89x_1 + 3,79x_2 + 2,11x_3 - 4,73x_1x_2 - \\ & 8,83x_2x_3 + 8,17x_1x_3 \end{aligned} \tag{27}$$

#### 6.3.6.1 | Intervalos de confiança

Sendo:

$n = 18$  ensaios

$p = 6$  parâmetros  $\rightarrow t_{12} = 2,179$

erro padrão:  $b_1 = 0,11$ ;  $b_2 = 0,37$ ;  $b_3 = 0,07$ ;  $b_{12} = 0,484$ ;  $b_{23} = 0,112$ ;  $b_{13} = 0,254$ .

**Tabela 21.** Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Quadrático.

Parâmetros		Intervalos de confiança	
$b_1$	4,89	4,65	5,13
$b_2$	3,79	2,98	4,59
$b_3$	2,11	1,96	2,26
$b_{12}$	-4,73	-5,78	-3,67
$b_{23}$	-8,83	-9,07	-8,59
$b_{13}$	-8,17	-8,72	-7,62

## 6.3.6.2 | Análise do modelo linear

**Tabela 22.** Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitas para resistência mecânica.

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
x <sub>1</sub>	4,89	4,87
x <sub>2</sub>	3,79	3,57
x <sub>3</sub>	2,11	1,84
x <sub>12</sub>	3,16	3,42
x <sub>23</sub>	0,74	1,41
x <sub>13</sub>	1,46	2,03
x <sub>1112</sub>	3,73	3,70
x <sub>1222</sub>	3,18	4,02
x <sub>2223</sub>	1,71	1,78
x <sub>2333</sub>	0,87	1,03
x <sub>1333</sub>	1,27	1,30
x <sub>1113</sub>	2,66	2,62
x <sub>1123</sub>	2,56	2,36
x <sub>1223</sub>	1,96	0,96
x <sub>1233</sub>	0,83	0,73
x <sub>123</sub>	1,18	0,47

**Tabela 23.** ANOVA do Modelo Quadrático para resistência mecânica.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	68,34	5	13,67
Resíduos	11,98	42	0,29
Falta de Ajuste	9,86	10	0,99
Erro Puro	2,12	32	0,07
Total	80,33	47	1,71

Varição explicada:  $R^2 = 85,08\%$

Máxima de variação explicável: 83,30%

### 6.3.6.3 | Critério de fisher

Adotando-se 95% de probabilidade, tem-se que  $F_{5,42} = 2,44$ .  
E para  $MQ_R/MQ_r = 47,90$ .

$$MQ_R/MQ_r > 5. F_{5,42} \quad \rightarrow \quad 47,90 > 12,20$$

O resultado indica uma regressão significativa.

### 6.3.6.4 | Falta de ajuste e erro puro

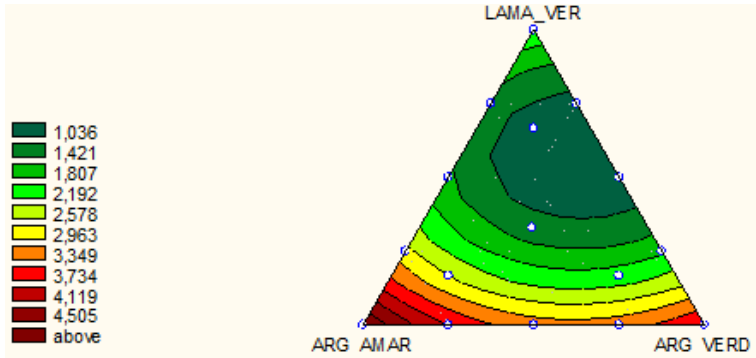
Para o nível de confiança de 95% o valor de  $F_{10,32} = 2,14$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 14,87$ .

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{10,32} \quad \rightarrow \quad 14,87 > 2,14$$

O resultado mostra que o modelo em questão apresenta uma pequena falta de ajuste.



## 6.3.6.5 | Superfície de resposta



**Figura 11.** Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para resistência mecânica.

## 6.3.7 | Resistência Mecânica – Modelo cúbico especial

$$\hat{y} = 4,68x_1 + 3,58x_2 + 1,89x_3 - 2,36x_1x_2 - 6,48x_2x_3 - 5,8x_1x_3 - 38,9x_1x_2x_3 \quad (28)$$

## 6.3.7.1 | Intervalos de confiança

Sendo:

$n = 21$  ensaios

$p = 7$  parâmetros  $\rightarrow t_{14} = 2,145$

erro padrão:  $b_1 = 0,11$ ;  $b_2 = 0,37$ ;  $b_3 = 0,07$ ;  $b_{12} = 0,484$ ;  $b_{23} = 0,112$ ;  $b_{13} = 0,254$ ;  $b_{123} = 0,096$ .

**Tabela 24.** Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Cúbico especial.

Parâmetros		Intervalos de confiança	
$b_1$	4,68	4,44	4,92
$b_2$	3,58	2,79	4,37
$b_3$	1,89	1,44	1,74
$b_{12}$	-2,36	-3,40	-1,32
$b_{23}$	-6,48	-6,72	-6,24
$b_{13}$	-5,8	-6,34	-5,26
$b_{123}$	-38,9	-39,11	-38,69

6.3.7.2 | Análise do modelo cúbico especial

**Tabela 25.** Valores previstos pelo Modelo Cúbico especial e valores médios de observações feitas para resistência mecânica.

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
x <sub>1</sub>	4,68	4,87
x <sub>2</sub>	3,58	3,57
x <sub>3</sub>	1,89	1,84
x <sub>12</sub>	3,54	3,42
x <sub>23</sub>	1,22	1,41
x <sub>13</sub>	1,84	2,03
x <sub>1112</sub>	3,96	3,70
x <sub>11222</sub>	3,41	4,02
x <sub>2223</sub>	1,94	1,78
x <sub>2333</sub>	1,10	1,03

**Tabela 25.** Valores previstos pelo Modelo Cúbico especial e valores médios de observações feitas para resistência mecânica. (Cont.)

Misturas	$\hat{y}$	$\bar{y}$
X <sub>1333</sub>	1,50	1,30
X <sub>1113</sub>	2,90	2,62
X <sub>1123</sub>	2,22	2,36
X <sub>1223</sub>	1,62	0,96
X <sub>1233</sub>	0,49	0,73
X <sub>123</sub>	0,32	0,47

**Tabela 26.** ANOVA do Modelo Cúbico especial para resistência mecânica.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	74,30	6	12,38
Resíduos	6,02	41	0,15
Falta de Ajuste	3,90	9	0,43
Erro Puro	2,12	32	0,07
Total	80,33	47	1,71

Varição explicada:  $R^2 = 92,50\%$

Máxima de variação explicável: 91,40%

Observa-se na Tabela 25 que o coeficiente  $R^2$  do Modelo Cúbico especial é de 92,50% que é comparado à máxima variação explicável de 91,40%. Neste caso, a percentagem de variação explicada pela regressão do modelo é maior que 85,08% do Modelo Quadrático, o que evidencia o maior ajuste desse modelo.

#### 6.3.7.3 | Critério de fisher

Adotando-se 95% de probabilidade tem-se que  $F_{6,41} = 2,335$ . E para  $MQ_R/MQ_r = 84,27$ .

$$MQ_R/MQ_r > 5. F_{6,41} \quad \rightarrow \quad 84,27 > 11,68$$

Uma comparação entre esses dois valores pelo teste  $F$ , indica uma regressão significativa.

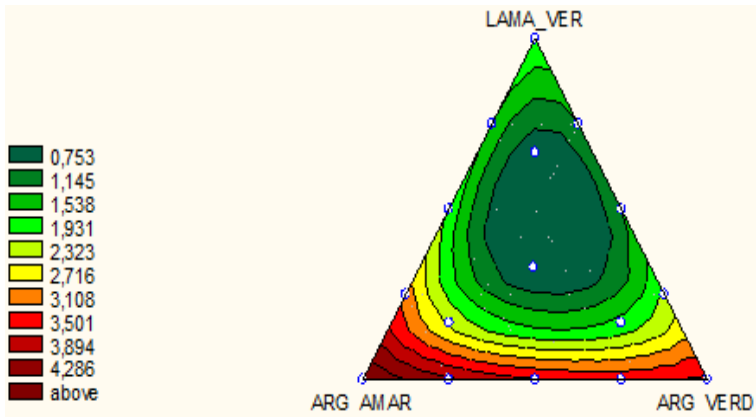
#### 6.3.7.4 | Falta de ajuste e erro puro

Para o nível de confiança de 95% o valor de  $F_{9,32} = 2,19$  e  $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 6,54$

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{9,32} \quad \rightarrow \quad 6,54 > 2,19$$

O Modelo Cúbico especial apresentou menor falta de ajuste, portanto mostrou-se bem melhor do que o Modelo Quadrático.

#### 6.3.7.5 | Superfície de resposta



**Figura 12.** Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Cúbico especial para resistência mecânica.

### 6.3.8 | Comparativo entre os modelos para resistência mecânica

Pode-se obter uma estimativa geral dos erros gerados pelos modelos calculados fazendo um comparativo entre os mesmos. A Tabela 26 mostra os valores médios de todos os pontos experimentais ( $\bar{y}$ ) usados nessa pesquisa, bem como as estimativas ( $\hat{y}$ ) dos modelos matemáticos. Analisando-a pode-se concluir que, para resistência mecânica, o Modelo Cúbico especial se ajusta melhor aos resultados experimentais.

Analisando-se a Tabela 27 conclui-se que, para absorção de água à temperatura, o Modelo Cúbico especial se ajusta melhor aos resultados experimentais, que se permite estimar respostas estatisticamente mais precisas, reduzindo os resíduos experimentais.

**Tabela 27.** Comparação entre os valores médios observados ( $\bar{y}$ ) e os valores previstos pelos modelos.

Misturas	$\bar{y}$ Observado	$\hat{y}$ Linear	$\hat{y}$ Quadrático	$\hat{y}$ Cúbico especial
x <sub>1</sub>	4,87	3,78	4,89	4,68
x <sub>2</sub>	3,57	2,59	3,79	3,58
x <sub>3</sub>	1,84	0,39	2,11	1,89
x <sub>12</sub>	3,42	3,19	3,16	3,54
x <sub>23</sub>	1,41	1,49	0,74	1,22
x <sub>13</sub>	2,03	2,09	1,46	1,84
x <sub>1112</sub>	3,70	3,48	3,73	3,96
x <sub>1222</sub>	4,02	2,89	3,18	3,41
x <sub>2223</sub>	1,78	2,04	1,71	1,94
x <sub>2333</sub>	1,03	0,94	0,87	1,10
x <sub>1333</sub>	1,30	1,24	1,27	1,50
x <sub>1113</sub>	2,62	2,93	2,66	2,90
x <sub>1123</sub>	2,36	3,02	2,56	2,22
x <sub>1223</sub>	0,96	2,42	1,96	1,62
x <sub>1233</sub>	0,73	1,32	0,83	0,49
x <sub>123</sub>	0,47	2,25	1,18	0,32
Soma dos resíduos deixados pelos modelos	$\sum e$	6,93	3,18	2,62
Média dos resíduos	$\bar{E}$	0,53	0,32	0,29

Portanto, comparando os valores da média dos resíduos experimentais dos modelos matemáticos juntamente com a análise de variância e os testes estatísticos, pode-se concluir que, para resistência mecânica, o Modelo Cúbico especial é o que melhor se ajusta aos resultados reais.

## 7 | CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no planejamento de misturas mostram que para as três regiões experimentais propostas, o Modelo Cúbico especial foi o que mais se ajustou aos resultados reais, e que este é estatisticamente o melhor modelo matemático e deve ser usado para estimar a absorção de água e resistência mecânica para otimizar as misturas.

A análise das superfícies de respostas para cada propriedade comprova que para um mesmo resultado esperado existem inúmeros traços possíveis com mesmo comportamento, ou seja, as curvas de iso-resposta delimitam faixas onde a propriedade analisada apresenta o mesmo comportamento, independente da composição das misturas e proporções dos componentes: argila amarela, argila verde e lama vermelha (resíduo do processo Bayer).

Por fim, os resultados indicaram que o uso da lama vermelha na formulação de massa para a produção de cerâmica vermelha é viável, uma alternativa ambientalmente correta de destinação para esse resíduo gerado, na ordem de milhões de toneladas, que representa um sério problema ambiental.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL. Associação Brasileira do Alumínio. Perfil da Indústria Brasileira do Alumínio. Disponível em: <https://abal.org.br/estatisticas/nacionais/perfil-da-industria/> (Acessado em agosto de 2023).

ALEXANDRE, J. Análise de matéria-prima e composições de massa utilizada em cerâmicas vermelhas. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes-RJ. 2000.

ALEXANDRE, J.; TOLEDO, R.; SABOYA, F.; PEREIRA M. Utilização de planejamento em rede Simplex na previsão de propriedades mecânicas de peças cerâmicas vermelhas. *Cerâmica* 47, 170-174, 2001.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Water Absorptin, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, C373-72, USA, 1972.

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials, C674-77, USA, 1977.

BABISK, M.P. Incorporação de lama vermelha em cerâmica vermelha. Tese (Doutorado em Engenharia de Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro- UENF. Campos dos Goytacazes-RJ, 2015.

BABISK, M.P.; AMARAL, L.F.; RIBEIRO, L.S.; VIEIRA, C.M.F.; DO PRADO, U.S; GADIOLI, M.C.B.; OLIVEIRA, M.S.; DA LUZ, F.S.; MONTEIRO, S.N.; FILHO, F.C.G. Evaluation and application of sintered red mud and its incorporated clay ceramics as materials for building construction. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, Issue 2, 2186-2195, 2020.

BACCHIENSE A.V. Incorporação de resíduo de rocha ornamental em argamassas utilizando planejamento de experimentos em rede simplex. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes-RJ. 2007.

BARROS NETO, B. Planejamento e otimização de experimentos. Campinas, São Paulo: Editora da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 300p. 1995.

BRUNORI, C.; CREMISINI, C.; MASSANISSO, P.; PINTO, V.; TORRICELLI, L. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility, *Journal of Hazardous Materials*, v. 117, n.1, pp. 55-63, 2005.

CORNELL, J.A. *Experiments with Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixture Data* Second edition, John Wiley & Sons, New York, NY. 1990.

FILHO, F.C.G.; BABISK, M.P.; BUROCK, I.P.; RIBEIRO, L.S.; PRADO, U.S.; BACCHIENSE, A.V.; MONTEIRO, S.N.; VIEIRA, C.M.F. Utilização de planejamento experimental no estudo de absorção de água de cerâmica incorporada com lama vermelha. In: 72º Congresso Anual da ABM, 2017, Rio de Janeiro. Anais do Congresso Anual da ABM, p. 3804, 2017.

FISHER, R.A. *Statistical methods for research workers*. 14. ed. Edinburgh: Oliver and Boyd. 1970.

GAIDZINSKI, R. Estudo do Sazonamento de Argilas para a Utilização na Indústria Cerâmica. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro-RJ, 2006.

HIND, R.A.; BHARGAVA, S.K.; GROCOTT, S.C. The surface chemistry of Bayer process solids: a review, *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, n. 146, pp.359-374, 1999.

KOMNITSAS, K., BARTZAS, G., PASPALIARIS, I. Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. *Minerals engineering*, n. 17, pp. 183-194, 2004.

MACEDO, R.P.R. Aplicação da metodologia de planejamento de experimento para formulação de massas cerâmicas para telhas. Tese (Doutorado em ciência e engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN, Natal-RN, 2007.

MEDEIROS, E.N.M. Uso da técnica de planejamento experimental para otimização da massa cerâmica com a incorporação de resíduos de cinza de casca de arroz, cinza de lenha e lodo de ETA. Tese (Doutorado em estruturas e construção civil). Universidade de Brasília, Brasília-DF, 2010.

MERCURY, J.M.R.; GALDINO, L.G.; VASCONCELOS, N.S.L.S.; PAIVA, A.E.M.; CABRAL, A.A.; ANGÉLICA, R.S. Estudo do comportamento térmico e propriedades físico-mecânicas da lama vermelha. *Revista Matéria*, v. 15, n. 3, pp. 445 - 460, 2010.

PEDROTI, L.G. Desenvolvimento de massa cerâmica com o uso de resíduo de granito para obtenção de blocos cerâmicos prensados de encaixe de matriz argilosa. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências e dos Materiais), Universidade estadual do norte fluminense Darcy Ribeiro, UENF, Campos dos Goytacazes-RJ. 2011.

PINHEIRO, R.M.; VIEIRA, C.M.F. Avaliação de argilas caulínicas de Campos dos Goytacazes utilizadas para fabricação de cerâmica vermelha. *Cerâmica* 57 319-323, 2011.

PRADO, U.S.; MARTINELLI, J.R.; SENE, F.F.; BRESSIANI, J.C. Obtenção de vidros e vitrocerâmicas utilizando lama vermelha gerada na produção do alumínio. In: 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, SC, 2006.

RIBEIRO, D.V.; LABRINCHA, J.A.; MORELLI, M.R. Análise da difusão de cloretos no concreto contendo lama vermelha. *IBRACON Structures and Materials Journal*, v. 5, n° 2, p 137-152, 2012.

SILVA FILHO, E.B.; ALVES, M.C.M.; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. Revista Matéria, v. 12, n. 2, pp. 322-338, 2007.

VIEIRA, C.M.F.; HOLANDA, J.N.F. de; PINATTI, D.G. Caracterização de massa cerâmica vermelha utilizada na fabricação de tijolos na região de Campos dos Goytacazes – RJ. Cerâmica 46, 2000.

VIEIRA, C.M.F.; TERRONES, L.A.; SÁNCHEZ, R.; MONTEIRO, S.N. Características e efeito da fração granulométrica  $< 2 \mu\text{m}$  no comportamento de queima de uma argila. Cerâmica 53, 249-254, 2007.

## SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2023, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 380 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <https://www.gov.br/cetem/pt-br/assuntos/repositorio-mineralis-e-biblioteca>.

### Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

STA-125 – **Estudo bibliográfico da aplicação dos resíduos de rochas ornamentais.** Kayrone Marvila de Almeida, Mariane Costalonga de Aguiar, Monica Castoldi B. Gadioli, Matheus Moura Amorim e Francisco Wilson Hollanda Vidal, 2023.

STA-124 – **Biodeterioração das pinturas murais “Coro” e “Escola de Canto” de Cândido Portinari.** Roberto Carlos da Conceição Ribeiro, Giovanna Oliveira dos Santos Consoli, Caroline Martins de Souza, Cláudia Nunes e Áurea Maria Lage de Moraes, 2023.

STA-123 – **Estudo das alterações da pintura mural “jogos infantis” de Cândido Portinari.** Roberto Carlos da Conceição Ribeiro, Rosana Elisa Coppedê Silva, Caroline Martins de Souza, Michelle Teixeira dos Santos Cassiano, Cláudia Nunes e Áurea Maria Lage de Moraes, 2023.

## **INFORMAÇÕES GERAIS**

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral  
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária  
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ  
Geral: (21) 3865-7222  
Biblioteca: (21) 3865-7218  
E-mail: [biblioteca@cetem.gov.br](mailto:biblioteca@cetem.gov.br)  
Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

## **NOVAS PUBLICAÇÕES**

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.



## Missão Institucional

**Desenvolver tecnologias inovadoras e sustentáveis, e mobilizar competências visando superar desafios nacionais do setor mineral.**

## O CETEM

**O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é um instituto de pesquisas, vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação - MCTI, dedicado ao desenvolvimento, à adaptação e à difusão de tecnologias nas áreas minerometalúrgica, de materiais e de meio ambiente.**

**Criado em 1978, o Centro está localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, na cidade Universitário, no Rio de Janeiro e ocupa 20.000m<sup>2</sup> de área construída, que inclui 25 laboratórios, 4 plantas-piloto, biblioteca especializada e outras facilidades.**

**Durante seus 45 anos de atividade, o CETEM desenvolveu mais de 800 projetos tecnológicos e prestou centenas de serviços para empresas atuantes nos setores minerometalúrgico, químico e de materiais.**