

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

DELINEAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE MISTURAS POZOLÂNICAS

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

JOSÉ VIDAL NARDI

FLORIANÓPOLIS, DEZEMBRO/2004

DELINEAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE MISTURAS POZOLÂNICAS

JOSÉ VIDAL NARDI

**ESTA TESE FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

**MATERIAIS PARTICULADOS: CERÂMICA E METALURGIA DO PÓ
E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA
DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Prof. Dachamir Hotza, Dr., Orientador

Prof. Alexandre Lago, Dr., Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Pedro A. Barbeta, Dr. (Coorientador)

Prof. Wilson Acchar, Dr. (Relator)

Prof. Marilena V. Folgueras, Dr.

Prof. Antônio P. N. Oliveira, Dr.

Prof. Marciano Maccarini, Dr.

À minha família.

No início da jornada, em 1975:

Palavras não expressariam, jamais, o suor e as lágrimas que por mim verteram e a felicidade que me proporcionam.

No final da jornada, em 2004:

Se o tempo nos pregasse uma peça voltando ao passado, conscientemente seguiria pelo mesmo caminho trilhado.

Germano Schwartz Filho

João Nardi

Íris Emília Schwartz

Lígia Haidee Nardi

Dayse Costa de Abreu Nardi

Eduard Wolfgang Von Eschenbach Nardi

Alessandra Natascha Nardi

Agradecimentos

- Ao Professor Dachamir Hotza, orientador desta tese, os meus sinceros agradecimentos pela sua atenção, incentivo e colaboração que recebi durante a elaboração deste trabalho;
- Ao Professor Pedro Alberto Barbeta, pelos ensinamentos em estatística;
- Ao Professor Marciano Maccarini, pelas sugestões nos ensaios laboratoriais e facilidades de trabalho nas dependências do Laboratório de Mecânica dos Solos da UFSC;
- À Professora Marilena Valadares Folgueras, pela colaboração nos ensaios de difração de raios X;
- À Professora Denise Antunes da Silva, pelos ensinamentos nas observações das micrografias obtidas pelo MEV;
- Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pelos conhecimentos adquiridos;
- Ao Eng^o Rubens Murillo Schramm, pela amizade e facilidades de trabalho nas dependências do Laboratório Central do DER/SC;
- Aos laboratoristas Carlos Cesar Rodrigues, José Carlos Schroeder, João José Leal e João Tonelli Neto, pela agradável companhia e participação no árduo trabalho de laboratório;
- Ao Eng^o Cláudio Coelho, Geol^o Gustavo Aristides Gruber e Deusa Maria Dias, pela presença amiga;
- Ao Eng^o Álvaro Siqueira Pitta, grande incentivador na área da pesquisa;
- Aos irmãos Renan Altair Nardi e Maria Ligia Nardi, pelas suas colaborações;
- A Catarina Nardi, pela nossa amizade e paciência, carinho e compreensão para com João Nardi, meu pai;
- A todos os colegas, amigos e funcionários que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Tradicionalmente, a metodologia usada para formulação de misturas pozolânicas para estabilização de solos é baseada na variação de um único componente, sendo os demais mantidos constantes. A metodologia de delineamento de misturas e superfície de resposta tem sido utilizada com sucesso em muitas áreas tecnológicas. Essa técnica permite o estudo em um espaço experimental bem mais abrangente, além de representar sob forma de equações as propriedades mecânicas dos materiais, levando em consideração, simultaneamente, os efeitos dos componentes na mistura.

Este trabalho investiga as misturas pozolânicas, em escala laboratorial, tendo como componentes a cal hidratada comercial, um resíduo proveniente de termoelétrica (cinza volante) e a água necessária ao desenvolvimento das reações de hidratação. Os limites de trabalhabilidade foram testados. Pontos experimentais, correspondendo à combinação de 3 componentes foram definidos. Os corpos-de-prova foram elaborados por compactação mecânica manual e avaliados após 28 dias de cura, tendo sido medida a resistência à tração por compressão diametral.

O delineamento de misturas foi aplicado em etapas, chamadas de restrições sucessivas, tendo como base os modelos de regressão quadrática e as superfícies de resposta. Testes estatísticos foram feitos, de modo a determinar a significância estatística dos modelos calculados. A otimização da composição foi executada buscando-se maximizar a resistência mecânica, após ocorridas as reações pozolânicas.

Conclui-se que a aplicação da teoria de delineamento de misturas e superfície de resposta em misturas pozolânicas, incluindo a otimização de composição, é possível. A metodologia alternativa apresentada mostrou uma maior eficiência e abrangência que a abordagem tradicional.

Abstract

Traditionally, the methodology used for formulation of pozzolanic mixtures in soil stabilization is based on the variation of a single component, being the further components kept constant. The methodology of mixture design and surface response has been successfully used in many technological fields. This technique permits to cover a broad experimental space, as well as to represent the material properties in equations taking into account the simultaneous effects of the mixture components.

This work investigated in a lab scale pozzolanic mixtures comprised from hydrated lime, fly ash from a thermoelectrical plant, and water, for developing the hydration reactions. The workability limits of the mixtures were tested. Experimental points, corresponding to combinations of 3 components, were defined. Samples were produced by manual compaction and evaluated after 28 days by measuring the mechanical strength under diametrical compression.

The mixture design was applied stepwise or in successive restrictions, based on quadratic regression models and on response surfaces. Statistical tests were performed in order to determine the statistical significance from calculated models. Optimization of compositions was carried out in order to maximize the mechanical strength after the pozzolanic reactions occurred.

It is concluded that the application of the mixture design and response surface theory on pozzolanic mixtures, including optimization of composition, is possible. The alternative methodology presented showed a higher efficiency and broadness than the traditional approach.

Lista de Figuras

Figura 2.1	Micrografia eletrônica de varredura mostrando partículas de diversos tamanhos da cinza volante utilizada nesse estudo (a), partícula sólida (b), e plenosferas (c).	14
Figura 2.2	Resistência à compressão em função do teor de umidade, para diferentes teores de cal hidratada.	20
Figura 2.3	Resistências máximas em função das percentagens de cal hidratada nas 5 misturas.	21
Figura 2.4	Padrão aceitável de gráfico de resíduo em função do valor predito.	31
Figura 2.5	Padrão não aceitável de gráfico de resíduo em função do valor predito.	31
Figura 3.1	Micrografia da cinza volante utilizada.	38
Figura 3.2	Micrografia da cal hidratada utilizada.	39
Figura 3.3	Misturador mecânico para homogeneização das misturas.	40
Figura 3.4	Equipamento de compactação em miniatura.	40
Figura 3.5	Equipamento para controle individual da altura dos corpos-de-prova.	41
Figura 3.6	Detalhe da extração do corpo-de-prova do molde.	41
Figura 3.7	Sistema de proteção contra umidade e carbonatação.	42
Figura 3.8	Estufa com controle de temperatura utilizada na cura dos corpos-de-prova.	43
Figura 3.9	Forma de imersão pelo período de 24 horas.	43
Figura 3.10	Máquina de ensaios mecânicos.	44
Figura 3.11	Sistema de posicionamento e centralização de corpos-de-prova.	44

Figura 3.12	Ruptura de corpo-de-prova à tração por compressão diametral.	45
Figura 3.13	Parte do sistema projetado e de corpos-de-prova antes e depois da ruptura.	45
Figura 4.1	Região de validade da Equação 4.4 representando todas as combinações possíveis entre os componentes, respeitando as restrições impostas.	53
Figura 4.2	Representação gráfica do planejamento experimental do 1º experimento laboratorial, expresso em coordenadas originais.	54
Figura 4.3	Padrão não aceitável de resíduos em função dos valores preditos pelo modelo quadrático na Equação 4.6.	58
Figura 4.4	Delimitação visual das novas restrições nas imediações da região onde ocorrem os maiores valores preditos de resistências à tração no experimento inicial.	59
Figura 4.5	Padrão aceitável de resíduos em função dos valores preditos pelo modelo quadrático após a 1ª restrição.	63
Figura 4.6	Representação triangular da resistência à tração predita em função da variação dos pseudocomponentes, dada pela 1ª restrição segundo o polígono $a*b*c*d^*$.	64
Figura 4.7	Representação espacial da resistência à tração predita em função da variação dos pseudocomponentes dada pela 1ª restrição.	68
Figura 4.8	Representação espacial da solução obtida segundo a metodologia de aproximações por restrições sucessivas sobre superfícies de resposta.	68
Figura 4.9	Visualização da influência da razão entre a cal hidratada e a cinza volante na resistência à tração.	71
Figura 4.10	Micrografia de fragmento da amostra A: superfície de fratura.	72
Figura 4.11	Micrografia de fragmento da amostra A: detalhes de cristais.	72

Figura 4.12	Micrografia de fragmento da amostra B: superfície de fratura.	73
Figura 4.13	Micrografia de fragmento da amostra B: detalhes de cristais.	73
Figura 4.14	Micrografia de fragmento da amostra C: superfície de fratura.	74
Figura 4.15	Micrografia de fragmento da amostra C: detalhes de cristais.	74
Figura 4.16	Micrografia de fragmento da amostra D: superfície de fratura.	75
Figura 4.17	Micrografia de fragmento da amostra D: detalhes de cristais.	75
Figura 4.18	Micrografia de fragmento da amostra E: superfície de fratura.	76
Figura 4.19	Micrografia de fragmento da amostra E: detalhes de cristais.	76
Figura 4.20	Micrografia de fragmento da amostra F: superfície de fratura.	77
Figura 4.21	Micrografia de fragmento da amostra F: detalhes de cristais.	77
Figura 4.22	Micrografia de fragmento da amostra G: superfície de fratura.	78
Figura 4.23	Micrografia de fragmento da amostra G: detalhes de cristais.	78

Lista de Figuras dos Anexos

Figura A.1 Difratoograma da cal hidratada.

Figura A.2 Difratoograma da cinza volante.

Figura A.3 Difratoograma da amostra A (72,50% de cal hidratada, 10,00% de cinza volante e 17,50% de água).

Figura A.4 Difratoograma da amostra B (56,88% de cal hidratada, 25,62% de cinza volante e 17,50% de água).

Figura A.5 Difratoograma da amostra C (49,06% de cal hidratada, 33,44% de cinza volante e 17,50% de água).

Figura A.6 Difratoograma da amostra D (33,44% de cal hidratada, 49,06% de cinza volante e 17,50% de água).

Figura A.7 Difratoograma da amostra E (25,63% de cal hidratada, 56,87% de cinza volante e 17,50% de água).

Figura A.8 Difratoograma da amostra F (17,81% de cal hidratada, 64,69% de cinza volante e 17,50% de água).

Figura A.9 Difratoograma da amostra G (10,00% de cal hidratada, 72,50% de cinza volante e 17,50% de água).

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Misturas estudadas para construção de pista experimental.	20
Tabela 3.1	Composição química da cinza volante utilizada.	37
Tabela 3.2	Granulometria da cinza volante utilizada.	37
Tabela 3.3	Composição química da cal hidratada utilizada.	38
Tabela 3.4	Granulometria da cal hidratada utilizada.	38
Tabela 4.1	Delimitação inicial da mistura ternária.	50
Tabela 4.2	Deteção de inconsistência dos limites.	51
Tabela 4.3	Determinação da consistência dos limites.	52
Tabela 4.4	Região a ser estudada segundo o polígono abcd dado em coordenadas originais.	52
Tabela 4.5	Coordenadas triangulares dos pontos pertencentes ao planejamento do 1º experimento.	54
Tabela 4.6	Valores dos ensaios de resistência à tração, média e desvio padrão para planejamento experimental referente ao 1º experimento.	56
Tabela 4.7	Valores da soma dos quadrados dos resíduos, dos graus de liberdade e dos quadrados médios.	57
Tabela 4.8	Restrições impostas para a 1ª aproximação, expressa através das percentagens dos componentes originais.	59
Tabela 4.9	Planejamento experimental da 1ª restrição, apresentando as novas proporções para cada mistura.	60
Tabela 4.10	Valores dos ensaios de resistência à tração, média e desvio padrão para a 1ª restrição.	61
Tabela 4.11	Valores da soma dos quadrados dos resíduos, dos graus de liberdade e dos quadrados médios.	62

Tabela 4.12 Proporções dos componentes utilizados na visualização micro-estrutural de pastas pozolânicas e respectivas resistências à tração.	70
Tabela 4.13 Identificação das fases dos componentes e das pastas pozolânicas.	79

Sumário

1	<u>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</u>	1
2	<u>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</u>	4
2.1	GEOLOGIA E GEOMORFOLOGIA DO ESTADO DE SANTA CATARINA	4
2.1.1	NOÇÕES DE GEOLOGIA DO ESTADO DE SANTA CATARINA	4
2.1.2	GEOMORFOLOGIA DO LITORAL CATARINENSE	5
2.1.3	SOLOS CARACTERÍSTICOS EM SANTA CATARINA	6
2.2	DEGRADAÇÃO AMBIENTAL E APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS	7
2.2.1	POLUIÇÃO E MEIO AMBIENTE	7
2.2.2	RESÍDUOS E SEU APROVEITAMENTO	9
2.2.3	USINAS TERMOELÉTRICAS E RESÍDUOS GERADOS	10
2.3	ENGENHARIA RODOVIÁRIA E ESTABILIZAÇÃO DE SOLOS	11
2.3.1	ESTABILIZAÇÃO DE SOLOS	12
2.3.2	REAÇÕES POZOLÂNICAS	13
2.3.3	EXPERIÊNCIA BRASILEIRA NA ESTABILIZAÇÃO POZOLÂNICA	15
2.3.4	METODOLOGIA TRADICIONAL DE FORMULAÇÃO DE MISTURAS POZOLÂNICAS	17
2.3.5	METODOLOGIA ALTERNATIVA POR DELINEAMENTO DE MISTURAS	22
2.4	DELINEAMENTO DE MISTURAS	25
2.4.1	DETERMINAÇÃO DA CONSISTÊNCIA DOS LIMITES DOS COMPONENTES	25
2.4.2	PSEUDOCOMPONENTES	27
2.4.3	DETERMINAÇÃO DO SUBESPAÇO DELINEADO PELAS RESTRIÇÕES	28
2.5	MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS	29
2.5.1	ANÁLISE DOS RESÍDUOS	30
2.5.2	COEFICIENTE DE AJUSTE DO MODELO	31
2.5.3	SIGNIFICÂNCIA ESTATÍSTICA DO MODELO	32
2.5.4	FALTA DE AJUSTE DO MODELO	33
2.5.5	CÁLCULO DO PONTO ESTACIONÁRIO	34
2.5.6	CÁLCULO DOS AUTOVALORES	35

3	<u>MATERIAIS E MÉTODOS</u>	<u>37</u>
3.1	MATERIAIS	37
3.1.1	CINZA VOLANTE	37
3.1.2	CAL HIDRATADA	38
3.1.3	ÁGUA	39
3.2	MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CORPOS-DE-PROVA	39
3.2.1	MISTURAS DOS COMPONENTES	39
3.2.2	MOLDAGEM	40
3.2.3	CURA	42
3.2.4	IMERSÃO	43
3.2.5	ENSAIO DE TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL	43
3.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	45
3.4	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	48
4	<u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	<u>49</u>
4.1	DETERMINAÇÃO DA REGIÃO DE TRABALHABILIDADE DA MISTURA	49
4.2	DETECÇÃO DE INCONSISTÊNCIA DOS LIMITES DAS MISTURAS	51
4.3	TRANSFORMAÇÃO PARA LIMITES CONSISTENTES	51
4.4	DEFINIÇÃO DO NÚMERO DE PONTOS EXPERIMENTAIS	52
4.5	APLICAÇÃO DE RESTRIÇÕES SUCESSIVAS NA SUPERFÍCIE DE RESPOSTA	55
4.6	OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA	65
4.7	CONSIDERAÇÕES GERAIS	67
4.8	ANÁLISE MICROESTRUTURAL DAS MISTURAS POZOLÂNICAS	69
4.8	FASES DETECTADAS NAS PASTAS POZOLÂNICAS	78
5	<u>CONCLUSÕES E SUGESTÕES</u>	<u>80</u>
5.1	CONCLUSÕES	80
5.2	SUGESTÕES	81
6	<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	<u>82</u>

7 ANEXOS88

1 Introdução e Objetivos

No litoral catarinense e proximidades existem importantes municípios que se destacam economicamente pelos seus parques industriais mecânico, têxtil, moveleiro, elétrico, cerâmico, turismo e o extrativismo animal referente a peixes, crustáceos e moluscos. A grande maioria desses municípios é cortada pela Rodovia BR-101 e os contíguos interligados por rodovias de acesso que transportam grande parte da riqueza produzida no Estado.

A extensa área litorânea é caracterizada geologicamente pelas planícies costeiras, onde o solo é predominantemente arenoso e a BR-101 cruza-as de norte-sul. Na área da construção rodoviária o solo arenoso, desde que não sofra um processo estabilizante, é tido por material não adequado para a construção de bases de pavimentos, por não satisfazer às especificações rodoviárias. Têm-se desenvolvido pesquisas no sentido do aproveitamento desses solos, na tentativa de contornar tal problema. Levando em consideração a potencialidade econômica do litoral catarinense, torna-se importante a utilização desses solos nas camadas mais nobres do pavimento, quando da ampliação da malha rodoviária federal, estadual e municipal, vindo tal fato resultar em economia ao erário público.

A região litorânea também se caracteriza pela grande densidade demográfica que, associada a um parque industrial bem desenvolvido, tem contaminado o solo, a água e o ar, pela deposição de seus resíduos no meio ambiente. Estudos no sentido do aproveitamento desses materiais, na tentativa de solução desses problemas, deverão ser constantemente efetuados e avaliados. Na ordem de prioridade estão os estudos que levem aos mais diversos tipos de utilização desses resíduos, de forma que a oferta das opções seja superior a demanda. Isso poderá garantir o uso contínuo dos mesmos, vindo a sanear satisfatoriamente o meio ambiente, pelo grande leque de opções à disposição.

Um dos resíduos que tem sido lançado no meio ambiente é a cinza proveniente da queima do carvão mineral na produção de energia em usinas termoelétricas. É necessário desenvolver e melhorar as formas para utilizá-la em grande escala, de maneira a que não agridam o meio ambiente.

São várias as técnicas rodoviárias que permitem o aproveitamento de solos locais, após alterações em suas propriedades físicas e/ou químicas, transformando-os em

materiais adequados para uso em camadas de pavimentos. Na técnica da estabilização química, quando aplicada a materiais pozolânicos, como a cinza volante e a cal hidratada, os solos arenosos são materiais de grande potencialidade na construção de estruturas de pavimentos. O aproveitamento conjugado desses três materiais gerará grande economia na área dos transportes. No hemisfério norte, principalmente nos Estados Unidos, esse tipo de pavimentação tem sido utilizada com sucesso, por exemplo, em rodovias e aeroportos [Fairweather, 1975; Nambisan, 2000; Turner-Fairbank, 2004]. No Brasil não há, todavia, incentivo a essa forma de utilização.

As técnicas de estabilização de solos na área rodoviária são peculiares, mas sempre apresentam o suporte tecnológico das normas atualmente vigentes. A estabilização química possui procedimentos triviais, aqui denominados por “metodologia tradicional”. Atualmente essa metodologia já não satisfaz as necessidades tecnológicas em muitos casos, porque não permite um detalhamento minucioso da potencialidade dos novos produtos, originados pelas transformações químicas que ocorrem na estabilização dos componentes reagentes.

O desenvolvimento de pesquisas que supram as necessidades atuais deve ser incentivado, no intuito de poder melhor explorar, técnica e economicamente, as propriedades dos novos materiais desenvolvidos. Novas metodologias aplicáveis a projetos de misturas têm sido utilizadas nas áreas de alimentação, metalurgia e química entre outras. Têm-se alcançado grande sucesso com a teoria de delineamento de misturas e superfície de resposta, onde as propriedades do produto resultante poderão ser expressas por equações matemáticas e representadas graficamente por superfícies de respostas num plano e/ou no espaço, proporcionando detalhamento minucioso da potencialidade desses produtos. Trata-se de metodologia na qual estão incorporados conceitos estatísticos, que permitem com maior clareza definir as opções mais adequadas.

O objetivo geral deste trabalho é a verificação da possibilidade do uso da metodologia de delineamento de misturas e superfície de resposta aplicada a misturas (pastas) pozolânicas, como alternativa à metodologia tradicional.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Aproveitar resíduos, produzidos no Estado de Santa Catarina, na elaboração de produtos cimentantes, no intuito de minimizar a poluição ambiental;

- Empregar técnica de planejamento de experimentos em materiais de interesse na área rodoviária, que tenham condições de estabilizar solos arenosos;
- Constatar a possibilidade de compatibilizar, nos intervalos de variações dos componentes, os procedimentos laboratoriais com a metodologia de delineamento dada pela teoria;
- Ajustar um modelo quadrático que descreva satisfatoriamente o processo de estabilização química das misturas na obtenção da propriedade mecânica desejada;
- Utilizar controle estatístico na avaliação do ajuste do modelo;
- Simular e prever, através de gráficos, os efeitos da interação entre os componentes utilizados;
- Otimizar a composição dos materiais na obtenção de uma resposta máxima na propriedade mecânica estudada;
- Visualizar a microestrutura da pasta pozolânica advinda do processo estabilizante; e
- Caracterizar as fases cristalinas existentes.

2 Fundamentação Teórica

2.1 Geologia e Geomorfologia do Estado de Santa Catarina

Os dados geológicos aqui descritos estão baseados no “Atlas de Santa Catarina” [Santa Catarina, 1986] e as noções sobre o solo aqui apresentadas foram obtidas em “Classes Gerais de Solos do Brasil” [Oliveira, 1992].

2.1.1 Noções de Geologia do Estado de Santa Catarina

O Estado de Santa Catarina é uma das unidades da República Federativa do Brasil, situado na Região Sul, com 95.985 km² de superfície total. Abrange 1,12% da superfície brasileira e 16,61% da Região do Sul. Está localizado entre os paralelos 25° 57' 41" e 29° 23' 55" de latitude Sul e entre os meridianos 48° 19' 37" e 53° 50' 00" de longitude Oeste.

Geologicamente o Estado pode ser delineado por três formações geológicas, denominadas áreas do Escudo Atlântico, da Bacia do Paraná e de Sedimentos Quaternários.

A área do Escudo Atlântico localiza-se, de forma aproximada, entre os paralelos 26° 00' S a 29° 30' S, limita-se ao oeste com as rochas sedimentares da Bacia do Paraná e ao leste com o Oceano Atlântico. Também é denominado por Escudo Cristalino. Corresponde a 17,60% da superfície do Estado. Nesses limites encontram-se as rochas cristalinas, metamórficas e anquimetamórficas.

A área da Bacia do Paraná é formada por uma complexa fossa tectônica de forma aproximadamente elipsoidal, abrangendo simultaneamente áreas marinha e continental. Nessa última abrange Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Uruguai e parte da Argentina. Essa grande bacia rasa encontra-se assoreada por sedimentos na maior parte continental e na marinha chegando a 3600 m de espessura, aproximadamente.

A parte sedimentar da Bacia do Paraná no Estado de Santa Catarina é constituída de sedimentos da idade carbonífera, permiana e triássica, pertencente ao Super-Grupo Tubarão, Grupos Passa Dois e São Bento, representando 23,9% do Estado.

A área dos Sedimentos Quaternários são depósitos sedimentares inconsolidados, situados na linha da costa atlântica, formados em ambientes fluviais, marinhos, eólicos,

lagunar ou misto, durante o Holoceno. Esses depósitos são formados por areias, argilas, cascalhos, seixos e sedimentos siltico-argilosos.

Um pequeno resumo desses depósitos é apresentado a seguir.

Os depósitos aluvionares são sedimentos fluviais que formam, por vezes, extensas planícies, podendo citar-se as formadas pelos rios Piraí, Itajaí-açú, Tijucas e Araranguá. São constituídos por areias, argilas, cascalhos e materiais siltico-argilosos.

Os depósitos marinhos são constituídos pelos sedimentos praias e os cordões litorâneos, existentes ao longo de toda planície costeira do Estado. Os depósitos praias são formados por areia fina. Os cordões litorâneos são constituídos por areias quartzosas contendo pouquíssima proporção de silte e/ou argila.

Os depósitos eólicos são as dunas, móveis ou não, existentes no litoral catarinense, constituídas de areias finas e médias.

Os depósitos mistos são os depósitos constituídos por material dendrítico, inconsolidado, de natureza mista, flúvio-marinhos e lagunares. São constituídos por areias, siltes e argilas que geram lamas e lodos com alta porcentagem de matéria orgânica em decomposição.

Os depósitos coluviais são acumulações localizadas na base das encostas, em muitos pontos do Estado. Esses depósitos inconsolidados e mal classificados são constituídos por cascalhos, seixos, areias e argilas.

2.1.2 Geomorfologia do Litoral Catarinense

A geomorfologia é a ciência que estuda a forma do relevo terrestre. As unidades geomorfológicas consistem no arranjo de formas de relevo fisionomicamente semelhantes em seus tipos de modelados. O relevo de Santa Catarina é caracterizado por várias unidades geomorfológicas. As de interesse à área rodoviária, no que se refere à estabilização química com cal hidratada e cinza volante, estão localizadas no litoral catarinense e descritas a seguir.

A unidade geomorfológica planícies litorâneas situa-se na parte oriental de Santa Catarina margeando o Oceano Atlântico, onde são características as praias e solos arenosos formados, principalmente, por processos marinhos e eólicos. É uma estreita faixa do litoral e corresponde a 4,39% da área do Estado. Estende-se desde a baía da Babitonga, ao norte, até o cabo de Santa Marta, no centro. A partir desse ponto até a

divisa com o Rio Grande do Sul, a planície litorânea estende-se mais para o interior, em direção à serra, onde com frequência ocorrem acumulações dunares e formações lacustres. Ao longo de toda a extensão essa unidade é muito diversificada, ocorrendo inclusive baixadas litorâneas descontínuas e planícies arenosas que formam um grande número de praias. As altitudes médias das planícies litorâneas variam em torno de 10 m, atingindo alguns terraços bem mais afastados, nas proximidades das montanhas e serras a oeste, altitudes de até 30 m, aproximadamente. Os principais sistemas fluviais que recolhem as águas superficiais em toda essa região são formados por rios recentes, sendo os principais: Itajaí-Açu, Itapocú, Tijucas, Tubarão e Araranguá. Os sedimentos siltico-argilosos e as areias quartzosas, resultantes da combinação de processos relacionados às dinâmicas fluviais e litorâneas, constituem o componente geológico fundamental das planícies litorâneas.

A unidade geomorfológica planície colúvio-aluvionar é formada por uma superfície aproximadamente plana, levemente inclinada para leste, localizada entre as planícies litorâneas a leste e os relevos da Região Geomorfológica Planalto das Araucárias a oeste. Cobre 1,27% da área do Estado, onde se localizam as cidades de Tubarão e Araranguá. É uma área de transição entre influências continentais e marinhas, onde se encontram muitos tipos de sedimentos, inclusive os arenosos.

2.1.3 Solos Característicos em Santa Catarina

Para efeito de classificação dos solos serão utilizados os conceitos e as normas estabelecidas pelo Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (SNLCS). No estado são identificados 27 tipos de solos predominantes. Neste estudo, em particular, apenas duas classes são de interesse: a podzol indiscriminado e as areias quartzosas álicas e distróficas, como descrito a seguir.

A classe podzol indiscriminado compreende solos minerais hidromórficos. Em grande parte da planície litorânea, esses solos ocorrem nas áreas de relevo plano, sendo constituídos de sedimentos lacustres e marinhos do Holoceno. Estão associados às areias quartzosas marinhas, tendo como inclusão solos de mangue em quantidades as mais variadas. Foram identificados no litoral catarinense sob a denominação de areia quartzosa marinha intermediária com podzol [EMBRAPA, 1980]. Correspondem a 0,9% do Estado.

A classe das areias quartzos álicas e distróficas se distingue por diferentes propriedades. A álica decorre da saturação da capacidade de troca de cátions (CTC) efetiva por alumínio, igual ou maior que 50%. A distrofia e a eutrofia são propriedades traduzidas pelo estado do solo quanto à saturação por bases. São denominados distróficos quando a saturação por bases é considerada baixa, isto é quando o valor é menor que 50%. Acima disso o solo é considerado eutrófico.

A classe das areias quartzosas corresponde a solos minerais, casualmente orgânicos na superfície, hidromórficos ou não, geralmente profundos, essencialmente quartzosos, com, pelo menos, uma profundidade de 2 m de espessura. As frações areia grossa e areia fina desses solos são constituídas essencialmente de quartzo, sendo ausentes de minerais primários facilmente intemperizáveis [Oliveira, 1992]. Correspondem a 1,62% da área do estado. Associados a esses solos estão as areias quartzosas hidromórficas e as areias quartzosas hidromórficas húmicas.

Os solos arenosos predominam nas planícies costeiras do litoral catarinense. É importante salientar que os solos existentes no litoral catarinense não são utilizados diretamente na construção de bases das estruturas de pavimentos. Isso ocorre por não possuírem características adequadas para esse fim, pois não se enquadram nas especificações gerais para obras rodoviárias.

2.2 Degradação Ambiental e Aproveitamento de Resíduos

O meio ambiente é constantemente agredido pelas atividades humanas, contaminando a água, o solo e o ar, sejam pelas suas indústrias, pelas necessidades habitacionais ou mesmo pelos meios de locomoção, de acordo com os diversos sistemas de transportes viários. O ecossistema tem limites, em muitos casos já ultrapassados, como problemas na camada de ozônio e extinção de várias espécies, entre outros. Caso os níveis de resíduos lançados na natureza permaneçam no patamar atual, ou aumentem, a sobrevivência da espécie humana, como do resto de muitas outras, estará comprometida.

2.2.1 Poluição e Meio Ambiente

Poluição é a deterioração das condições físicas, químicas e/ou biológicas que afetam negativamente a vida humana e de espécies animais e/ou vegetais. A poluição modifica o meio ambiente, isto é: o sistema de relações onde a existência de uma espécie depende dos mecanismos de equilíbrio entre processos naturais destruidores e

regeneradores. A poluição resulta da presença de uma quantidade inusitada de matéria sólida, líquida e/ou gasosa lançada no meio ambiente e é obra do homem em sua atividade industrial, principalmente.

Do meio ambiente depende a vida. A atividade clorofiliana produz o oxigênio necessário a animais e vegetais. A ação dos animais, plantas e microrganismos garantem a pureza das águas nos rios, lagos e mares. Os processos biológicos que ocorrem nos solos possibilitam as colheitas. A vida no planeta está relacionada com o conjunto desses fenômenos, cuja inter-relação se denomina ecossistema [Barsa, 1980].

A natureza também produz poluição através dos vulcões e tempestades de poeira. O homem é mais devastador que a própria natureza, pois sua poluição afeta profundamente o equilíbrio desses sistemas. O principal foco de poluição do solo nas grandes aglomerações humanas é a destinação dos resíduos industriais e domésticos. O crescimento populacional gera uma série de problemas, principalmente a degradação ambiental. Logo, o meio ambiente está intimamente ligado com a educação e o crescimento populacional [Matoski, 1997].

Devido ao desenfreado aumento demográfico e a carência de uma infraestrutura adequada para suportar toda essa demanda de crescimento, o meio ambiente vem paulatinamente sofrendo os mais variados tipos de degradação, chegando atualmente a níveis alarmantes. Nos países subdesenvolvidos, este fato tem colaborado violentamente para a queda da qualidade de vida. A carência de condições básicas como, saúde, alimentação e trabalho para essa massa emergente, contrasta frontalmente com a conservação do meio ambiente.

Atualmente entidades governamentais e não governamentais tem tentado desenvolver formas de conciliar o crescimento industrial e econômico no que se refere à conservação do meio ambiente, procurando fórmulas que propiciem um desenvolvimento ecologicamente sustentável. Os problemas ambientais se desenvolvem, praticamente, em todas as áreas do conhecimento.

Igualmente, a construção de rodovias causa um impacto no meio ambiente. Mundialmente, é um assunto que vem sendo discutido e, gradativamente, impõem-se normas no intuito de minimizar esse problema. São várias as contribuições relacionadas a esse assunto [Maderma Leite, 2002].

Os impactos das rodovias no ambiente são nocivos e demandam medidas compensatórias. Os veículos obedecem a padrões de emissão de gases cada vez mais rigorosos, procurando reduzir a poluição atmosférica. Igualmente, há legislação específica para o transporte de cargas tóxicas e perigosas, sofrendo vigilância por parte das agências ambientais. Além disso, as pessoas que trafegam e circulam ao longo das rodovias também são agentes de poluição, ao lançarem grande quantidade de lixo pelo referido percurso [Emerim, 1998].

Levando em consideração que os recursos naturais são esgotáveis, destaca-se a pesquisa como uma das soluções na busca de novas alternativas, minimizando o uso indiscriminado de matérias-primas e desenvolvendo técnicas de aproveitamento de seus resíduos.

2.2.2 Resíduos e seu Aproveitamento

Levando em consideração ser necessário satisfazer as necessidades básicas do ser humano, a indústria aumenta a produção e conseqüentemente gera mais resíduos que, de forma imprópria, são lançados ao meio ambiente. Santa Catarina inclui-se no rol dos Estados que geram grandes quantidades de resíduos sólidos [Estrella, 1996].

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas, dada pela NBR 10004 [Brasil, 2000a], definem-se resíduos sólidos como: quaisquer resíduos nos estados sólidos ou semi-sólidos, resultante de atividades da comunidade de origem: industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição.

Os resíduos de classe I (perigosos) são os resíduos sólidos, suas misturas ou determinados resíduos líquidos que, de suas propriedades físicas, químicas ou de suas características infecto-contagiosas, podem: apresentar riscos à saúde pública, provocando ou contribuindo, de forma significativa, para um aumento da mortalidade ou incidência de doença e/ou apresentar riscos ao meio ambiente, quando manuseados ou destinados (transportados, armazenados, tratados) de forma inadequada.

Os resíduos de classe II (não perigosos e não inertes) são os resíduos sólidos que não forem caracterizados como perigosos ou como inertes e são essencialmente insolúveis. Esses resíduos podem ter propriedades tais como combustibilidade e biodegradabilidade. Esse tipo de resíduo poderá ter seus constituintes solubilizados além dos limites de potabilidade, quando em contato com água destilada ou deionizada (Bernardes Junior, 1983)

Os resíduos de classe III (inertes e essencialmente insolúveis) são os resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que submetidos ao teste de solubilização, segundo a NBR 10006, Solubilização de Resíduos Sólidos – Método de Ensaio [Brasil, 2000b], comportam-se de acordo com a especificação. Essa norma fixa a condição exigível para diferenciar os resíduos de classe II e III, sendo aplicada somente para resíduos sólidos.

Os resíduos podem ser aproveitados pela adição a materiais para obtenção de produtos através de processos industriais de fabricação, com modificação ou não de seu uso original. O aproveitamento permite a obtenção de produtos com as mais diversas aplicabilidades, proporcionando a geração de diferentes processos industriais, novos empregos, fonte de divisas e principalmente um desenvolvimento ecologicamente sustentável.

Deve-se ter em mente que a implantação de técnicas de produção mais limpa, em uma planta industrial, deve ser vista como um processo de aperfeiçoamento contínuo na busca do controle da geração de resíduos sólidos. São programas que necessitam de pesquisas em parceria com universidades e outras entidades de desenvolvimento científico. Tecnologia limpa é a aplicação contínua de estratégias ambientais preventivas e integradas a processos e produtos, tendo como finalidade reduzir os riscos para os indivíduos e o meio ambiente [Brasil, 1987a].

2.2.3 Usinas Termoelétricas e Resíduos Gerados

Na região sul do Brasil localiza-se o maior parque termoelétrico da América Latina. O complexo é formado pelas usinas de Figueira (PR) com uma capacidade de geração de 15 MW, Jorge Lacerda (SC) com 857 MW, Charqueadas (RS) com 72 MW, Presidente Médici (RS) com 446 MW e São Jerônimo (RS) com 17 MW. O combustível utilizado na obtenção da energia térmica, para a produção de vapor de água, é o carvão energético de origem mineral. Este vapor nas condições de alta temperatura e pressão é transformado em energia mecânica nas turbinas, as quais, acopladas aos alternadores permitem a geração da eletricidade [FINEP, 2000].

O resíduo finamente dividido resultante da combustão e arrastado pelos gases de exaustão é denominado de cinza leve (cinza volante). Os norte-americanos a denominam *fly ash* e os ingleses *pulverized fuel ash*. Flutuando em direção da chaminé, a cinza volante é coletada por precipitadores eletrostáticos e retirada

pneumaticamente para silos de armazenagem. A cinza que se aglomera caindo no fundo da câmara de combustão denomina-se cinza pesada ou cinza de fundo, também conhecida por *bottom ash*. Nessa queda, submerge em água onde é resfriada e umedecida. A remoção é por arraste hidráulico finalizando nas bacias de decantação.

No Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda a cinza resultante da queima do carvão corresponde a 42% em peso. Desta quantidade, 70% corresponde à fração de cinza leve e 30% de cinza pesada. A produção média mensal de cinza proveniente da queima de carvão mineral é de 56.000 toneladas mensais [FINEP, 2000]. Grande parte da cinza leve tem sido utilizada em misturas para a fabricação de cimento. A cinza pesada é lançada em grande quantidade nas bacias de decantação, localizadas fora do parque termoelétrico e na lateral à BR-101. A cinza leve quando não utilizada é misturada a cinza pesada, tendo idêntico destino. As cinzas de termoelétricas contaminam as águas superficiais e subterrâneas quando depositadas a céu aberto em bacias de decantação. Além disso, ao serem transportadas pelos ventos, a poeira silicosa exerce efeito nocivo à população. As cinzas de fundo e leve (cinza volante) são consideradas como resíduos de classe II. Têm-se efetuado inúmeros estudos na tentativa da utilização dos resíduos industriais na construção de camadas estruturais de pavimentos. Na questão do aproveitamento das cinzas de termoelétricas, estudos laboratoriais têm-se mostrados promissores [Nardi, 1998 ; 2003a].

Concluí-se que as cinzas, não sendo utilizadas, constituem-se em sérios problemas. Pesquisas adicionais deverão ser efetuadas no desenvolvimento de um amplo e diversificado leque de sua utilização, garantindo assim um destino contínuo, definitivo e não poluente desses resíduos.

2.3 Engenharia Rodoviária e Estabilização de Solos

É freqüente na engenharia rodoviária a existência de solos locais não adequados para a execução da estrutura de bases de pavimentos rodoviários. Levando em conta a existência de normas que impõem especificações a se obedecer [BRASIL, 1986], outros materiais, que não os locais, são importados para a execução dessas estruturas. Considerando a dificuldade de localização de jazidas adequadas e que se enquadrem nas normas rodoviárias, tornou-se comum no Brasil a utilização da brita graduada nas estruturas de pavimentos. As rodovias com bases de brita graduada têm como característica serem pavimentos onerosos.

A utilização do solo local é fator favorável à economia. Para isso, faz-se necessária a alteração de suas propriedades mecânicas, de forma que o mesmo se enquadre nas especificações rodoviárias. Isso é possível utilizando-se as técnicas de estabilização de solos.

2.3.1 Estabilização de Solos

São muitos os procedimentos que se podem utilizar na alteração das propriedades dos materiais, para torná-los aptos a usos específicos e é nisso que se constitui a técnica da estabilização. Pode-se valer de meios mecânicos, da drenagem, de meios elétricos, do calor ou calcinação e de meios químicos. A existência de um grande número de tipos de estabilização provém da diversificação de solos existentes e em cada um a própria variabilidade em suas propriedades físicas e/ou químicas. Na estabilização, as propriedades físicas mais freqüentemente estudadas são a estabilidade volumétrica, resistência mecânica, permeabilidade, compressibilidade e durabilidade.

A estabilização não é uma técnica que se possa utilizar em qualquer caso. Muitas vezes pode ser antieconômica, devido aos processos que se fazem necessários para as alterações das propriedades do solo. A utilização dessa tecnologia somente é possível quando todos os fatores são balanceados tecnicamente, onde entram simultaneamente em jogo as propriedades iniciais do solo, do processo estabilizante a ser utilizado e da resposta final do material modificado. A decisão é dada em função da viabilidade econômica do produto final.

Deve-se ainda ter em conta que essa técnica, embora podendo ser utilizada no aproveitamento de solos locais, algumas vezes melhora certas propriedades debilitando outras.

Neste trabalho, utilizam-se processos de estabilização de solos que alteram as propriedade mecânica dos materiais, sendo adotados os da estabilização química associada à compactação. A estabilização poderá ocorrer por diversas formas, com a adição de um ou mais componentes, como: cloretos, bases, ácidos, cimento, cal hidratada e cinza volante. Nesse caso, o processo se desenvolve por reações químicas que ocorrem entre a cal hidratada e a cinza volante quando misturadas à água, formando uma pasta cerâmica pozolânica. O desenvolvimento de pastas otimizadas, adicionadas a solos adequados, origina um produto final com característica de consistência sólida, podendo ser utilizado nas camadas da estrutura de pavimentos.

A pasta cumpre duas finalidades, a saber:

- Envolver as partículas do solo preenchendo os vazios entre os mesmos; e
- Cimentar os grãos formando um material sólido com as propriedades mínimas desejadas, no que se refere à resistência, permeabilidade e durabilidade em relação aos agentes agressivos.

Com relação ao solo (material inerte) sua função será:

- Contribuir com grãos capazes de resistir aos esforços solicitados ao desgaste e à ação das intempéries; e
- Reduzir custos devido ao menor volume de pasta a ser utilizado.

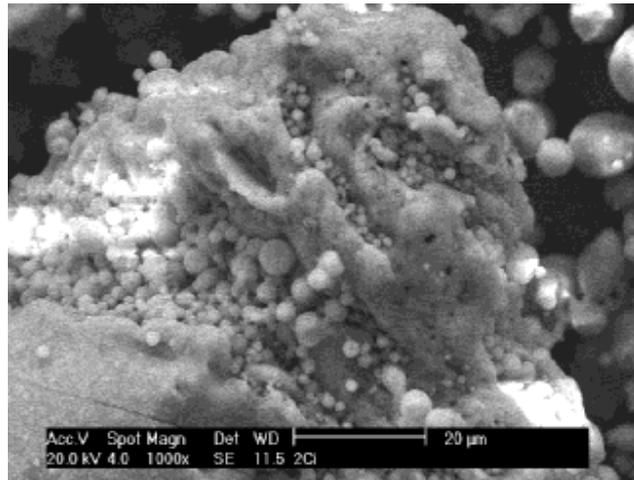
É a pasta que influencia decisivamente na cimentação do material inerte, tendo como fator preponderante a variação relativa entre as proporções da cinza volante, cal hidratada e água. A adição do solo produz um conglomerado pozolânico maciço, de características satisfatórias à pavimentação. Em função dos teores de água na mistura pode-se utilizar a tecnologia do concreto ou da pavimentação. Para o último caso a estabilização de solos, tradicionalmente, é baseada nas curvas de compactação.

Conclui-se que o processo de estabilização é uma tecnologia que oferece a possibilidade de aproveitamento dos solos locais, embora no estado natural não tenham características para serem utilizados em camadas estruturais de pavimentos.

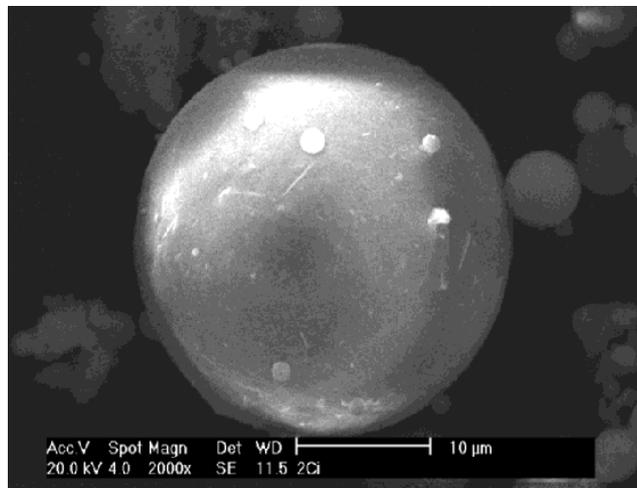
2.3.2 Reações Pozolânicas

A pozolana, segundo a ASTM C 340-58T, é definida como um material silícico ou sílico-aluminoso, que por si só possui pouco ou não possui nenhum valor cimentante, mas, numa forma finamente dividida e na presença de umidade, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio em temperatura ambiente, formando compostos de propriedades cimentantes.

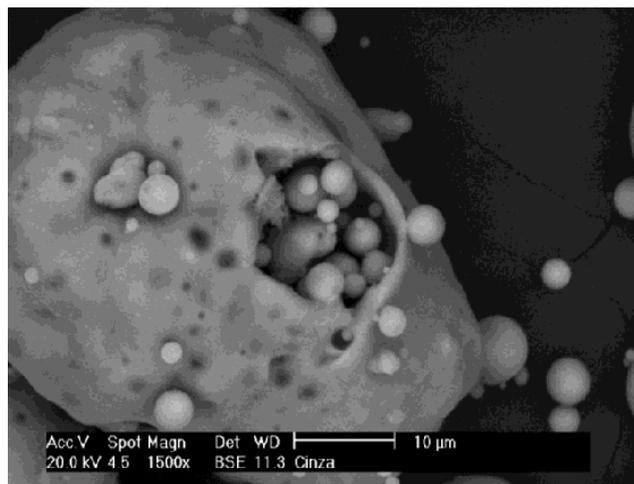
A cinza volante é uma pozolana heterogênea, na qual as propriedades físicas e químicas variam com a composição do carvão, temperatura de combustão e método de retirada da mesma. A evidência micrográfica, segundo a Figura 2.1.a, b, c, mostra que a maior parte das partículas ocorrem como esferas sólidas, mas as vezes podem apresentar um pequeno número de esferas ocas. As partículas esféricas quando vazias chamam-se cenosferas e quando preenchidas plenosferas.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.1 Micrografia eletrônica de varredura mostrando partículas de diversos tamanhos da cinza volante utilizada neste estudo (a), partícula sólida (b), e plenosferas (c).

As reações que ocorrem em uma mistura constituída por cinza volante e cal hidratada são muito complexas e ainda não definidas completamente [Mehta e Monteiro, 1994; Neville, 1997]. Esta complexidade é realçada, principalmente, pela heterogeneidade das composições físicas e químicas da cinza.

A reação mais importante é a que resulta num gel cimentante, ligando as partículas de minerais inertes que fazem parte da mistura. É feita uma comparação entre algumas reações que ocorrem com o hidróxido de cálcio do cimento Portland e a cinza volante. Aparentemente, a reação crítica é entre o hidróxido de cálcio e os minerais de sílica e alumínio presentes na cinza volante, produzindo silicatos e aluminatos de cálcio hidratados, sendo o principal elemento formado o silicato de cálcio hidratado, representado por C-S-H (C = CaO, S = SiO₂, H = H₂O, na terminologia do cimento), de acordo com Collepardi [1978], Fraay [1989], Meta [1994] e Neville [1997].

A simbologia C-S-H significa que o composto não é bem definido, pois a relação C/S varia entre 1,5 a 2,0 e o teor de água estrutural varia ainda mais. Sua morfologia varia de fibras pouco cristalinas a um reticulado cristalino. A estrutura exata do C-S-H ainda não é conhecida. Além da sílica (SiO₂), a alumina (Al₂O₃) também produzirá compostos cimentantes com o hidróxido de cálcio, de complexidade ainda maior. Existem muitas dúvidas e divergências sobre a exatidão dessas reações químicas, que são apresentadas sob os mais diversos aspectos.

As reações não se verificam caso não haja quantidade suficiente de água na mistura. Muitas cinzas não são reativas e outras o são demais. Deve-se procurar usar cinzas de boa reatividade para produzir uma mistura de boa qualidade.

Observações feitas no microscópio eletrônico de varredura (MEV), juntamente com difração de raios X (DRX), têm identificado alguns produtos da cinza volante com os formados na hidratação do cimento [Cordon, 1979; Meta, 1994 e Neville, 1997].

2.3.3 Experiência Brasileira na Estabilização Pozolânica

Em 1976, foi construída pelo Departamento Nacional de Estradas de Rodagem (DNER), sob a responsabilidade do Instituto de Pesquisas Rodoviárias (IPR), a primeira pista experimental desenvolvida, exclusivamente, com materiais cerâmicos com características pozolânicas. O local escolhido foi Nova Brasília, no Município de Imbituba, em Santa Catarina. Foi construída uma pista contendo 12 secções, na qual as espessuras do pavimento variaram em função dos tipos de misturas pozolânicas

estudadas. Determinadas secções foram monitoradas, na vertical e a diferentes profundidades da estrutura do pavimento, com células de pressão para medir as tensões verticais produzidas pelas cargas dos veículos, com sensores eletromagnéticos para avaliar as deformações das camadas e com termopares para medir a temperatura a diferentes níveis de profundidade e do revestimento betuminoso. Igualmente, foram instalados medidores de recalque na sub-base e subleito em todas as secções do trecho retilíneo. Os trabalhos laboratoriais referentes às misturas pozolânicas estão detalhados em “Estabilização de Areia de Duna com Cal e Cinza Volante” [Nardi, 1977].

Em 1978 foi apresentado ao Núcleo de Desenvolvimento Tecnológico de Transportes da Universidade Federal de Santa Catarina (NDTT-UFSC) o Projeto 03 para o desenvolvimento do segundo trecho experimental, intitulado “Projeto e Construção de 1 km de Pista Experimental com Solo-Cal-Cinza Volante em Nova Brasília - SC (1ª Etapa)” [Nardi, 1978a], tendo sido aprovado. Também foi apresentada na XIV Reunião Anual de Pavimentação, a primeira tentativa de método de ensaio dirigido exclusivamente para este tipo de mistura [Nardi, 1978b].

Com relação ao dimensionamento de pavimentos pozolânicos, em 1984, foi apresentada uma tentativa inicial, dada pelo “Método de Projeto de Pavimento Semi-Rígido: aplicação para o caso de base pozolânica” [Pinto, 1984].

Em 1985, foi apresentado ao Instituto de Pesquisas Rodoviárias o Relatório Final sobre o “Projeto de Acréscimo de 1 km de pista Experimental com Solo-Cinza Volante-Cal Hidratada em Nova Brasília” [Nardi, 1985a]. Devido aos resultados positivos obtidos, também foi proposto para o DER/SC, um projeto de pavimentação entre as localidades de Barra da Lagoa a Ingleses (Rodovia SC-406), localizadas na Ilha de Santa Catarina, numa extensão de 18,5 km. Foram apresentadas duas alternativas: a primeira utilizando-se o solo local, valendo-se da estabilização pozolânica e a segunda com brita graduada. Na análise de custos, a primeira alternativa mostrou-se mais econômica, possibilitando, por exemplo, a execução da terraplanagem de toda a rodovia e parte da drenagem praticamente sem ônus para o órgão investidor. Tal economia atingia níveis em torno de 14,43% do custo total da segunda solução [Nardi, 1985b]. A proposta vencedora foi a mais onerosa aos cofres públicos, tendo sido alegada como restrição a cautela, por ser experiência construtiva inédita no país.

Em 1987, foi publicado um documento informativo sobre uma linha de pesquisa relativa ao uso de cinza volante e cal hidratada na estabilização de solos arenosos para a construção de sub-bases e bases de pavimentos [Nardi, 1987a]. Também foi apresentada uma proposta analítica para controle e previsão do comportamento estrutural na execução de pavimentos semi-rígidos [Nardi, 1987b], aplicada também a esse tipo de estabilização. Igualmente, foi concluída a segunda pista experimental utilizando-se do prolongamento da primeira e em by-pass à BR-101 [Nardi, 1987a]. O Departamento Nacional de Estradas de Rodagem edita, em primeira mão, os métodos de ensaios DNER-ME 180/87 para a “Determinação da Resistência à Compressão Simples” [Brasil, 1987b] e DNER- ME 181/87 para a “Determinação da Resistência à Tração por Compressão Diametral” [Brasil, 1987c], exclusivamente direcionados para solos estabilizados quimicamente com cinza volante e cal hidratada.

As tentativas de execução de pavimentos pozolânicos têm sido uma luta renhida e constante no Estado de Santa Catarina, para demonstrar a confiabilidade desse tipo de pavimentação. Conclui-se que, com relação à utilização de materiais cerâmicos com propriedades cimentantes (reação entre a cal hidratada e cinza volante), no que se refere às normas rodoviárias direcionadas às metodologias de ensaios e dimensionamento dessas estruturas, na área de estabilização química de solos, o conhecimento científico no Brasil deixa a desejar. Do mesmo modo, não se dispõe de metodologia eficiente capaz de otimizar os componentes participantes nas misturas pozolânicas.

2.3.4 Metodologia Tradicional de Formulação de Misturas Pozolânicas

A estabilização de solos é caracterizada pela utilização de qualquer processo, de natureza física e/ou química, que imprima aos solos melhores características mecânicas, ou melhoria de outras propriedades desejadas. Corresponde ao tratamento aplicado a um solo a fim de torná-lo apto a suportar adequadamente, sem alterações indesejáveis, cargas estáticas e/ou móveis e as variações climáticas [Brasil, 1983].

No que se refere à pavimentação, a estabilização é utilizada onde solos são tratados com ou sem outros produtos, de modo que a estrutura do pavimento, ou o próprio subleito, sejam capazes de suportar as cargas impostas pelo tráfego que sobre o pavimento transita.

A estabilização dos solos é uma ciência que envolve a manipulação de misturas de materiais que, geralmente fora das especificações rodoviárias, proporcionem, após estudos laboratoriais, um novo produto. A aprovação do produto impõe que seja capaz de suportar os esforços mecânicos das cargas que transitam sobre o pavimento, incluindo as intempéries que atuam negativamente sobre o mesmo. Isto deverá ocorrer, pelo menos, no tempo de projeto para o qual o pavimento é destinado. Considere-se ainda que o produto final, além de satisfazer todas as condições técnicas, deverá ser economicamente viável e competitivo em relação aos tradicionalmente utilizados. O sucesso da ciência da estabilização de solos depende, de modo intensivo, de ensaios laboratoriais, nos quais são determinadas as propriedades do novo produto final.

Simplificando, pode-se dividir a estabilização dos solos em dois grupos: a estabilização mecânica e a estabilização por adição. Na estabilização mecânica, a granulometria do solo é conservada ou corrigida pela mistura com um ou mais outros solos, antes da compactação, procurando-se assim aumentar a coesão e/ou o ângulo de atrito. A estabilização por adição é feita mediante a mistura com outro solo, material ou substância química.

Podem ser citados vários tipos de estabilização de solos, como: granulométrica, química, com materiais betuminosos e outros.

No caso da estabilização química podem-se citar como substâncias estabilizantes: cal hidratada, cimento, cloreto de sódio, sulfato de lignina, cloreto de cálcio, ácido fosfórico e misturas constituídas por cal hidratada e cinza volante.

Em projetos de misturas, quando se utilizam os procedimentos da estabilização de solos, geralmente, são fixadas as proporções entre os componentes a serem estudados, menos um, que variará ao longo do processo, servindo como referência de sua ação sobre os outros no produto final. Esse procedimento poderá ser utilizado para cada componente em particular. Os resultados da análise, tradicionalmente, são representados em duas dimensões e sob a forma gráfica cartesiana. Isto ocorre mundialmente na área da estabilização de solos, quando se refere ao aproveitamento de um solo, de mais solos locais ou mesmo no desenvolvimento de novos materiais a serem utilizados na área rodoviária.

A partir do momento em que as misturas são formadas com um número acima de dois componentes, a representação analítica dada em função de duas dimensões começa a

apresentar deficiências, que aumentam substancialmente em razão do crescimento do número de componentes na mistura.

Como exemplo, pode ser citada a construção da pista experimental paralela à BR-101, na cidade de Nova Brasília, em Santa Catarina [Nardi, 1977]. Disponha-se de um solo tipo A-3 (segundo a Classificação Highway Research Board), inerte e não reativo, que não se enquadrava nas especificações rodoviárias para ser utilizado como base e sub-base de pavimentos, mas se constituía da única jazida existente nas proximidades. Pesquisou-se sua utilização através da estabilização química de solos, usando-se dois materiais disponíveis: cal hidratada e cinza volante. Portanto, foram inicialmente três os componentes a utilizar: solo, cal e cinza.

A tecnologia rodoviária na construção de pavimentos, exceto de concreto de cimento Portland, tem como base a teoria da compactação, na qual é necessária a determinação laboratorial da curva de compactação. Desse ensaio são obtidos dados importantes para a execução das camadas do pavimento. Para que isto ocorra é necessário um quarto componente, a água, para o processo de hidratação dos componentes cerâmicos reagentes. Sob diferentes condições de umidade, determina-se a curva de compactação e conseqüentemente o teor de umidade ótima e a massa específica aparente máxima da mistura.

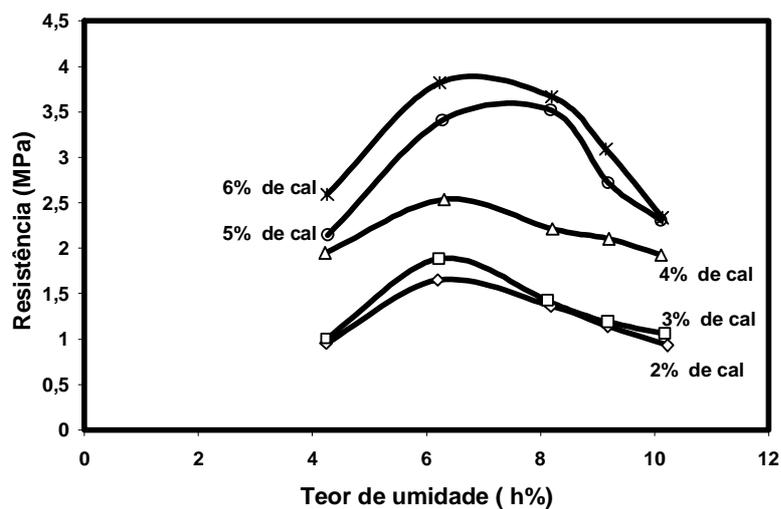
Cada um dos 4 componentes da mistura pode variar num intervalo de 0% a 100%. A tarefa do projetista é determinar as proporções a serem testadas e a sua ordem de adição, além de otimizar a composição da mistura para obtenção da resistência máxima ou da mistura mais econômica.

Devida à pequena capacidade de expressão da representação cartesiana em função do número de componentes, foi necessária a limitação dos intervalos, atribuindo-se os valores das percentagens dos componentes por tentativas. Fixou-se o teor de cinza em 13%. Então, foram adotadas e testadas as proporções entre a cal hidratada e o solo, obtendo-se em laboratório os diversos valores correspondentes à propriedade mecânica desejada. Sendo a cal hidratada o produto mais oneroso, o estudo foi abordado através da influência da mesma na mistura pozolânica. Considerou-se uma proporção tomada como referência básica e constituída por 13% de cinza volante, 4% de cal hidratada e 83% de solo granular tipo A-3, denominada por mistura 3. Apresentam-se na Tabela 2.1 as cinco misturas utilizadas. Observe-se que nesse tipo de mistura o solo tipo A-3 é inerte, não reativo e considerado como o agregado.

Tabela 2.1 Misturas estudadas para construção de pista experimental.

Componentes	Mistura 1 (%)	Mistura 2 (%)	Mistura 3 (%)	Mistura 4 (%)	Mistura 5 (%)
Cal hidratada	2	3	4	5	6
Cinza volante	13	13	13	13	13
Solo A-3	85	84	83	82	81

A metodologia tradicional é tipicamente empírica e desenvolvida ponto a ponto pelo processo de tentativas seqüenciais. Procura-se, então, determinar a potencialidade das misturas, Figura 2.2, em curvas de resistência à compressão simples (R) em função dos teores de umidade (h%). A representação cartesiana tem como finalidade verificar onde ocorrem os máximos em função do aumento gradativo das percentagens de água nas misturas. Observa-se que a partir de um determinado teor de umidade a incorporação de água na mistura é prejudicial ao ganho de resistência.

**Figura 2.2** Resistência à compressão em função do teor de umidade, para diferentes teores de cal hidratada.

A família de curvas que representa a resistência à compressão simples é muito limitada, pois deixa a desejar quando se pretende uma visão global da potencialidade de todas as outras infindáveis misturas possíveis e não estudadas, igualmente pertencentes aos intervalos em que as misturas iniciais foram testadas. Seus valores são pontuais e nada podem informar com relação à variação da cinza volante, que corresponde ao outro componente participante da mistura. Também nessa metodologia não se dispõem de correlações triaxiais que englobem, simultaneamente, os efeitos dos três componentes que formam a pasta cimentante, ou sejam, as relações existentes entre a cal hidratada, cinza volante e água.

Da Figura 2.2 ainda pode-se obter outro gráfico, Figura 2.3, que representa a resistência máxima (R_{max}) de cada mistura em função do teor de cal hidratada correspondente. Constata-se que existem misturas capazes de desenvolver maior resistência em função do aumento da cal hidratada, embora tal representação continue oferecendo limitações.

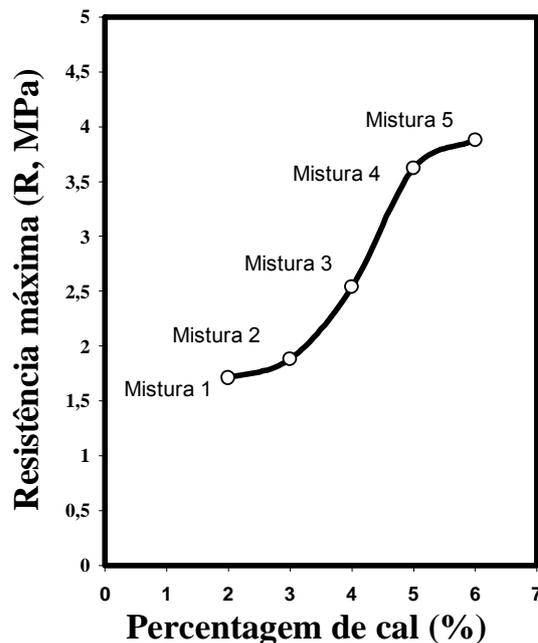


Figura 2.3 Resistências máximas em função das percentagens de cal hidratada nas 5 misturas.

Deve-se ter em mente que nada se pode afirmar com relação a um valor máximo absoluto obtido da Figura 2.3. O procedimento teria que ser repetido para percentagens de cinza volante diferentes de 13%. O ideal seria a existência de metodologia que otimizasse as proporções dos componentes, maximizando o valor da propriedade

mecânica desejada, sendo esse um dos objetivos específicos perseguido nesse trabalho.

Conclui-se que a metodologia tradicional, embora seja normalmente utilizada em projeto de estabilização de solos, não satisfaz as atuais necessidades tecnológicas, porque não permite um detalhamento mais apurado da potencialidade da mistura.

2.3.5 Metodologia Alternativa por Delineamento de Misturas

Neste trabalho, apresenta-se a teoria de delineamento de misturas e superfície de resposta como metodologia alternativa para formulação de pastas pozolânicas cimentantes. A utilização do planejamento experimental em misturas vêm despertando interesse na produção de novos materiais e no melhoramento dos já existentes. Esta metodologia tem aplicações na formulação de polímeros [Yang, 1997], tintas e camadas de cobertura [Anderson, 1996; Cornell, 1990a], surfactantes e produtos farmacêuticos [Martimestres, 1997; Campisi, 1998], vidros [Chick, 1984; Piepel, 1997], fritas cerâmicas [Schabbach, 1999], entre outros.

Para melhor firmar as noções básicas desta técnica, diga-se que em função da mistura de três componentes, pretende-se obter, combinando suas proporções, um novo material e conhecer a variação do valor de uma determinada propriedade mecânica, como por exemplo, a resistência à tração. Todas as vezes que forem alteradas as proporções iniciais dessa mistura, novos valores para a resistência à tração do produto final serão obtidos, resultantes das alterações das misturas dos componentes. Aqui chama-se de *resposta* a resistência à tração que, representada sob forma de equação, corresponderá à variável dependente. As diversas proporções dos componentes, que são as variáveis que influenciam nos valores da resposta são os *fatores*, que corresponderão às variáveis independentes. A função que representa matematicamente a resposta (y) e os fatores (x_1 , x_2 e x_3) poderá ser representada por uma equação do tipo $y = f(x_1, x_2, x_3)$. A função que descreve toda essa influência é chamada de *superfície de resposta*. Além disso, pode-se também querer otimizar o sistema, como por exemplo: determinar quais serão as proporções dos fatores (componentes) que proporcionarão o máximo valor para a resposta (neste caso, a resistência à tração).

Esta metodologia alternativa é eficiente porque faz variar todos os componentes ao mesmo tempo. A interação entre os componentes é um fenômeno que ocorre

freqüentemente. Dificilmente ocorrem situações em que os mesmos atuem independentemente.

Essa técnica foi introduzida por G. E. P. Box na década de 1950, sendo que a partir desta data tem sido utilizada nos mais diversos processos industriais. Há excelentes subsídios em Box [1978], Piepel [1983], Crosier [1984], Cornell [1990b], Juran [1993], Barros Neto [1995], Myers [1995], Statistica [1995]; Khuri [1996], Montgomery [1996] e Deming [1999].

Barros Neto [1995] exemplifica que: “ao estudar a influência da temperatura e da concentração no rendimento de uma reação, se os valores dessas variáveis forem dobrados naturalmente espera-se que o rendimento seja afetado e que as propriedades do produto final, como, por exemplo, viscosidade e densidade ótica, também sejam alteradas. Com as misturas a situação é diferente. Se dobram-se, por exemplo, as quantidades dos ingredientes de uma mistura de bolo, tendo o cuidado de não variar as outras condições, espera-se obter apenas um bolo duas vezes maior, porém com o mesmo sabor, a mesma textura e a mesma cor. Em outras palavras, as propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus ingredientes e não pela sua quantidade total”.

Em uma mistura a soma das proporções de todos os componentes sempre deverá ser igual a 100%, pois as proporções dos mesmos não são independentes. Logo, no delineamento de misturas a região estudada e disponível para a experimentação sempre será reduzida, levando em consideração que a adição total dos componentes completarão os 100% da mistura.

Este trabalho refere-se exclusivamente ao planejamento e otimização de misturas. A metodologia tem como base a realização de um número mínimo de combinações dos fatores (componentes) para os ensaios laboratoriais, obtendo-se o máximo de informação possível. Evita-se dessa forma um longo período de tempo em ensaios laboratoriais e um custo excessivo na manutenção da pesquisa.

O planejamento de misturas tem como finalidades a seleção das variáveis que afetam significativamente a resposta, a análise da variação individual de cada componente na região de validade do estudo e a determinação da composição que otimiza a resposta na propriedade de interesse estudada.

Para tanto, obtém-se um modelo matemático de regressão, obtido através do método dos mínimos quadrados. Procura-se construir uma superfície de resposta a partir dos valores obtidos em laboratório. O princípio fundamental da metodologia é uma seqüência de modelagens e deslocamentos. Estas seqüências deverão ser repetidas até se atingir o objetivo, que corresponde ao valor otimizado da região investigada da superfície de resposta, seja ela um máximo, mínimo ou um ponto de sela. A modelagem é efetuada ajustando-se equações aos resultados laboratoriais provindos do planejamento inicial. O deslocamento será ao longo direção na qual a resposta varia de forma mais pronunciada. Assim, pode-se obter um modelo de ajuste, para um número definido de componentes, a partir de valores experimentais medidos nas combinações entre os mesmos.

Em seguida é necessária a avaliação do modelo, que neste trabalho é efetuada, analiticamente, através da análise da variância (ANOVA), na determinação da significância estatística e da falta de ajuste do modelo, e, graficamente, pelos resíduos em função dos valores preditos. Para este trabalho o modelo ajustado será aceito quando satisfizer aos três itens anteriores, simultaneamente.

Esta metodologia permite a composição entre q componentes, sendo que quanto maior for q mais complexa será a solução. Os modelos de regressão mais utilizados são os polinomiais, principalmente os tipos linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo [Cornell, 1990a, b].

O modelo de mistura pode ser expresso em componentes originais ou pseudocomponentes. Os pseudocomponentes são utilizados quando um ou mais componentes originais sofrem restrições, em seus limites inferiores e/ou superiores. Restrições nos componentes provocam diminuição na região de experimentação, fato que reduz o número de ensaios e aumenta a precisão do modelo, diminuindo o tempo e o custo da pesquisa.

Assim, há necessidade da verificação das possibilidades da utilização desses novos conceitos, inicialmente, na formulação de pastas pozolânicas. Isso ocorrendo, a metodologia prestar-se-á à estabilização química no uso de materiais pozolânicos cimentantes, podendo vir a substituir o uso da metodologia tradicional.

2.4 Delineamento de Misturas

Neste capítulo, serão apresentados tópicos referentes ao planejamento e análise estatística de experimentos, com ênfase no delineamento de misturas.

2.4.1 Determinação da Consistência dos Limites dos Componentes

Seja o conjunto de intervalos para uma mistura de componentes expresso pelas seguintes equações:

$$0 \leq L_i \leq x_i \leq U_i \leq 1$$

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (2.1)$$

$$i = 1, 2, \dots, q; \text{ e}$$

q = número de componentes.

São consistentes os limites das Equações 2.1 quando a região formada pelas possíveis combinações dos $x_i = 1, 2, \dots, q$, para todas as proporções dos componentes (não necessariamente todas simultaneamente), atendam aos limites inferiores (L_i) e aos limites superiores (U_i) dos intervalos de variação dos componentes. A verificação da consistência desses limites foi estudada por Piepel [1983].

Para as Equações 2.1, a consistência dos limites dos componentes pode ser determinada através das fórmulas enumeradas a seguir:

$$R_i = U_i - L_i$$

$$R'_i = \frac{R_i}{1 - \sum_{i=1}^q L_i} \quad (2.2)$$

$$i = 1, 2, \dots, q$$

Se para qualquer i , $R'_i > 1$, ou seja :

$$R_i > 1 - \sum_{i=1}^q L_i$$

ou (2.3)

$$U_i + \sum_{j \neq i}^q L_j > 1$$

então, o limite superior U_i será inaceitável.

Caso ocorra que:

$$\sum_{j \neq i}^q R'_j < 1$$

ou (2.4)

$$L_i + \sum_{j \neq i}^q U_j < 1$$

o limite inferior L_i será inaceitável.

Quando houver limite inferior ou limite superior inaceitável, L_i e U_i assumirão novos valores, devendo ser corrigidos através das Equações 2.5.

$$L_i^* = \sum_{j \neq i}^q U_j - 1$$

ou (2.5)

$$U_i^* = 1 - \sum_{j \neq i}^q L_j$$

Outra forma de verificar a consistência dos intervalos é através do tamanho linear do U-simplex (R_U) e do tamanho linear do L-simplex (R_L), definidos por:

$$R_U = \sum_{i=1}^q U_i - 1$$

ou (2.6)

$$R_L = 1 - \sum_{i=1}^q L_i$$

Segundo Crosier [1984], tem-se que:

Se para qualquer i , $R_i > R_U$, então L_i é inaceitável

ou (2.7)

Se para qualquer i , $R_i > R_L$, então U_i é inaceitável.

Quando houver limite inferior ou limite superior inaceitável, L_i e U_i assumirão novos valores, devendo ser corrigidos através das Equações 2.8:

$$L_i^* = U_i - R_U$$

ou (2.8)

$$U_i^* = L_i + R_L$$

Exemplos numéricos são encontrados em Schabbach [1999].

2.4.2 Pseudocomponentes

Para o caso geral, no qual os limites inferiores e superiores de todas as proporções dos componentes são restritas, requer-se a presença de todos os componentes em quaisquer proporções das misturas. O planejamento experimental para o ajuste do modelo torna-se mais simplificado quando desenvolvido sob a forma de pseudocomponentes, que são combinações das proporções dos componentes originais.

Segundo Cornell [1990a] e Khuri [1996], os L-pseudocomponentes (x_i') são definidos em função dos componentes originais (x_i) e seus limites inferiores (L_i).

A condição de contorno para o limite inferior e a relação entre os pseudocomponentes e componentes originais estão nas Equações 2.9:

$$0 \leq L_i \leq x_i, \quad i = 1, 2, \dots, q$$

$$x_i' = \frac{x_i - L_i}{1 - L} \quad (2.9)$$

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

Os U-pseudocomponentes (u_i') são definidos em função dos componentes originais (x_i) e seus limites superiores (U_i).

A condição de contorno para o limite superior e a relação entre os pseudocomponentes e componentes originais estão nas Equações 2.10:

$$u_i \leq U_i \leq 1, \quad i = 1, 2, \dots, q$$

$$u_i' = \frac{U_i - x_i}{U - 1} \quad (2.10)$$

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

2.4.3 Determinação do Subespaço Delineado pelas Restrições

Segundo Khuri [1996], quando os limites inferiores e superiores dos componentes possuem restrições, o subespaço resultante não será mais um simplex. A forma originada pela nova região delineada será uma poligonal irregular fechada. Para o caso de três componentes, sendo seus limites consistentes, seu contorno pode ser representado através de seus 6 vértices em função de coordenadas triangulares, obtidas por fórmulas expressas através dos componentes originais, dadas pelas Equações 2.11:

$$(x_1, x_2, x_3) = [U_1, L_2, 1 - (U_1 + L_2)]$$

$$(x_1, x_2, x_3) = [U_1, 1 - (U_1 + L_3), L_3]$$

$$(x_1, x_2, x_3) = [1 - (U_2 + L_3), U_2, L_3]$$

$$(x_1, x_2, x_3) = [L_1, U_2, 1 - (U_2 + L_1)] \quad (2.11)$$

$$(x_1, x_2, x_3) = [L_1, 1 - (U_3 + L_1), U_3]$$

$$(x_1, x_2, x_3) = [1 - (U_3 + L_2), L_2, U_3]$$

A determinação das coordenadas de um ponto médio de um segmento de reta qualquer é dada pela média aritmética das coordenadas dos pontos extremos correspondentes.

As coordenadas triangulares (x_1, x_2, x_3) também podem ser expressas pelos pseudocomponentes (x'_1, x'_2, x'_3) , através das Equações 2.9 ou 2.10, conforme o caso requeira.

2.5 Método dos Mínimos Quadrados

O método dos mínimos quadrados pode ser usado para ajustar modelos matemáticos a um conjunto de observações, de tal forma que a soma dos quadrados dos resíduos seja mínima. Uma representação teórica usual de forma matemática, ajustada aos resultados de experimentos com misturas contendo m componentes, é expressa pela Equação 2.12 [Myers, 1995; Montgomery, 1996]:

$$E(y) = \sum_{i=1}^m \beta_i x_i + \sum_{i < j} \sum_{j=1}^m \beta_{ij} x_i x_j \quad (2.12)$$

onde

$E(y)$: Valor esperado da equação ajustada;

β_i, β_{ij} para $i, j = 1, 2, 3, \dots, m$ com $i < j$: coeficientes da equação ajustada; e

x_i, x_{ij} para $i, j = 1, 2, 3, \dots, m$ com $i < j$: proporções relativas a cada componente da equação ajustada.

A Equação 2.12, com a restrição 2.1, é o chamado modelo quadrático, bastante usual na metodologia de superfície de resposta. Porém, outros modelos matemáticos poderiam ser considerados.

A Equação matricial 2.13 dá a solução geral para o ajuste de um modelo obtido pelo método dos mínimos quadrados, obtendo-se desta forma estimativas para os coeficientes da Equação 2.12 [Myers, 1995].

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^t \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^t \mathbf{y} \quad (2.13)$$

sendo

\mathbf{b} : vetor de estimativas dos coeficientes b_i, b_{ij} na Equação 2.12;

\mathbf{X} : matriz dos valores das proporções dos componentes utilizadas em laboratório;

X^t : matriz transposta de X ;

$(X^t X)^{-1}$: matriz inversa do produto $X^t X$; e

y : vetor dos valores observados nos ensaios de laboratório.

Neste trabalho, aborda-se exclusivamente o modelo quadrático desenvolvido para 3 componentes ($m = 3$). Nesse caso, obtém-se o valor predito (\hat{y}) pela Equação 2.14.

$$\hat{y} = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 \quad (2.14)$$

sendo:

\hat{y} : Valor predito pela equação ajustada;

b_i, b_{ij} para $i, j = 1, 2, 3$, com $i \neq j$: coeficientes da equação ajustada; e

x_i, x_{ij} para $i, j = 1, 2, 3$, com $i \neq j$: variáveis independentes correspondendo às proporções relativas de cada componente da equação ajustada.

2.5.1 Análise dos Resíduos

Um modelo de regressão é utilizado como representativo em um estudo, quando as hipóteses atribuídas na sua construção são válidas. Caso alguma hipótese não se confirme, o modelo é considerado inadequado com relação a sua utilização. Ocorrendo isso, deverá ser utilizado um modelo mais adequado ou procurada outra forma de análise do problema.

Definem-se os resíduos (e_i) como as diferenças entre os valores observados em laboratório (y_i) e os valores preditos (\hat{y}_i) pelo modelo de regressão, segundo mostrado na Equação 2.15:

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad (2.15)$$

$i = 1, 2, 3, \dots, n$

A análise da adequação de um modelo pode ser desenvolvida através do gráfico dos resíduos em função valores preditos. A verificação da forma de distribuição dos pontos, segundo padrões determinados, vai permitir a visualização da adequação do modelo em questão.

O padrão apresentado na Figura 2.4, onde os resíduos estão sempre centrados no valor igual a zero (prova-se que $\sum_i e_i = 0$) e distribuídos segundo uma faixa horizontal, corresponde a uma característica favorável e satisfatória para a adequação do modelo.

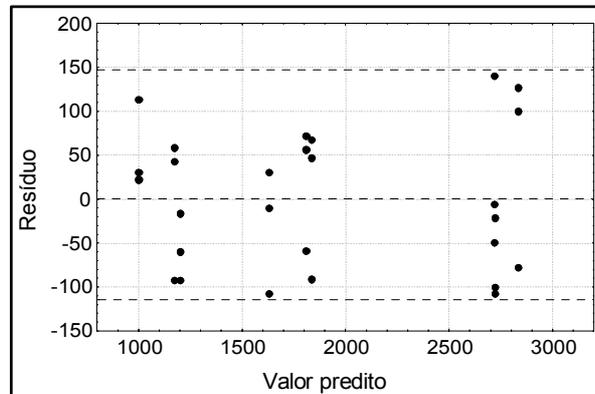


Figura 2.4 Padrão aceitável de gráfico de resíduo em função do valor predito.

O padrão da Figura 2.5 é característica de inadequação do modelo, indicando a não linearidade. Apresenta concentração de valores dos erros, alternadamente, ora na região positiva e ora na região negativa.

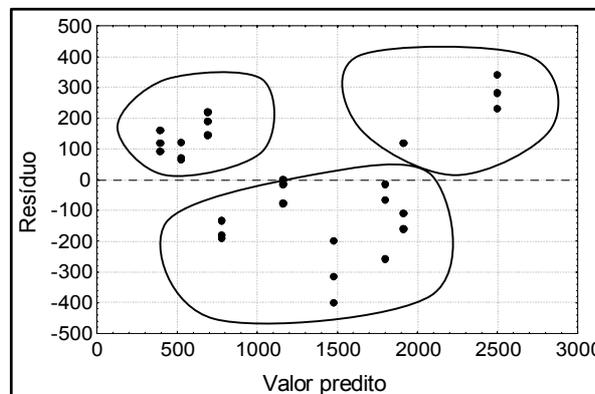


Figura 2.5 Padrão não aceitável de gráfico de resíduo em função do valor predito.

Este padrão impõe a necessidade da inclusão de novas variáveis no modelo, como exemplo, os termos quadráticos em x , como também pode exigir adoção de transformadas na variável dependente y .

2.5.2 Coeficiente de Ajuste do Modelo

A verificação do ajuste do modelo quadrático pode ser efetuada através da análise da variância (ANOVA). Observe-se que a equação do modelo ajustado foi obtida através do método dos mínimos quadrados, sendo y_i os valores observados da variável

dependente nos ensaios laboratoriais, \bar{y} a média dos valores observados e x_{i1} , x_{i2} , x_{i3} as proporções de cada componente para cada mistura efetuada individualmente, sendo \hat{y}_i os valores preditos pela equação ajustada aos dados.

A soma quadrática em torno da média (SQ_T) será igual a soma das parcelas relativas a soma quadrática da regressão (SQ_R) com a soma quadrática dos resíduos (SQ_f).

A soma quadrática da regressão (SQ_R) e a soma quadrática total (SQ_T), tendo como fonte de variação o ajuste do modelo, são dadas pelas Equações 2.16 e 2.17:

$$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (2.16)$$

$$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \bar{y})^2 \quad (2.17)$$

O ajuste do modelo pode ser mensurado pelo coeficiente de ajuste (r^2), sendo seu valor máximo igual a 1, o que ocorre quando todos os resíduos forem nulos. O coeficiente de ajuste é dado pela Equação 2.18:

$$r^2 = SQ_R / SQ_T \quad (2.18)$$

2.5.3 Significância Estatística do Modelo

Para a avaliação da adequação do modelo de regressão, podem ser utilizados testes de hipóteses sobre os parâmetros do modelo. Empregando o teste de significância estatística da regressão, considerando três componentes, as hipóteses são:

$$H_0 : \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0$$

$$H_1 : \beta_i, \beta_{ij} \neq 0 \text{ para pelo menos um } i \text{ ou } ij, \text{ sendo } i > j$$

A rejeição de H_0 tem o significado que pelo menos uma das variáveis da equação ajustada (x_1 , x_2 , x_3 , x_{12} , x_{13} ou x_{23}) contribui de modo significativo para o modelo. A estatística do teste é dada por:

$$F_0 = \frac{QM_R}{QM_r} \quad (2.19)$$

onde

$$QM_R = \frac{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{p-1}$$

$$QM_r = \frac{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-p}$$

sendo:

QM_R : quadrado médio da regressão;

QM_r : quadrado médio dos resíduos;

p : número de parâmetros do modelo;

n : número total de observações ($n = \sum n_i$); e

$p-1$, $n-p$: são os números de graus de liberdade de QM_R e QM_r , respectivamente.

Supondo que os resultados laboratoriais constituem-se de amostras independentes com distribuições normais de mesma variância, a estatística F_0 tem distribuição F , com $(p-1, n-p)$ graus de liberdade, sob a hipótese H_0 .

Para um teste, com um nível de significância α , a região de rejeição de H_0 é da forma:

$$F_0 > F_{\alpha, (p-1, n-p)} \quad (2.20)$$

2.5.4 Falta de Ajuste do Modelo

O teste da falta de ajuste pode ser usado para verificar a qualidade do ajuste do modelo. O teste é desenvolvido da seguinte forma:

H_0 : a equação se ajusta aos dados; e

H_1 : a equação não se ajusta aos dados.

A estatística desse teste é dada por:

$$F_{faj} = \frac{QM_{faj}}{QM_{ep}} \quad (2.21)$$

onde

$$QM_{faj} = \frac{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2}{m - p}$$

$$QM_{ep} = \frac{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{n - m}$$

sendo:

QM_{faj} : quadrado médio da falta de ajuste;

QM_{ep} : quadrado médio do erro puro;

m : números de níveis (valores) distintos para x ;

p : número de parâmetros do modelo; e

n : número total de observações.

Considerando as mesmas suposições vista no teste anterior, F_{faj} tem distribuição F, com $(m - p, n - m)$ graus de liberdade, nas condições da hipótese H_0 .

Em um teste, utilizando-se um nível de significância α , a região de rejeição de H_0 é da forma:

$$F_{aj} > F_{\alpha, (m-p, n-m)} \quad (2.22)$$

2.5.5 Cálculo do Ponto Estacionário

A interpretação do modelo ajustado pode ser feita através do cálculo do ponto estacionário, que representa um ponto de resposta máxima, mínima ou um ponto de sela. Esses procedimentos têm como finalidade a verificação da otimização das

misturas. Seja uma equação de segunda ordem ajustada aos dados experimentais, a sua representação em forma matricial é dada segundo a Equação 2.23:

$$\hat{y} = b_0 + \mathbf{x}'\mathbf{b} + \mathbf{x}'\mathbf{B}\mathbf{x} \quad (2.23)$$

onde: b_0 corresponde ao termo independente; e

$$\mathbf{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{b} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12}/2 & b_{13}/2 \\ b_{12}/2 & b_{22} & b_{23}/2 \\ b_{13}/2 & b_{23}/2 & b_{33} \end{bmatrix}$$

O ponto estacionário \mathbf{x}_0 corresponde à solução da Equação 2.24:

$$\frac{\partial \hat{y}}{\partial \mathbf{x}} = \mathbf{b} + 2\mathbf{B}\mathbf{x} = 0 \quad (2.24)$$

A solução do sistema é dada por:

$$\mathbf{X}_0 = 0,5\mathbf{B}^{-1}\mathbf{b} \quad (2.25)$$

2.5.6 Cálculo dos Autovalores

O ponto estacionário poderá representar um ponto de resposta máxima, mínimo ou um ponto de sela. Se todos os autovalores (λ) da matriz \mathbf{B} forem negativos, representa um ponto de resposta máxima; se todos positivos, um ponto de resposta mínima; e se com sinais alternados, um ponto de sela. Para um modelo de segunda ordem ajustado aos dados laboratoriais, os autovalores sob a forma matricial estão expressos segundo o da Equação 2.26:

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} b_{11} - \lambda & b_{12}/2 \\ b_{12}/2 & b_{22} - \lambda \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

Da resolução da Equação 2.26 obtém-se os valores para os autovalores λ_1 e λ_2 nas Equações 2.27 e 2.28:

$$\lambda_1 = \frac{b_{11} + b_{22} + \sqrt{b_{11}^2 + b_{22}^2 - 2b_{11}b_{22} + b_{12}b_{21}}}{2} \quad (2.27)$$

e

$$\lambda_2 = \frac{b_{11} + b_{22} - \sqrt{b_{11}^2 + b_{22}^2 - 2b_{11}b_{22} + b_{12}b_{21}}}{2} \quad (2.28)$$

A resposta predita no ponto estacionário é dada pela solução da Equação 2.29:

$$\hat{y} = b_0 + 0,5x'_0 \mathbf{b} \quad (2.29)$$

\mathbf{x}'_0 : ponto estacionário.

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo, são descritas as matérias-primas utilizadas para a formulação dos materiais pozolânicos, bem como os procedimentos experimentais de preparação dos corpos-de-prova e da medição da propriedade mecânica de interesse.

3.1 Materiais

Nas composições das misturas pozolânicas foram usados 3 componentes: cinza volante, cal hidratada e água, como descritos a seguir.

3.1.1 Cinza Volante

A cinza volante utilizada foi a produzida no complexo termoeletrico Jorge Lacerda, situado em de Capivari de Baixo no Estado de Santa Catarina.

A Tabela 3.1 apresenta o resultado da análise química por fluorescência de raios X, efetuada na cinza volante. Seus constituintes predominantes são SiO_2 e Al_2O_3 , sendo considerada de baixo teor de cálcio, portanto, não reativa (dado por teor abaixo de 10% de CaO).

Tabela 3.1 Composição química da cinza volante utilizada.

Compostos	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	MnO	TiO_2	MgO	P_2O_5	P.F.
%	59,04	25,77	7,09	1,92	0,41	2,93	0,06	1,30	0,55	0,07	0,87

Obs.: Perda ao fogo (PF).

Na Tabela 3.2 apresenta-se o resultado da análise granulométrica, tendo como referência o material retido nas peneiras números 200 e 325.

Tabela 3.2 Granulometria da cinza volante utilizada.

Peneira (número)	200 (75 μm)	325 (44 μm)
% de material retido	37,95	55,75

A Figura 3.1 mostra a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da cinza volante utilizada nos estudos laboratoriais. As estruturas típicas esferoidais

podem ser identificadas. Nota-se ainda uma aglomeração de partículas primárias menores, em torno de 1 μm , formando uma partícula secundária, em torno de 25 μm .

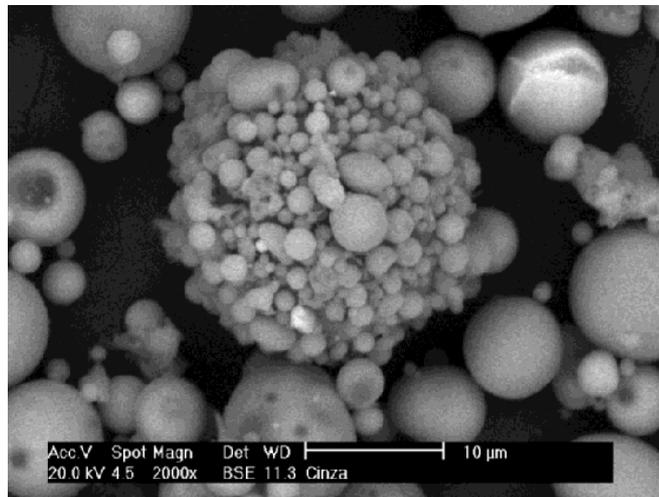


Figura 3.1 Micrografia da cinza volante utilizada.

3.1.2 Cal Hidratada

A cal hidratada utilizada foi a comercial marca Cem, tipo CH III, cuja composição química, medida por fluorescência de raios X, encontra-se na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Composição química da cal hidratada utilizada.

Compostos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	PF
%	7,58	0,14	<0,01	37,65	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	27,13	0,01	27,47

Na Tabela 3.4 apresenta-se o resultado da análise granulométrica da cal hidratada utilizada, tendo como referência o material retido nas peneiras de números 200 e 325.

Tabela 3.4 Granulometria da cal hidratada utilizada.

Peneira (número)	200 (75 μm)	325 (44 μm)
% de material retido	15,25	26,35

A Figura 3.2 mostra a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura, onde se visualizam partículas da cal hidratada utilizada nos estudos laboratoriais. Nota-se um aspecto superficial rugoso e irregular. Além da partícula central, com cerca de 100

μm , encontram-se várias partículas menores que $10 \mu\text{m}$, em concordância com a análise granulométrica.

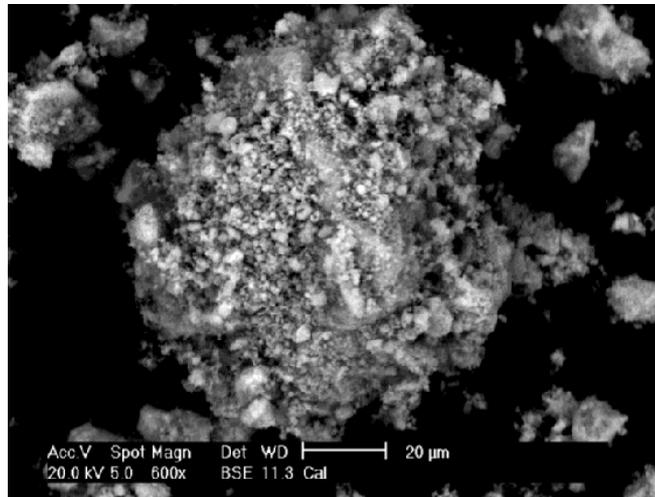


Figura 3.2 Micrografia da cal hidratada utilizada.

3.1.3 Água

Utilizou-se água da rede pública, fornecida pela Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN).

3.2 Métodos de Preparação de Corpos-de-prova

Os ensaios e análises laboratoriais foram realizados no Laboratório Central do Departamento de Estradas de Rodagem de Santa Catarina, no Laboratório de Mecânica dos Solos do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina, no Laboratório Interdisciplinar de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina e no Laboratório do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Santa Catarina.

3.2.1 Misturas dos Componentes

Inicialmente, a mistura foi trabalhada manualmente a seco até atingir homogeneização constante em sua coloração. Em seguida, mecanicamente, em misturadora marca Solo Test, modelo PU 20, durante 5 minutos à velocidade de 80 rpm (Figura 3.3), sendo, a seguir, adicionada a água para obtenção da percentagem calculada na composição final da mistura. O trabalho prosseguiu, então, por mais 5 minutos.



Figura 3.3 Misturador mecânico para homogeneização das misturas.

3.2.2 Moldagem

Para cada mistura foram produzidos 3 corpos-de-prova, com 5 cm de altura por 5 cm de diâmetro, confeccionados imediatamente após a mistura. A compactação foi executada manualmente por um compactador miniatura com soquete cilíndrico de aço (Figura 3.4), compactando-se o material em uma única camada e em cilindros apropriados [DER-SC – Laboratório Central].



Figura 3.4 Equipamento de compactação em miniatura.

Cada face do corpo-de-prova (base e topo) recebeu 6 golpes do soquete com sapata cilíndrica de 0,0497 m de diâmetro, peso de 4,54 kg e altura de queda de 0,305 m, sendo essa energia distribuída uniformemente em ambas as superfícies. O controle

individual da altura de cada corpo-de-prova foi efetuado por relógio comparador, marca Mitutoyo, graduado em 1/1000 mm, provido de conta-giros e a prova de choque (Figura 3.5). Na moldagem, a variação da altura de cada corpo-de-prova ficou restrita a $\pm 0,5$ mm.



Figura 3.5 Equipamento para controle individual da altura dos corpos-de-prova.

A retirada do corpo-de-prova do interior do molde foi efetuada por extração mecânica, como mostrado na Figura 3.6.



Figura 3.6 Detalhe da extração do corpo-de-prova do molde.

A energia de compactação utilizada foi de $169.253 \text{ kg}_f \cdot \text{m}/\text{m}^3$ (energia intermediária, Método DNER-ME 48-64), sendo o número de golpes calculado pela fórmula da energia de compactação por unidade de volume de material compactado.

$$E = N_g.N_c.P_s.H_q/V_c \quad (3.1)$$

onde:

E: Energia de compactação por unidade de volume;

N_g : número de golpes por camada;

N_c : número de camadas;

P_s : peso do soquete;

H_q : altura de queda do soquete; e

V_c : volume da amostra compactada.

Cada ponto representa a média de 3 corpos-de-prova confeccionados, para um teor de umidade variando de $\pm 0,3\%$ em relação à média.

3.2.3 Cura

Cada corpo-de-prova foi lacrado em três sacos plásticos (Figura 3.7), evitando assim um fator sem controle, oriundo da perda ou acréscimo de umidade e da carbonatação devido ao dióxido de carbono (CO_2) contido no ar. O tempo de cura adotada foi de 28 dias.



Figura 3.7 Sistema de proteção contra umidade e carbonatação.

O processo de cura ocorreu em estufa (marca Fanem, modelo 320-SE) com circulação de ar (Figura 3.8) e à temperatura de $40^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$ controlada automaticamente por adaptação de equipamento eletrônico (marca InControl).



Figura 3.8 Estufa com controle de temperatura utilizada na cura dos corpos-de-prova.

3.2.4 Imersão

Todos os corpos-de-prova foram imersos em água (Figura 3.9) por 24 horas, após o período de cura e antes do ensaio de tração por compressão diametral.



Figura 3.9 Forma de imersão pelo período de 24 horas.

3.2.5 Ensaio de Tração por Compressão Diametral

A determinação da resistência à tração, por compressão diametral, apresenta dificuldades especialmente quando:

- O material é heterogêneo, como exemplo em um solo coesivo natural. Nesse caso, ocorre ruptura progressiva; e
- O perímetro externo da parede do corpo-de-prova não é regular. Nesse caso, as tensões tendem a não ser uniformemente distribuídas.

A adoção da escolha desse ensaio tem como fundamento que as misturas, no estudo em questão, não se enquadram nestas condições. Por outro lado, a compressão diametral apresenta a vantagem de reduzir o volume do material a ser utilizado.

Todos os ensaios foram efetuados em triplicatas e tomadas as médias com tensões calculadas em kPa. O intervalo de variação admitido, em torno da média, foi de mais ou menos 10%. A prensa utilizada (Wykeam Farrance, capacidade 10 toneladas, modelo nº 10071) nos ensaios de tração foi operada a uma velocidade de ruptura constante de 1,5 mm/min, Figura 3.10.



Figura 3.10 Máquina de ensaios mecânicos.

O sistema de posicionamento e centralização dos corpos-de-prova (Figura 3.11) foi projetado e adaptado, especialmente, para a prensa utilizada.



Figura 3.11 Sistema de posicionamento e centralização de corpos-de-prova.

Para a tração por compressão diametral, a superfície de ruptura tem como característica ser plana e passar pelo eixo do corpo-de-prova, como mostrado na Figura 3.12.



Figura 3.12 Ruptura de corpo-de-prova à tração por compressão diametral.

A Figura 3.13 mostra comparativamente o sistema em miniatura projetado para este tipo de ensaio, juntamente com corpos-de-provas em dois estágios diferentes, antes e após a ruptura.



Figura 3.13 Parte do sistema projetado e de corpos-de-prova antes e depois da ruptura.

3.3 Planejamento Experimental

Aqui se expõem os procedimentos adotados para a aplicação da teoria de delineamento de misturas e superfície de resposta em pastas pozolânicas, após ocorrência das reações químicas entre os componentes participantes da mistura. Também procura-se verificar a possibilidade da determinação das percentagens dos componentes que maximizam a resistência à tração por compressão diametral, otimizando desta forma a mistura.

A seqüência da metodologia se descreve a seguir:

- Determinação da região de trabalhabilidade da mistura

Corresponde à realização de ensaios iniciais e expeditos, tendo como finalidade à verificação do comportamento físico das misturas e a delimitação das primeiras restrições em cada componente participante das mesmas. Esse procedimento permite a definição do intervalo de variação de cada componente, de acordo com as técnicas referentes às manipulações físicas das misturas em laboratório, desde o processo inicial de mistura até a elaboração final dos corpos-de-prova, destinados as mais diferentes mensurações propostas;

- Detecção de inconsistência dos limites das misturas

É a verificação da compatibilidade entre os resultados experimentais exeqüíveis em laboratório e as particularidades matemáticas da teoria. Consiste na coerência entre os valores dos intervalos dos componentes inicialmente obtidos em laboratório e as condições impostas pela teoria de delineamento de misturas;

- Transformação para limites consistentes

Verificada a inconsistência no sistema formado pelos intervalos de variações dos componentes, faz-se necessária a modificação desses valores. As correções não mais se farão em laboratório, dependendo agora somente das condições matemáticas referentes a teoria em questão. A partir deste momento, um ou mais intervalos passarão a sofrer novas restrições;

- Definição do número de pontos experimentais

Os intervalos de variações dos componentes originados da seqüência anterior definem o planejamento experimental inicial, que será dado por um polígono. Sua área corresponde a todas as combinações possíveis entre os componentes, satisfazendo simultaneamente as condições teóricas e laboratoriais. Os vértices do polígono são os pontos a serem testados em laboratório.

Levando em consideração a possibilidade das propriedades mecânicas das misturas não terem uma variação linear, podem ser introduzidos no planejamento os centróides dos lados e da área do polígono. Todos os pontos, aqui mencionados, correspondem às proporções das misturas a serem testadas em laboratório.

- Aplicação de restrições sucessivas sobre a superfície de resposta

Aos resultados laboratoriais aplica-se a teoria do método dos mínimos quadrados, obtendo-se os coeficientes para o modelo e, na seqüência, os valores preditos no modelo ajustado. Observe-se que neste trabalho a equação a ser testada refere-se exclusivamente ao modelo de segunda ordem. Quando a superfície modelada tem a forma de pico (máximo), nas proximidades do ótimo, usualmente esse modelo é empregado, porque sua interpretação se aproxima da realidade do processo, correspondendo ao comportamento físico esperado.

A aceitação do modelo é efetuada pela análise de variância, dada pela significância estatística do modelo e ausência de falta de ajuste. Neste trabalho, a aceitação é dada ao nível de significância de 5%. Faz-se também a verificação do ajuste mediante visualização gráfica, representando os resíduos em função dos valores preditos.

Caso o modelo quadrático não satisfaça às condições de significância estatística ou se detecte falta de ajuste, necessitando uma melhor adaptação, esse deverá ser recusado. Um novo planejamento experimental deverá ser desenvolvido.

No gráfico triangular da área no polígono inicial, visualizam-se as curvas de mesmos valores (superfície na forma de curvas de nível) e correspondentes a propriedade mecânica em estudo. Na região onde a figura prediz os valores mais elevados superpõe-se um novo polígono, por meio de um novo planejamento experimental dado pela imposição de outras restrições nos componentes. Utilizando-se dos mesmos procedimentos anteriores, obtém-se os valores de laboratório e o novo modelo ajustado. Constatada a significância estatística e não detectada a falta de ajuste, ao nível desejado, o modelo será aceito para representar matematicamente os valores preditos da propriedade mecânica estudada. Caso isto não ocorra, necessário se faz um novo planejamento experimental, restringindo-se ainda mais o planejamento anterior. A esse procedimento se denomina, neste trabalho, de “metodologia de restrições sucessivas sobre superfícies de resposta” [Nardi,2004a, b].

- Otimização do sistema

Conhecendo-se o modelo adotado, parte-se para a otimização do sistema, que corresponde inicialmente à determinação do ponto estacionário do mesmo. A partir dessa etapa, todos os procedimentos são definidos por desenvolvimento de cálculos matemáticos, como indicados na revisão da literatura.

Em seguida, procede-se à verificação do tipo de ponto estacionário, isto é: a determinação dos autovalores para o modelo de segunda ordem ajustado aos dados laboratoriais, expressos sobre a forma matricial, podendo resultar em um máximo, um mínimo ou um ponto de sela.

Na seqüência, determina-se o valor máximo predito que a mistura poderá apresentar, caso os autovalores da matriz do modelo sejam negativos. Obtém-se a predição da propriedade mecânica, em estudo, substituindo os valores do ponto estacionário nas respectivas variáveis independentes do modelo.

Todo o processo é desenvolvido utilizando-se os pseudocomponentes. Esses valores não correspondem às percentagens dos componentes, mas estão a eles linearmente relacionados. O modelo final deverá ser representado em função dos componentes originais, podendo desta forma utilizar-se as percentagens dos componentes na avaliação dos valores preditos.

Todas as proporções possíveis entre os componentes formarão um número infindável de misturas (pontos), que poderão ser visualizadas espacialmente na forma de pseudocomponentes ou de componentes originais. Para tal, no gráfico triangular bastam levantar as perpendiculares correspondentes aos valores da propriedade mecânica estudada, nos pontos cujas coordenadas pertençam à área do polígono ajustado, que para esse caso se referem aos valores das resistências à tração predita. A composição desses pontos delinear a superfície de resposta na forma espacial.

3.4 Caracterização Microestrutural

Sete amostras, dentre as misturas preparadas, foram selecionadas para a análise microestrutural.

Micrografias foram obtidas, a partir das superfícies de fratura, por microscopia eletrônica de varredura (Microscópio da Phillips, modelo XL 30). As análises foram feitas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina.

As análises difratométricas para a determinação das fases cristalinas foram realizadas no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Santa Catarina. O difratômetro de raios X utilizado foi o Shimadzu, modelo XDR 600, com alvo de cobre com emissão no comprimento de onda $K_{\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo, são apresentados os resultados referentes ao desenvolvimento de uma nova metodologia de formulação de misturas pozolânicas, bem como a visualização da microestrutura e a caracterização das fases cristalinas detectadas nessas pastas.

4.1 Determinação da Região de Trabalhabilidade da Mistura

São freqüentes as ocorrências de situações que impõem restrições aos componentes da mistura, sejam em seus limites inferiores, superiores ou em ambos. Para a localização aproximada desses valores limite, inicialmente, eliminam-se as situações inexistentes e/ou inexecutáveis em laboratório, determinando assim uma região de trabalhabilidade da mistura. A referida área corresponde, aproximadamente, aos limites dos intervalos de variação dos componentes da mistura, de tal forma que para qualquer combinação, entre suas proporções, obtenham-se corpos-de-prova que satisfaçam, integralmente, as condições estipuladas pela metodologia desenvolvida.

As misturas aqui estudadas são as ternárias, correspondendo à participação de três componentes, a saber: cal hidratada, cinza volante e água. A combinação dos componentes dois a dois, ou 100% de um componente correspondem a situações não existentes, pois não ocorrem reações químicas para esses casos. Então, como ponto de partida se formula, inicialmente, uma composição protótipo (primeira verificação) com as seguintes restrições:

$$10\% \leq \text{cal} \leq 90\%$$

$$10\% \leq \text{cinza} \leq 90\% \tag{4.1}$$

$$10\% \leq \text{água} \leq 90\%$$

No processo de compactação, na confecção dos corpos-de-prova, a água exerce papel fundamental na trabalhabilidade da mistura. Em excesso poderá criar situações impraticáveis para a elaboração dos corpos-de-prova, como: exsudação da água pela superfície do corpo e/ou fuga do material no momento da compactação.

Nesse tipo de mistura, o componente que mais retém água é a cal hidratada. Como opção inicial, fixou-se uma mistura, binária, constituída de 90% de cal hidratada e 10%

de cinza volante, respeitando-se a inequação em (4.1). Mediante uma série de tentativas laboratoriais, obedecendo a metodologia proposta, adicionou-se, de forma crescente, a água até, durante o processo de compactação, constatar-se vestígio do início de exsudação na superfície do espécime ou o início de fuga do material no processo de compactação. Tal fato é indicativo que a quantidade de água utilizada está próxima ao limite de trabalhabilidade. Os estudos iniciais de laboratório com os materiais utilizados neste trabalho (cal hidratada, cinza volante e água) indicam que, para a mistura anteriormente proposta, o teor de umidade variou em torno de 31%. Introduzindo o componente água na mistura binária, têm-se as proporções da mistura ternária, como mostra a Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Delimitação inicial da mistura ternária.

Mistura Binária (%)		Teor de Umidade (%)	Mistura Ternária (%)		
cal	cinza	água	cal	cinza	água
90	10	31	68,70	7,63	23,67

Deve-se observar a possibilidade da existência de inúmeras formulações para esta etapa inicial, que dependem da escolha das restrições dos intervalos limites. Do mesmo modo, a tentativa inicial na determinação da variação dos extremos dos componentes, que formarão o contorno de todas as combinações possíveis das misturas, não segue uma regra fixa, podendo os mesmos variar de várias unidades, em percentagem.

Aborda-se o caso geral para misturas pozolânicas, referindo-se à situação em que a compatibilidade entre teoria e prática impõe à delimitação de restrições em todos os componentes e em seus limites inferiores e superiores. Aos poucos, vai-se delineando o espaço formado pelas restrições, mediante combinações entre os componentes. Optou-se pela adoção de 25% de água como o limite superior. Logo; a região de trabalhabilidade para a mistura ternária passa a ser representada por:

$$0,10 \leq \text{cal} \leq 0,90$$

$$0,10 \leq \text{cinza} \leq 0,90 \quad (4.2.)$$

$$0,10 \leq \text{água} \leq 0,25$$

Até essa fase as restrições são impostas por ensaios expeditos realizados em laboratório.

4.2 Detecção de Inconsistência dos Limites das Misturas

Esta etapa consiste na verificação da consistência das restrições iniciais impostas aos limites dos componentes. Caso sejam inconsistentes, redefinem-se esses valores. Para tal, denominam-se a cal hidratada por x_1 , a cinza volante por x_2 e a água por x_3 , obtendo-se o seguinte sistema de inequações:

$$0,10 \leq x_1 \leq 0,90$$

$$0,10 \leq x_2 \leq 0,90 \tag{4.3}$$

$$0,10 \leq x_3 \leq 0,25$$

A Tabela 4.2 resume os cálculos de verificação de inconsistência dos limites dos componentes, segundo teoria apresentada anteriormente.

Tabela 4.2 Detecção de inconsistência dos limites.

i	L_i	x_i	U_i	R_i	R'_i
1	0,10	x_1	0,90	0,80	1,14
2	0,10	x_2	0,90	0,80	1,14
3	0,10	x_3	0,25	0,15	0,21
Σ	0,30		2,05	1,75	

Segundo a Equação 2.2, para qualquer $R'_i > 1$, tem-se inconsistência em U_i . Logo: U_1 e U_2 são inaceitáveis, não podendo assumir valores tão elevados. Inexistem misturas dos componentes com $x_1 = U_1 = 0,90$ e $x_2 = U_2 = 0,90$.

4.3 Transformação para Limites Consistentes

O ajuste do sistema em (4.3), quando suas inequações são transformadas para limites consistentes, define a região de validade de todas as combinações possíveis dos componentes, delineando a forma e o tamanho do experimento. Para tal, U_1 e U_2 devem ser recalculados através das Equações 2.8, segundo exposto na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Determinação da consistência dos limites.

i	L_i	R_L	U_i^*
1	0,10	0,70	0,80
2	0,10	0,70	0,80

Desta forma, são definidos os valores de $U_1^* = 0,80$ e $U_2^* = 0,80$, obtendo-se a região a ser estudada, como apresentada em:

$$0,10 \leq x_1 \leq 0,80$$

$$0,10 \leq x_2 \leq 0,80 \quad (4.4)$$

$$0,10 \leq x_3 \leq 0,25$$

4.4 Definição do Número de Pontos Experimentais

A região a ser estudada foi definida nas Equações 4.4, correspondendo à situação onde todos os componentes estão restritos a seus limites inferiores e superiores. É representada por um sistema de coordenadas triangulares, onde a área escolhida é contornada, neste caso, pelo polígono quadrangular abcd, cujos valores dos vértices são mostrados na Tabela 4.4 e dados pelas Equações 2.11.

Tabela 4.4 Região a ser estudada segundo o polígono abcd dado em coordenadas originais.

Pontos	Componentes Originais		
	Cal (x_1)	Cinza (x_2)	Água (x_3)
a	80,00	10,00	10,00
b	10,00	80,00	10,00
c	10,00	65,00	25,00
d	65,00	10,00	25,00

A Figura 4.1 corresponde à representação gráfica do polígono abcd, obtida dos valores da Tabela 4.4.

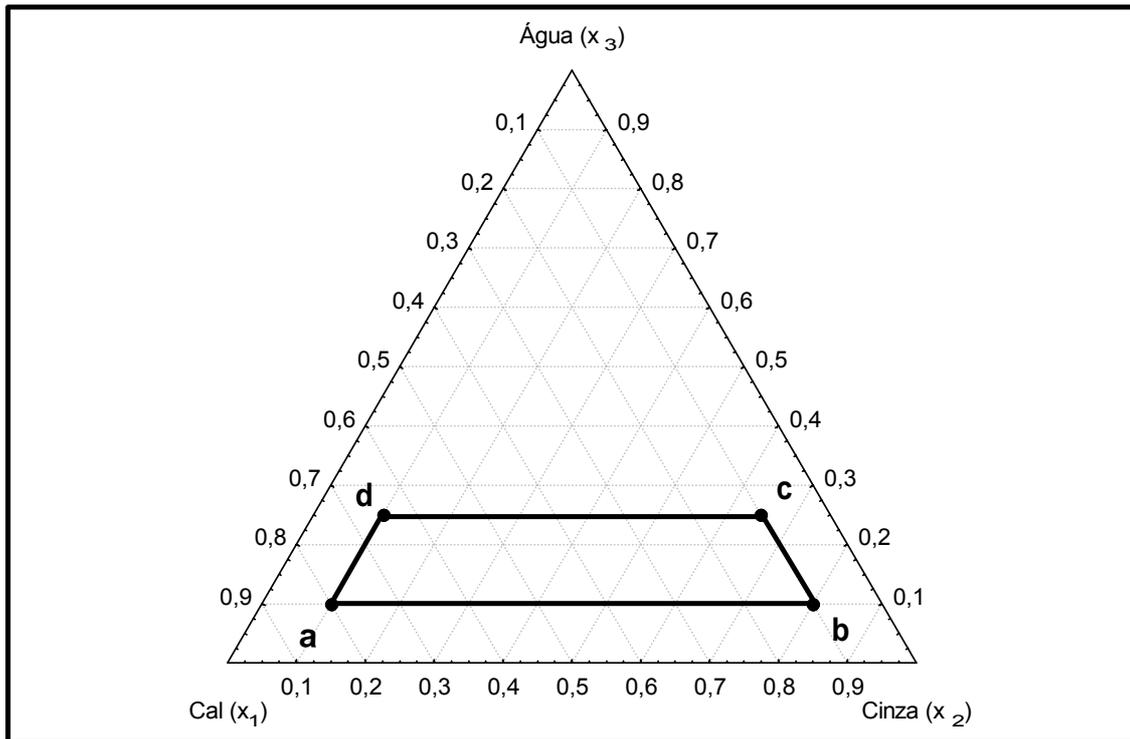


Figura 4.1 Região de validade da Equação 4.4 representando todas as combinações possíveis entre os componentes, respeitando as restrições impostas.

Para uma melhor definição da região a ser estudada, acrescentam-se os centróides no referido planejamento experimental [Myers, 1995]. Para tal, adotam-se, no polígono abcd, os centróides dos lados (pontos 1, 2, 3, e 4) e o centróide do referido polígono (ponto 5), como mostra a Figura 4.2, sendo calculados através das médias dos extremos de seus segmentos. Este tipo de planejamento foi escolhido por possibilitar o conhecimento da variação do comportamento da mistura em composições intermediárias. Tais valores são apresentados na Tabela 4.5, em componentes originais e pseudocomponentes, correspondendo ao planejamento experimental para o 1º experimento laboratorial.

Tabela 4.5 Coordenadas triangulares dos pontos pertencentes ao planejamento do 1º experimento.

Pontos	Componentes Originais			Pseudocomponentes		
	$x_1(\%)$	$x_2(\%)$	$x_3(\%)$	x'_1	x'_2	x'_3
a	80,00	10,00	10,00	1,0000	0,0000	0,0000
b	10,00	80,00	10,00	0,0000	1,0000	0,0000
c	10,00	65,00	25,00	0,0000	0,7857	0,2143
d	65,00	10,00	25,00	0,7857	0,0000	0,2143
1	45,00	45,00	10,00	0,5000	0,5000	0,0000
2	10,00	72,50	17,5	0,0000	0,8929	0,1071
3	37,50	37,50	25,00	0,3929	0,3929	0,2142
4	72,50	10,00	17,50	0,8929	0,0000	0,1071
5	41,25	41,25	17,50	0,4464	0,4464	0,1072

A Figura 4.2 representa, em coordenadas triangulares, o polígono referente à Tabela 4.5, expresso em componentes originais.

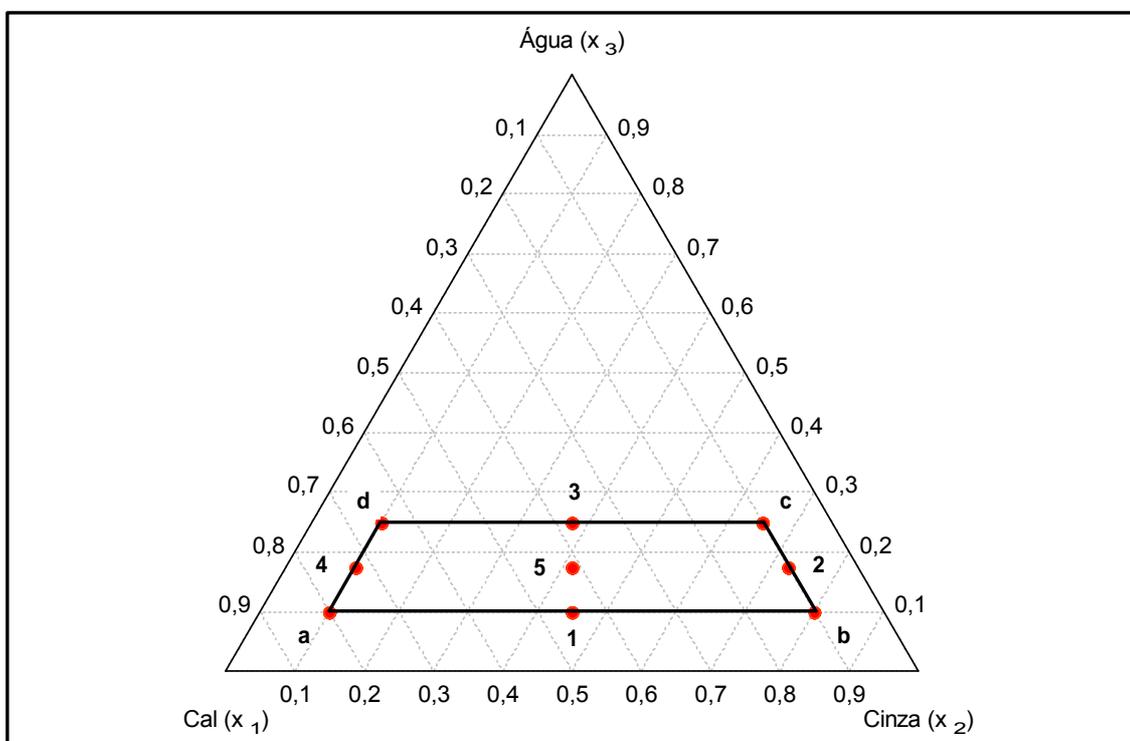


Figura 4.2 Representação gráfica do planejamento experimental do 1º experimento laboratorial, expresso em coordenadas originais.

Logo; a Figura 4.2 corresponde a malha teste experimental, onde cada ponto representa as proporções dos componentes da mistura a ser testada em laboratório. Neste trabalho, cada ponto correspondente à média de ensaios realizados em triplicata [Brasil, 1987c].

Deve-se observar que poderiam ser utilizados outros planejamentos experimentais, como por exemplo:

- Outros tipos de polígonos com números de lados menores ou maiores que o adotado neste trabalho (quatro); e
- Outros posicionamentos de centróides como em D- e A-Optimal Designs. [Myers, 1995].

4.5 Aplicação de Restrições Sucessivas na Superfície de Resposta

Neste item são abordados todos os resultados laboratoriais obtidos segundo planejamento experimental anteriormente definido. Dá-se por encerrado o experimento, somente, quando a aproximação por restrição sucessiva sobre a superfície de resposta se enquadre ao nível de significância desejado, que para este trabalho é de 5%.

O primeiro experimento se inicia pela área total formada pela combinação da variação dos três componentes, obtido segundo o planejamento experimental representado pelo polígono abcd, definido na Tabela 4.5 e visualizado na Figura 4.2. Os resultados laboratoriais do 1º experimento provêm do desenvolvimento de 9 diferentes misturas, que correspondem aos 9 pontos do planejamento experimental.

Na Tabela 4.6 é apresentado o resultado dos ensaios laboratoriais das misturas oriundas da Tabela 4.5. São mostrados, para cada proporção, os valores da resistência à tração por compressão diametral (y_1 , y_2 e y_3), medidos em triplicata, a média ($y_{méd}$) e o desvio padrão (s), todos calculados em kPa.

Tabela 4.6 Valores dos ensaios de resistência à tração, média e desvio padrão para o planejamento experimental referente ao 1º experimento.

Pontos	y_1 (kPa)	y_2 (kPa)	y_3 (kPa)	$y_{méd}$ (kPa)	s (kPa)
a	239	251	259	250	10,1
b	829	805	721	785	56,7
c	911	880	836	876	37,7
d	512	551	484	516	33,7
1	749	769	801	773	26,2
2	1786	1738	1544	1689	128,1
3	1165	1078	1279	1174	100,8
4	591	646	599	612	39,7
5	2783	2735	2842	2787	53,6

Aplica-se o método dos mínimos quadrados utilizando-se dos dados da Tabela 4.5 e Tabela 4.6 à Equação 2.13, obtendo-se os coeficientes para o modelo quadrático teórico (Equação 2.12), sendo aqui a equação apresentada sob a forma ajustada aos dados laboratoriais e expressa em termos dos pseudocomponentes:

$$\hat{y} = b_1 x'_1 + b_2 x'_2 + b_3 x'_3 + b_{12} x'_1 x'_2 + b_{13} x'_1 x'_3 + b_{23} x'_2 x'_3 \quad (4.5)$$

Assim, a resistência à tração predita (\hat{y}) é expressa em função dos valores de x'_1 , x'_2 e x'_3 , para qualquer valor pertencente às restrições impostas aos componentes no 1º experimento, como mostrado na Equação 4.6.

$$\hat{y} = -64,70x'_1 + 656,52x'_2 - 64416,04x'_3 + 3679,74x'_1 x'_2 + 84468,78x'_1 x'_3 + 84646,43x'_2 x'_3 \quad (4.6)$$

Alternativamente, a equação acima poderá também ser apresentada com os coeficientes estimados em termos de componentes originais.

Conhecendo-se a Equação 4.6 e as Tabelas 4.5 e 4.6, efetua-se o estudo de verificação da adequação do modelo quadrático, utilizando-se as expressões 2.16 a 2.22. Os valores da soma dos quadrados dos resíduos, dos graus de liberdade e dos seus quadrados médios referentes a Equação 4.6 são apresentados na Tabela 4.7:

Tabela 4.7 Valores da soma dos quadrados dos resíduos, dos graus de liberdade, dos quadrados médios.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	gl	Quadrados Médios	F ₀ e F _{aj}
Regressão	11282200	5	2256431	F ₀ = 15,81
Resíduo	2997696	21	142747	
Falta de ajuste	2923912	3	974637	F _{aj} = 237,77
Erro puro	73783	18	4099	
Total	14279900	26	549225	

Coeficiente de ajuste (r^2) = 0,7901; gl = graus de liberdade; F₀ = significância estatística e F_{aj} = falta de ajuste do modelo.

Utilizando-se da tabela de pontos de percentagem da distribuição F, para um nível de significância de 5%, obtém-se o valor de $F_{5, 21} = 2,68$ e $F_{3, 18} = 3,16$.

Através da análise de variância, conclui-se:

- O modelo é estatisticamente significativo, ao nível de 5%, levando em consideração ser satisfeita a expressão $F = \frac{MQ_R}{MQ_r} > F_{p-1, n-p}$, isto é: $15,81 > 2,68$. Logo, a Equação 4.6 é aceita.
- Há falta de ajuste, porque não é satisfeita a expressão $F_{faj} = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} < F_{m-p, n-m}$, isto é: $237,77 > 3,16$. Logo, a Equação 4.6 deverá ser recusada.

Conhecendo-se o modelo quadrático (Equação 4.6), a análise da adequação do modelo pode, também, ser desenvolvida através do gráfico dos resíduos em função dos valores preditos (\hat{y}_i), como apresentado na Figura 4.3.

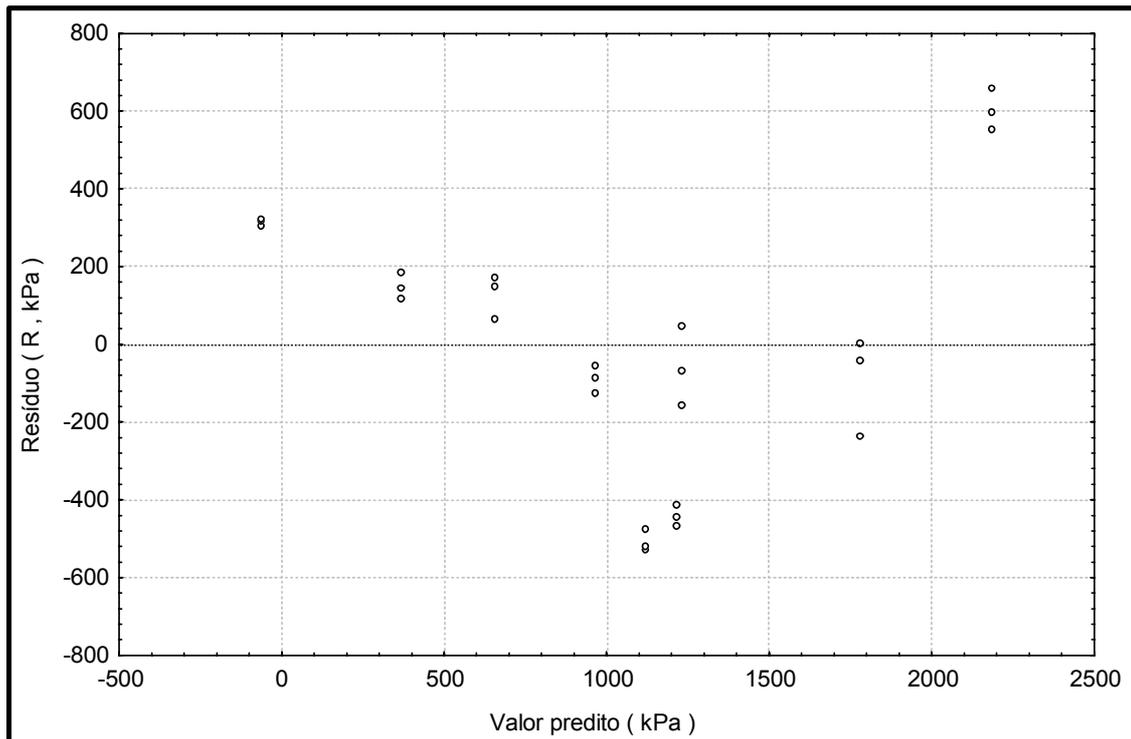


Figura 4.3 Padrão não aceitável de resíduos em função dos valores preditos pelo modelo quadrático na Equação 4.6.

O padrão da Figura 4.3 é característico de inadequação do modelo, indicando a não linearidade, pois apresenta concentração de valores dos erros, alternadamente, ora na região positiva e ora na região negativa. Confirma o já indicado na análise de variância efetuada.

É necessário, portanto, o desenvolvimento de um segundo planejamento experimental. Inicia-se pela tentativa de uma 1ª restrição dirigida. Para tal, representa-se a Equação 4.6 pela sua superfície de resposta, visualizada pelas curvas de nível contidas no polígono abcd, como mostra a Figura 4.4. Na área delimitada pelas curvas com tonalidades de cores mais intensas, as quais correspondem as curvas de nível com os valores mais elevados de resistência à tração predita, escolhe-se visualmente outra área pela superposição de um novo polígono sobre o inicial, caracterizando desta forma a adoção da 1ª restrição, a qual é visualizada pelo polígono a*b*c*d*.

Neste trabalho, o posicionamento do polígono, obtido pela nova restrição, tem como finalidade a otimização do sistema. Caso a equação a ser obtida pela 1ª restrição não passe pelos testes de análise de variância, uma 2ª restrição necessária se fará e assim sucessivamente. Deve-se lembrar que, nesse caso, as curvas de nível com os valores

mais elevados, região predita do ponto máximo da função anteriormente ajustada, deverão estar contidas nas novas restrições impostas.

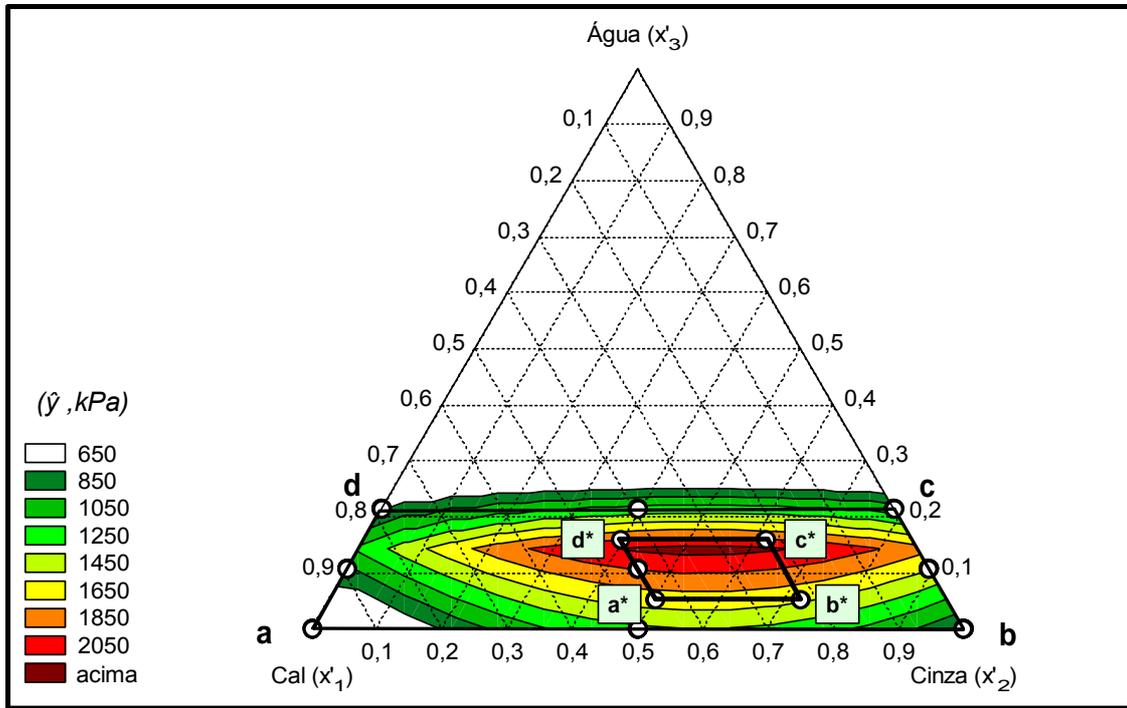


Figura 4.4 Delimitação visual das novas restrições nas imediações da região onde ocorrem os maiores valores preditos de resistências à tração no experimento inicial.

Dando seqüência à metodologia, apresentam-se na Tabela 4.8 as novas restrições referentes a 1ª aproximação. Estes valores foram obtidos pela superposição do novo contorno poligonal sobre a já mencionada região do delineamento inicial, correspondendo ao polígono a*b*c*d*, superposto ao polígono abcd, como visualizado na Figura 4.4. Esta escolha deverá ser orientada de tal forma que os limites dos intervalos dos componentes obedeam às condições de consistência.

Tabela 4.8 Restrições impostas para a 1ª aproximação, expressa através das percentagens dos componentes originais.

Componentes	Variação (%)
Cal (x_1)	25,625 a 41,25
Cinza (x_2)	37,50 a 60,625
Água (x_3)	13,75 a 21,25

Este processo de restrição sucessiva sobre superfície de resposta, facilitado pela visualização das tonalidades das cores (procura da região onde se concentram os maiores valores das curvas de nível), tem como finalidade a obtenção da máxima resistência à tração predita. Repetindo a mesma seqüência de procedimentos utilizada no 1º experimento, obtém-se a Tabela 4.9.

Este novo planejamento experimental é desenvolvido segundo um delineamento pré-estabelecido (Tabela 4.8), representa outros pontos a serem novamente testados em laboratório e correspondem as novas misturas com diferentes proporções dos componentes a serem estudadas.

Tabela 4.9 Planejamento experimental da 1ª restrição, apresentando as novas proporções para cada mistura.

Pontos	Componentes Originais			Pseudocomponentes		
	$x_1(\%)$	$x_2(\%)$	$x_3(\%)$	x'_1	x'_2	x'_3
a*	41,2500	45,0000	13,75	0,6757	0,3243	0
b*	25,6250	60,6250	13,75	0	1,0000	0
c*	25,6250	53,1250	21,25	0	0,6757	0,3243
d*	41,2500	37,5000	21,25	0,6757	0	0,3243
1*	33,4375	52,8125	13,75	0,3378	0,6622	0
2*	25,6250	56,8750	17,50	0	0,8358	0,1622
3*	33,4375	45,3125	21,25	0,3378	0,3378	0,3244
4*	41,2500	41,2500	17,50	0,6757	0,1622	0,1621
5*	33,4375	49,0625	17,50	0,3378	0,5000	0,1622

Na Tabela 4.10 é apresentado o resultado dos ensaios laboratoriais das misturas oriundas do novo planejamento experimental. São mostrados, para cada proporção, os valores da resistência à tração por compressão diametral (y_1 , y_2 e y_3), confeccionados em triplicata, a média (y_{med}) e o desvio padrão (s), todos mensurados em kPa.

Tabela 4.10 Valores dos ensaios de resistência à tração, média e desvio padrão para a 1ª restrição.

Pontos	y_1 (kPa)	y_2 (kPa)	y_3 (kPa)	y_{med} (kPa)	s (kPa)
a*	1679	1552	1659	1630	68,3
b*	1426	1410	1552	1463	77,8
c*	1663	1623	1525	1604	71,0
d*	1884	1754	1869	1836	71,1
1*	1849	1706	1730	1762	76,6
2*	2865	2711	2798	2791	77,2
3*	1904	1746	1884	1845	86,0
4*	2783	2735	2842	2787	53,6
5*	2889	3071	3099	3020	114,0

Dando reinício ao processo de resolução, os dados das Tabelas 4.9 e 4.10 são introduzidos nas matrizes propostas em capítulo anterior, obtendo-se a Equação 4.7 correspondendo à 1ª aproximação. A solução matemática é apresentada segundo o modelo quadrático e expressa em pseudocomponentes, isto é, a resistência à tração predita (\hat{y}) é uma função dos valores de x_1' , x_2' e x_3' .

$$\hat{y} = 1111,05x_1' + 1505,06x_2' - 28373,99x_3' + 1667,62x_1'x_2' + 46689,72x_1'x_3' + 44727,01x_2'x_3' \quad (4.7)$$

Conhecida a Equação 4.7 e as Tabelas 4.9 e 4.10, efetua-se o estudo de verificação da adequação do modelo quadrático, utilizando-se as expressões 2.16 a 2.22.

Os valores da soma dos quadrados dos resíduos, dos graus de liberdade e dos quadrados médios referentes à Equação 4.7 são apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 Valores da soma dos quadrados dos resíduos, dos graus de liberdade e dos quadrados médios.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	gl	Quadrados Médios	F ₀ e F _{aj}
Regressão	8690893	5	1738179	F ₀ = 219,07
Resíduo	166620	21	7934	
Falta de ajuste	54793	3	18264	F _{aj} = 2,94
Erro puro	111827	18	6213	
Total	8857513	26	340674	

Coeficiente de ajuste (r^2) = 0,9812; gl = graus de liberdade; F₀ = significância estatística e F_{aj} = falta de ajuste do modelo.

Utilizando-se da tabela de pontos de percentagem da distribuição F, para um nível de significância de 5%, obtém-se o valor de $F_{5, 21} = 2,68$ e $F_{3, 18} = 3,16$.

Após a análise de variância, conclui-se:

- O modelo é aceito pelo teste de significância estatística, ao nível de 5%, levando em consideração ser satisfeita a expressão $F = \frac{MQ_R}{MQ_r} > F_{p-1, n-p}$, isto é: $219,07 > 2,68$. Logo a Equação 4.7 é aceita.
- Não há falta de ajuste, porque é satisfeita a expressão $F_{faj} = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} < F_{m-p, n-m}$, isto é: $2,94 < 3,16$. Logo, a Equação 4.7 não deverá ser recusada.

A partir da Equação 4.7 faz-se a análise gráfica da adequação do modelo quadrático, representando os resíduos em função dos valores preditos (\hat{y}_i), como apresentado na Figura 4.5.

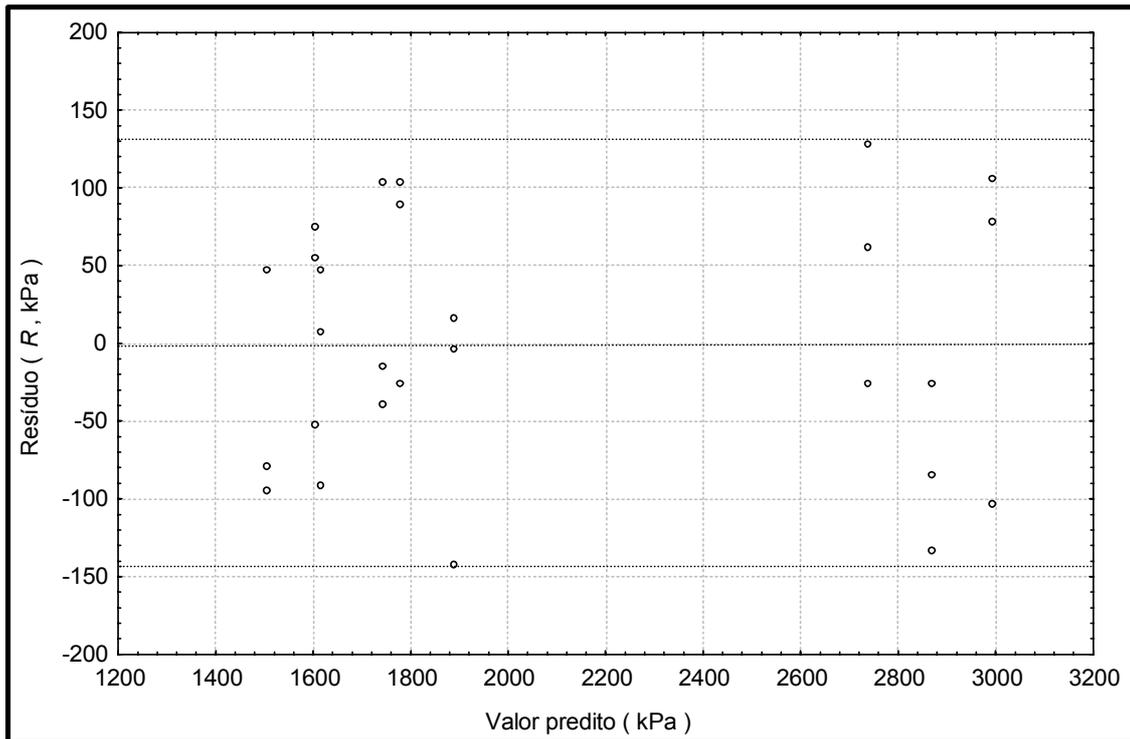


Figura 4.5 Padrão aceitável de resíduos em função dos valores preditos pelo modelo quadrático após a 1ª restrição.

Como se observa no padrão apresentado pela Figura 4.5, os resíduos estão sempre centrados no valor igual a zero e distribuídos segundo uma faixa horizontal. Tal fato corresponde a uma característica favorável e satisfatória à adequação do modelo.

Os testes efetuados constataam que as três condições foram satisfeitas simultaneamente, comprovando o aceite do modelo relativo à Equação 4.7, fato que permite encerrar o método de aproximação por restrições sucessivas sobre superfícies de resposta. Como constatado, os testes estatísticos permitem definir a escolha do ajuste de um modelo matemático [Nardi, 2004b].

A Figura 4.6 representa a Equação 4.7, expressa em coordenadas triangulares, onde relacionam-se as resistências à tração predita (\hat{y}) em função das percentagens dos pseudocomponentes (x'_1 , x'_2 e x'_3), visualizando-se a nova superfície de resposta. Esta área é constituída por uma família de curvas de nível, sendo individualmente cada uma formada por um valor constante da resistência à tração predita pela Equação 4.7. Observe-se que essa equação, representada pelas suas curvas de nível, tem validade somente na área delimitada pelas novas restrições impostas e localizada no interior do

polígono $a^*b^*c^*d^*$. Valores fora dessa região são extrapolações e não devem ser utilizados.

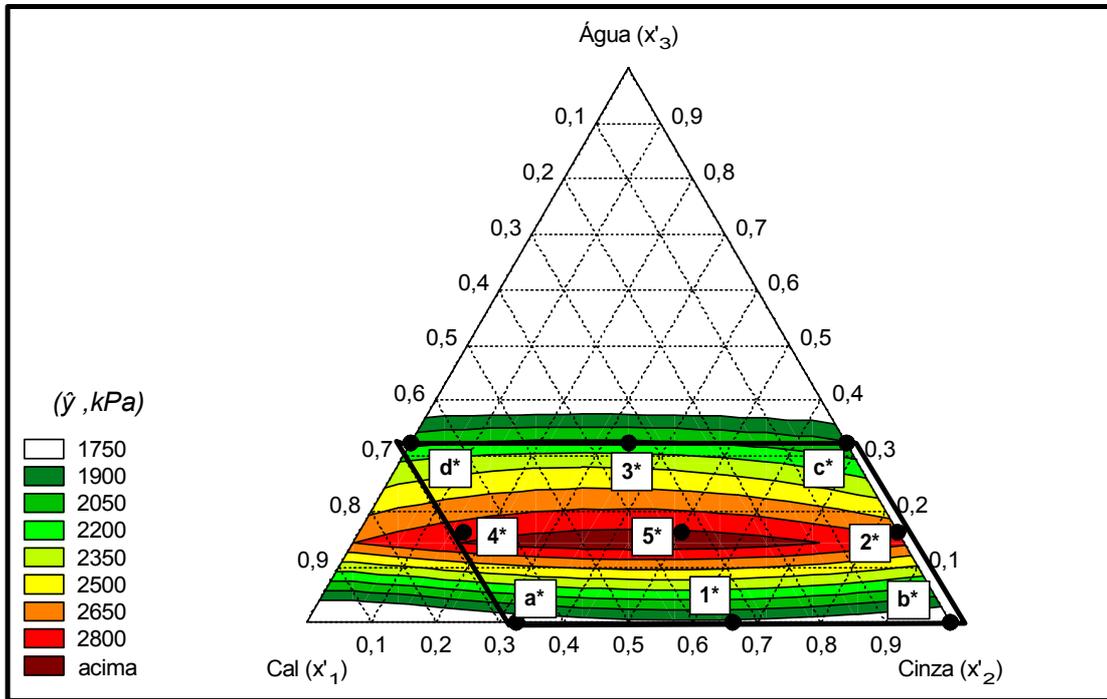


Figura 4.6 Representação triangular da resistência à tração predita em função da variação dos pseudocomponentes, dada pela 1ª restrição segundo o polígono $a^*b^*c^*d^*$.

A Figura 4.6 mostra que na área de validade da Equação 4.7:

- Inúmeras proporções dos componentes podem fornecer um mesmo valor para a resistência predita, quando dadas pelo contorno da curva de nível referida;
- É possível representar, simultaneamente, todos os componentes que influenciam na qualidade da mistura, obtendo-se como resposta as propriedades mecânicas do novo produto a ser industrializado [Nardi, 2003b];
- A representação na forma triangular, a partir de um ponto sobre sua superfície, permite a determinação da composição do produto em questão [Nardi, 2004c];
- É possível definir os componentes que mais influenciam na propriedade mecânica em estudo;
- Pode-se viabilizar economicamente a utilização de misturas através de análise de custos [Nardi, 2004d].

Os procedimentos aqui indicados poderão também ser utilizados em outras sub-regiões do domínio do intervalo de variação dos componentes. Este caso não se refere à otimização do sistema, mas sim na adaptação de um modelo matemático ajustado a uma parte qualquer da área formada pelo intervalo acima mencionado [Nardi, 2004e].

4.6 Otimização do Sistema

A otimização do sistema é efetuada através da determinação do ponto estacionário da Equação 4.7, que poderá ser representada pela Equação 4.8:

$$\hat{y} = -28374 + 76174,77x'_1 + 74606,06x'_2 - 89749,10x'_1x'_2 - 46689,72x_1'^2 - 44727x_2'^2 \quad (4.8)$$

Observar que a Equação 4.8 corresponde à Equação 4.7, onde substitui-se x'_3 por $1 - x'_1 - x'_2$.

A adequação dos coeficientes da Equação 4.8 na Equação 2.23 é dada em:

$$\hat{y} = \hat{b}_0 + \mathbf{x}'\mathbf{b} + \mathbf{x}'\mathbf{B}\mathbf{x} \quad (4.9)$$

onde:

$$\hat{b}_0 = -28374; \quad \mathbf{b} = \begin{bmatrix} 76174,77 \\ 74606,06 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} -46689,72 & -44874,55 \\ -44874,55 & -44727 \end{bmatrix}; \quad \mathbf{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$$

O ponto estacionário $\mathbf{x}_0 = \begin{bmatrix} x_{0,1} \\ x_{0,2} \end{bmatrix}$ é a solução da Equação 2.24 dado pela Equação 2.25,

sendo:

$$\mathbf{x}_0 = 0,5\mathbf{B}^{-1}\mathbf{b} \quad (4.10)$$

Resolvendo, tem-se:

$$\mathbf{x}_0 = 0,5 \begin{bmatrix} -5,998 \cdot 10^{-4} & 6,018 \cdot 10^{-4} \\ 6,018 \cdot 10^{-4} & -6,262 \cdot 10^{-4} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 76174,77 \\ 74606,06 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,3967 \\ 0,436 \end{bmatrix}$$

Logo:

$$x'_{0,1} = 0,3967 \text{ e } x'_{0,2} = 0,436$$

Recordando que as percentagens dos componentes devem respeitar o sistema de inequações em (2.1), obtém-se o último valor do ponto estacionário:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (4.11)$$

$$x'_{0,3} = 1 - 0,3967 - 0,4360$$

$$x'_{0,3} = 0,1673$$

A distinção entre os tipos de pontos estacionários é efetuada através do cálculo dos autovalores da matriz \mathbf{B} dada em (2.26), com as devidas substituições em (4.12):

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} -46689,72 - \lambda & -44874,55 \\ -44874,55 & -44727 - \lambda \end{bmatrix} \quad (4.12)$$

Resolvendo, tem-se:

$$\lambda^2 + 91416,73\lambda + 46689,72 = 0 \quad (4.13)$$

Logo:

$$\lambda_1 = -90593,76 \text{ e } \lambda_2 = -822,96.$$

Desta forma se conclui que o ponto estacionário é um máximo, pois ambos os valores de λ_1 e λ_2 são negativos.

O valor máximo predito na adaptação do modelo quadrático otimizado é dado pela Equação 2.29, apresentada em (4.14):

$$\hat{y}_0 = \hat{b}_0 + 0,5\mathbf{x}'_0 \mathbf{b} \quad (4.14)$$

$$\hat{y}_0 = -28374 + 0,5[0,3967 \quad 0,436] \begin{bmatrix} 76174,77 \\ 74606,06 \end{bmatrix}$$

$$\hat{y}_0 = 2999,39$$

Logo, o valor da resistência à tração predita será na ordem de grandeza de, aproximadamente, 3000 kPa.

4.7 Considerações Gerais

Todas as operações desenvolvidas foram efetuadas em pseudocomponentes, necessitando agora representá-los em função dos componentes originais. Tal transformação é efetuada pelas Equações (2.9) e Tabela 4.8.

$$x_1' = \frac{x_1 - L_1}{1 - L} \rightarrow 0,3967 = \frac{x_1 - 0,25625}{1 - 0,76875} \rightarrow x_1 = 0,347986 \rightarrow 34,80\%;$$

$$x_2' = \frac{x_2 - L_2}{1 - L} \rightarrow 0,4360 = \frac{x_2 - 0,375}{1 - 0,76875} \rightarrow x_2 = 0,475825 \rightarrow 47,58\%; e$$

$$x_3' = \frac{x_3 - L_3}{1 - L} \rightarrow 0,1673 = \frac{x_3 - 0,1375}{1 - 0,76875} \rightarrow x_3 = 0,176188 \rightarrow 17,62\%.$$

Logo, os valores de 34,80% de cal hidratada 47,58% de cinza volante e 17,62% de água maximizam o valor da resistência à tração predita.

A Equação 4.15 corresponde à solução matemática da Equação 4.7 expressa em função dos componentes originais:

$$\hat{y} = -36854,44x_1 - 26400,93x_2 - 569986,83x_3 + 31184,21x_1x_2 + 873087,62x_1x_3 + 836385,16x_2x_3 \quad (4.15)$$

A Equação 4.7 poderá também ser representada na forma espacial, segundo o visualizado na Figura 4.7. Para tal, basta substituir na referida equação os valores dos componentes dos pontos correspondentes e levantar perpendicularmente a esses pontos, no gráfico triangular, os valores das resistências à tração, correspondentes.

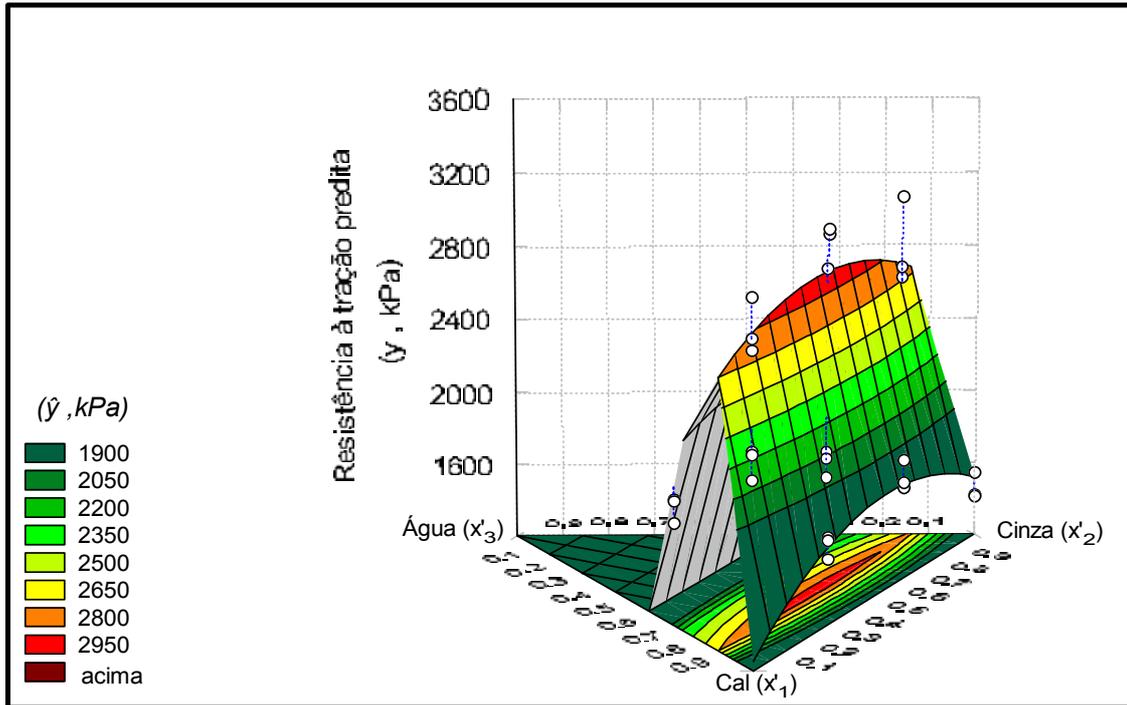


Figura 4.7 Representação espacial da resistência à tração predita em função da variação dos pseudocomponentes dada pela 1ª restrição.

A representação gráfica a partir dos pseudocomponentes distorce a forma real da figura, apresentando um aspecto fictício mas quando apresentada em função das coordenadas originais, visualiza-se a figura em sua forma real.

A Figura 4.8 apresenta a Equação 4.15 em função das coordenadas originais.

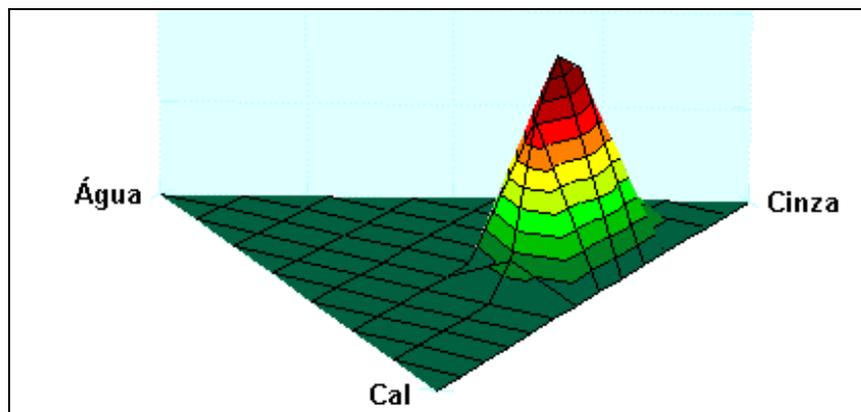


Figura 4.8 Representação espacial da solução obtida segundo a metodologia de aproximações por restrições sucessivas sobre superfícies de resposta.

Como constatado, os procedimentos adotados foram eficazes em todas as etapas percorridas, mostrando ser possível o uso da metodologia de delineamento e superfície de resposta aplicada à pastas pozolânicas e ao que se refere à propriedade mecânica desejada, obtidos através da:

- Adaptação de modelo matemático de segundo grau;
- Representação em gráficos nas formas triangular e espacial; e
- Otimização do sistema.

A metodologia tradicional anteriormente explanada, embora normalmente utilizada em projetos de estabilização química, não satisfaz adequadamente às atuais necessidades tecnológicas, porque não permite um detalhamento mais apurado da potencialidade da mistura a ser estudada.

A metodologia de delineamento de misturas (metodologia alternativa) tem como finalidade correlacionar de modo mais abrangente as propriedades mecânicas de uma pasta pozolânica em função de seus componentes. Tal fato proporciona um maior grau de confiabilidade no produto final, quando da utilização desses materiais no processo de estabilização.

Uma vantagem adicional é poder representar, ao mesmo tempo, todos os componentes que influenciam na qualidade das misturas, obtendo-se como resposta as propriedades mecânicas do novo produto a ser industrializado. Isso pode ser visualizado através dos gráficos de superfícies de resposta nas formas bi e/ou tridimensional, elaborados em função de equações adaptadas ao problema em questão. O método alternativo permite ainda prever a existência de inúmeras combinações dos componentes, que geram os mesmos valores para a resistência mecânica.

Sendo uma teoria aplicada ao desenvolvimento de produtos cimentantes, em função da hidratação de seus componentes, poderá ser estendida, por exemplo, à produção de argamassas e concretos de cimento Portland.

4.8 Análise Microestrutural das Misturas Pozolânicas

O objetivo desse estudo, em particular, consiste na apresentação da microestrutura do produto desenvolvido, não sendo caracterizados nominalmente os tipos de cristais observados. A microestrutura foi observada através de imagens obtidas por

microscópio eletrônico de varredura (MEV), tendo como campo visual a superfície de fratura do corpo-de-prova.

Os silicatos de cálcio hidratados, denominados por tobermorita, correspondem às principais fases de endurecimento de uma pasta pozolânica. Sua hidratação é bastante complexa, originando uma série de silicatos de cálcio hidratados, cujas fases variam de amorfas a cristalinas. Isso se deve à variação da relação C/S e à quantidade de água quimicamente combinada. As demais fases hidratadas que contêm alumina, em função de sua alta complexidade, não são comentadas.

Em condições normais, os cristais nos vazios começam a ser visualizados a partir de 10 μm e as agregações de partículas dos silicatos de cálcio hidratados a partir de 2 μm , aproximadamente. O aumento do tamanho dos cristais dependerá da quantidade de água nos vazios, permitindo o desenvolvimento dos mesmos [Mehta, 1999].

Para a visualização da morfologia de pastas pozolânicas foram desenvolvidas sete misturas, fixando-se a percentagem de água e variando-se a cal hidratada e a cinza volante, como mostrado na Tabela 4.12. Os corpos-de-prova foram obtidos segundo metodologia descrita nos procedimentos adotados nos ensaios laboratoriais.

Tabela 4.12 Proporções dos componentes utilizados na visualização microestrutural de pastas pozolânicas e respectivas resistências à tração.

Amostras	% de Cal	% de Cinza	% de Água	R (kPa)
A	72,50	10,00	17,50	612
B	56,88	25,62	17,50	1936
C	49,06	33,44	17,50	2539
D	33,44	49,06	17,50	3020
E	25,63	56,87	17,50	2792
F	17,81	64,69	17,50	2399
G	10,00	72,50	17,50	1689

A escolha da variação das proporções dos componentes sólidos, também, tem como finalidade mostrar a influência da variação entre os mesmos na resistência à tração por compressão diametral, como mostrado na Figura 4.9.

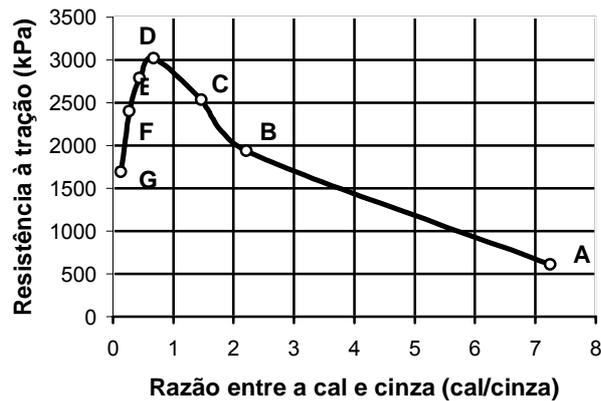


Figura 4.9 Visualização da influência da razão entre a cal hidratada e a cinza volante na resistência à tração.

As micrografias apresentadas para a visualização da microestrutura das pastas pozolânicas estão ampliadas em 300X e para o detalhamento dos cristais acima de 1500X.

No conjunto de micrografias com ampliação de 300X, observam-se nas amostras A (Figura 4.10), B (Figura 4.12), C (Figura 4.14), E (Figura 4.18), F (Figura 4.20) e G (Figura 4.22) estruturas mais abertas do que na amostra D (Figura 4.16).

Nas micrografias ampliadas a partir de 1500X visualizam-se os detalhes dos cristais formados no interior dos vazios das amostras, como observados nas Figuras 4.11, 4.13, 4.15, 4.17, 4.19, 4.21 e 4.23.

Constatou-se que para as amostras onde se necessitava ótima definição visual dos cristais, para as ampliações focadas com a barra de referência a partir de 2 μm , o campo visual da superfície de fratura perdia a nitidez.

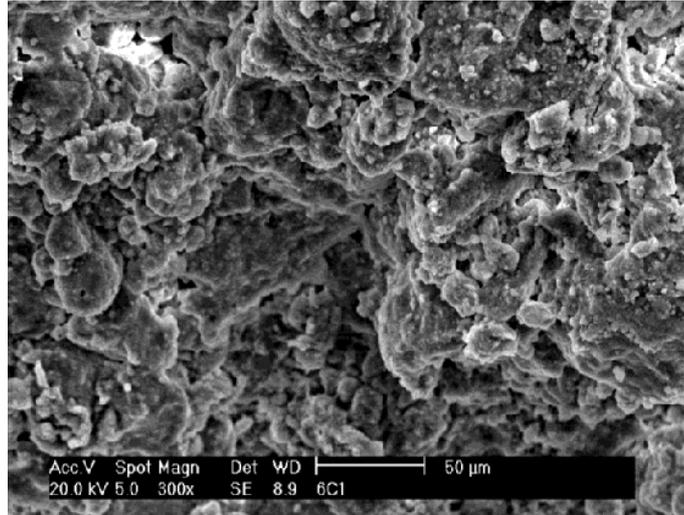


Figura 4.10 Micrografia de fragmento da amostra A: superfície de fratura.

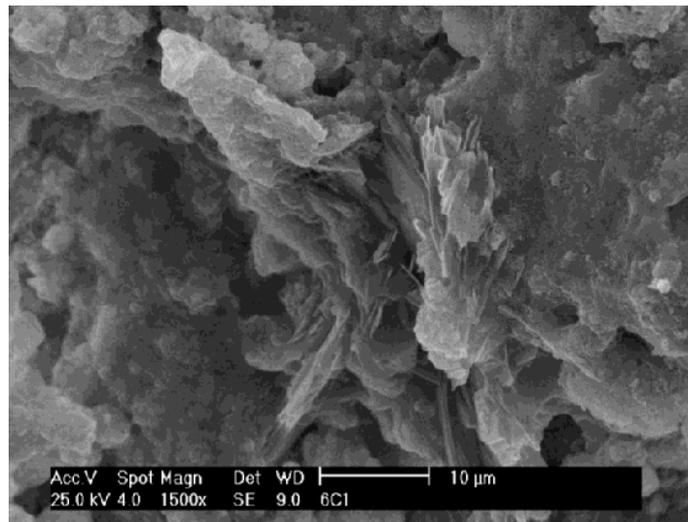


Figura 4.11 Micrografia de fragmento da amostra A: detalhes de cristais.

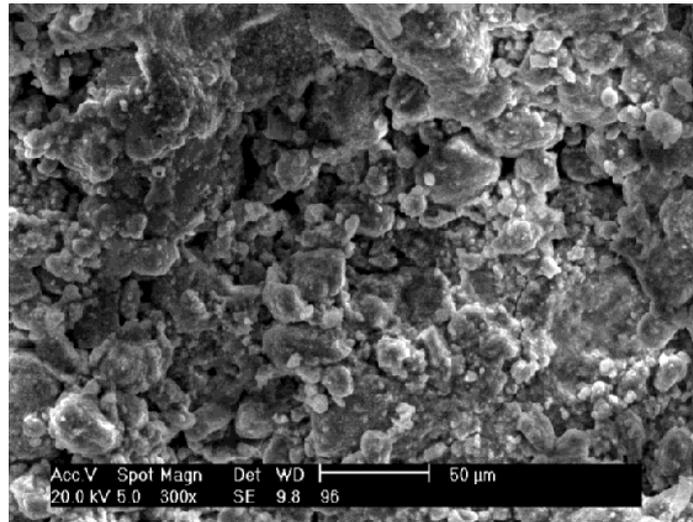


Figura 4.12 Micrografia de fragmento da amostra B: superfície de fratura.

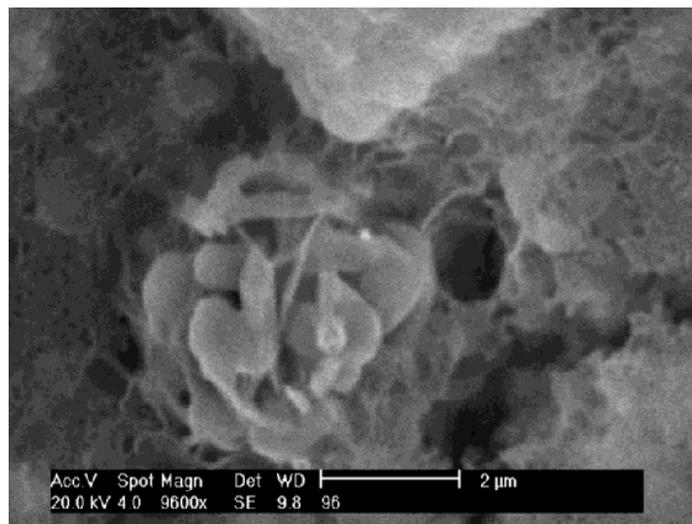


Figura 4.13 Micrografia de fragmento da amostra B: detalhes de cristais.

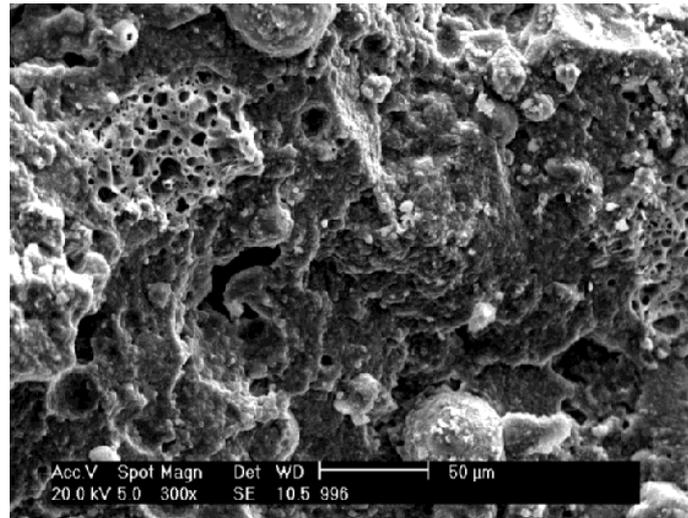


Figura 4.14 Micrografia de fragmento da amostra C: superfície de fratura.

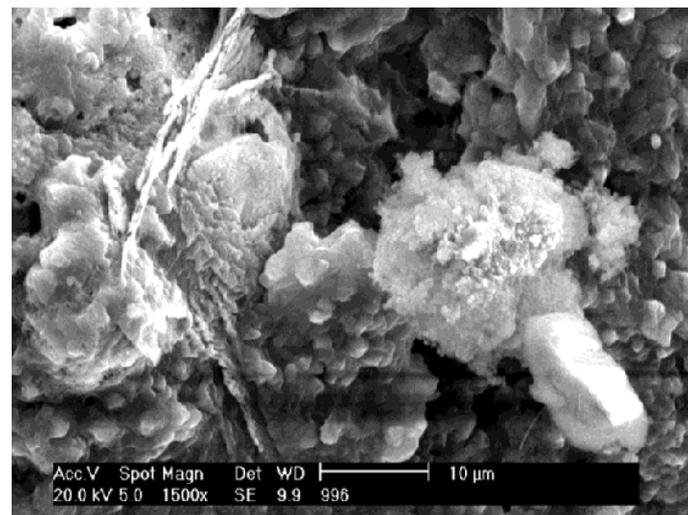


Figura 4.15 Micrografia de fragmento da amostra C: detalhes de cristais.

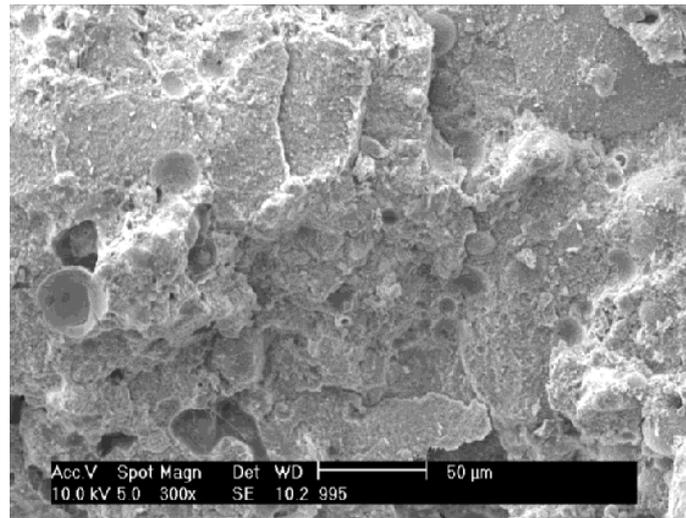


Figura 4.16 Micrografia de fragmento da amostra D: superfície de fratura.

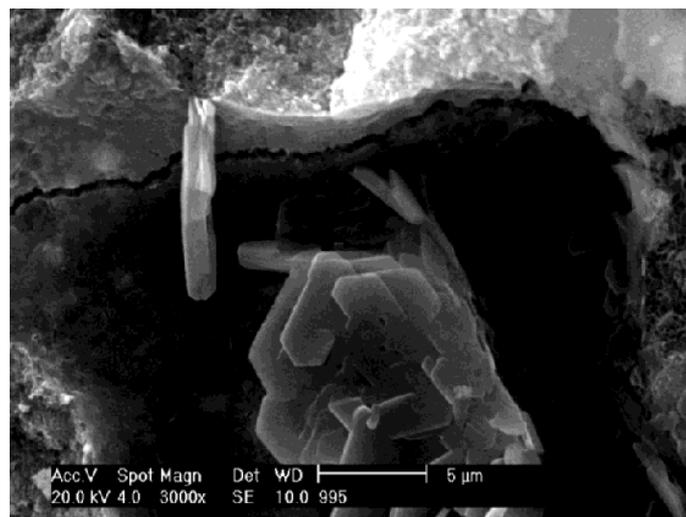


Figura 4.17 Micrografia de fragmento da amostra D: detalhes de cristais.

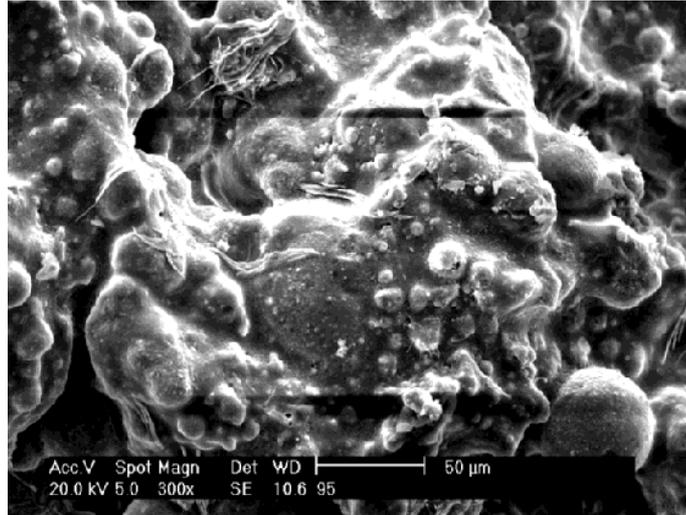


Figura 4.18 Micrografia de fragmento da amostra E: superfície de fratura.

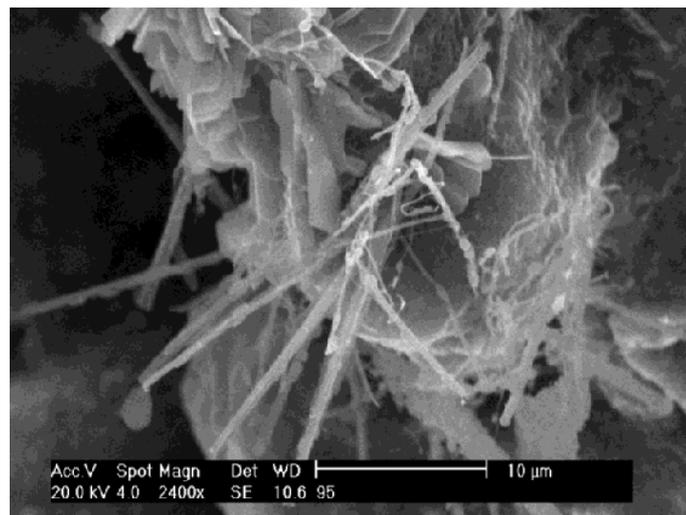


Figura 4.19 Micrografia de fragmento da amostra E: detalhes de cristais.

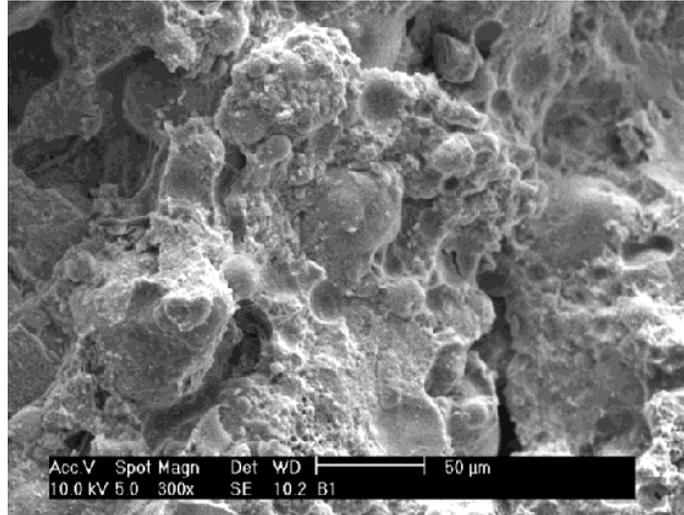


Figura 4.20 Micrografia de fragmento da amostra F: superfície de fratura.

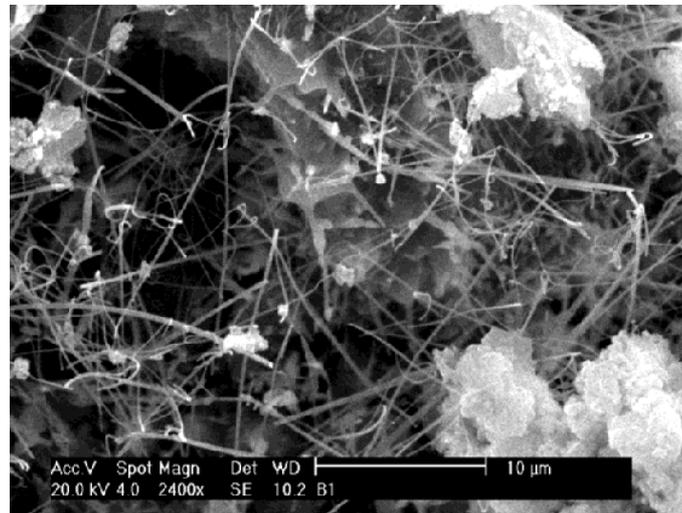


Figura 4.21 Micrografia de fragmento da amostra F: detalhes de cristais.

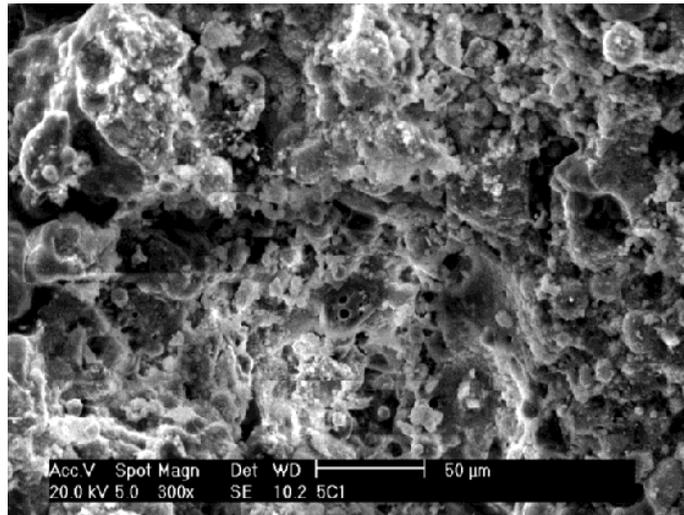


Figura 4.22 Micrografia de fragmento da amostra G: superfície de fratura.

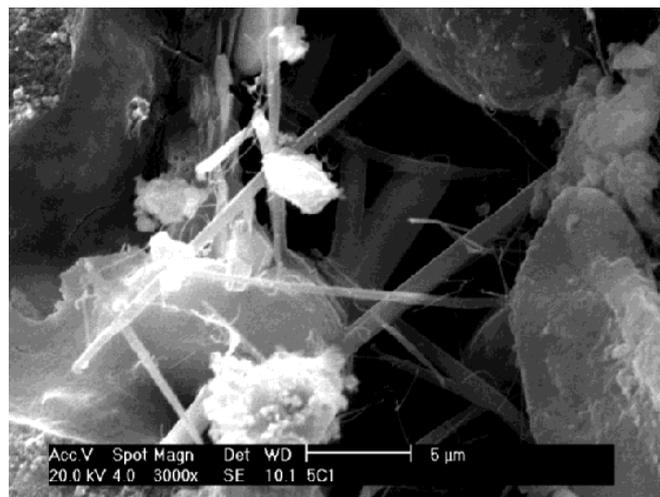


Figura 4.23 Micrografia de fragmento da amostra G: detalhes de cristais.

4.9 Fases Detectadas nas Pastas Pozolânicas

O objeto desse estudo, em particular, consiste na determinação das fases cristalinas presentes em todas as amostras do item anterior, incluídas as da cal hidratada e cinza volante. Espera-se detectar fases dos silicatos de cálcio hidratados, como comentado no capítulo relativo a reações pozolânicas.

Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico com padrões dado pelo International Center for Diffraction Data, através do Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS), que permite a identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados.

A Tabela 4.13 resume todas as fases identificadas na cal hidratada, na cinza volante e nas sete amostras de pastas pozolânicas com diferentes proporções, após ocorrerem as reações de hidratação. Os respectivos difratogramas encontram-se nos anexos.

Tabela 4.13 Identificação das fases dos componentes e das pastas pozolânicas.

AMOSTRAS	FASES IDENTIFICADAS
Cal hidratada	Ca(OH)_2 ; CaCO_3 ; Mg(OH)_2 ; MgO ; SiO_2 e $\text{CaMg(CO}_3)_2$
Cinza volante	SiO_2 (quartzo) e mulita
A	Ca(OH)_2 ; CaCO_3 ; Mg(OH)_2 ; $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$; SiO_2 (quartzo) e mulita
B	Ca(OH)_2 ; CaCO_3 ; Mg(OH)_2 ; $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$; SiO_2 (quartzo) e mulita
C	Ca(OH)_2 ; CaCO_3 ; Mg(OH)_2 ; $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$; SiO_2 (quartzo) e mulita
D	Ca(OH)_2 ; CaCO_3 ; Mg(OH)_2 ; $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$; SiO_2 (quartzo) e mulita
E	Ca(OH)_2 ; CaCO_3 ; Mg(OH)_2 ; $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$; SiO_2 (quartzo) e mulita
F	Ca(OH)_2 ; CaCO_3 ; Mg(OH)_2 ; $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$; SiO_2 (quartzo) e mulita
G	Ca(OH)_2 ; CaCO_3 ; Mg(OH)_2 ; SiO_2 (quartzo) e mulita

Não foram identificados os silicatos de cálcio hidratados em nenhuma das amostras da pasta pozolânica. Tal fato pode ter origem na relação entre CaO/SiO_2 (C/S) e na própria quantidade de água necessária à hidratação [Collepari, 1978; Fraay, 1989; Mehta, 1994; Neville, 1997]. Os picos formados também poderão estar sobrepostos, com intensidade relativa muito baixa ou mesmo na forma amorfa, dificultando dessa forma a identificação das fases formadas. Tal fato também poderá ter origem na grande quantidade de sílica presente na cinza, por possuir um pico muito intenso poderá estar dificultando a identificação das outras fases, como ocorre na hidratação do cimento Portland.

5 Conclusões e Sugestões

Neste capítulo, estão relacionadas as principais conclusões deste estudo, bem como sugestões para futuros trabalhos.

5.1 Conclusões

Em misturas (pastas) pozolânicas constituídas por cal hidratada, cinza volante e água concluí-se pela presente pesquisa que:

- É conciliável o uso de resíduo (cinza volante), produzido no Estado de Santa Catarina, na elaboração de produtos cimentantes, visando minimizar a poluição ambiental;
- É possível, através da imposição de restrições nos componentes da mistura, compatibilizar procedimentos laboratoriais com a teoria de delineamento de misturas;
- O método dos mínimos quadrados permite ajustar um modelo matemático do segundo grau, o qual descreve satisfatoriamente o processo de estabilização química;
- A utilização seqüencial da verificação da falta de ajuste, da significância estatística e da adequação do modelo dado pelo gráfico dos resíduos em função do valor predito, mostra-se como uma ferramenta eficaz na avaliação do ajuste do modelo;
- A equação ajustada juntamente com os gráficos triangular e/ou espacial permitem simular e prever os efeitos de interação entre as diversas percentagens dos componentes, na formação das propriedades mecânicas do produto final;
- Os procedimentos adotados possibilitam a otimização de uma composição simples entre os componentes, resultando em uma resposta máxima na propriedade mecânica predita;
- As afirmações acima confirmam a possibilidade da aplicação da teoria de delineamento de misturas e superfície de resposta em pastas pozolânicas;
- O procedimento denominado por “Metodologia de Restrições Sucessivas sobre Superfícies de Resposta” mostra-se eficaz na otimização de misturas;

- A metodologia utilizada neste trabalho mostra-se mais eficaz que a convencional, possibilitando a substituição da metodologia tradicional pela metodologia alternativa;
- A visualização da microestrutura das pastas pozolânicas, por microscopia eletrônica de varredura, apresenta nas superfícies de ruptura observadas a presença de poros, fases cristalinas e amorfas; e
- Os ensaios de difração de raios X detectaram nas amostras a presença de sílica amorfa e das seguintes fases cristalinas: Ca(OH)_2 [44-1481], CaCO_3 [47-1743], Mg(OH)_2 [44-1482], MgO [45-0946], SiO_2 [43-0596], $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{OH.H}_2\text{O}$ [35-0964] e mulita [15-0776].

5.2 Sugestões

Este trabalho abre caminho para a utilização da teoria de delineamento de misturas e superfícies de resposta na formulação de misturas pozolânicas. Apresenta potencialidade de aplicação no desenvolvimento de pastas pozolânicas, em misturas com cimento Portland e na área rodoviária, em particular na execução de estruturas de pavimentos. Recomendam-se outros estudos, como:

- Verificar a aplicabilidade desses procedimentos para outras propriedades mecânicas, como resistência à compressão simples e módulo de elasticidade;
- Testar misturas pozolânicas com quatro ou mais componentes (incluindo agregados);
- Testar diversos tipos de solos arenosos compatíveis com esse tipo de pasta cimentante;
- Desenvolver estudo detalhado sobre as reações que ocorrem entre a cal hidratada, cinza volante e água; e
- Testar a metodologia de restrições sucessivas sobre superfícies de resposta na formulação de misturas na produção de argamassas e concretos de cimento Portland.

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, v. 68, n. 858, p. 71-75,1996.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos. Campinas, Editora da UNICAMP, 1995.
- BARSA. Encyclopaedia Britannica Editores Ltda. São Paulo, SP, 1980, v. 12.
- BERNARDES JUNIOR, C. Classificação dos Resíduos Sólidos Industriais. São Paulo – SP, CETESB, 1983
- BOX, G. E. P.; HUNTER, H. G.; HUNTER, J. S. Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building. New York, Wiley, 1978.
- BRASIL. Departamento Nacional de Estradas de Rodagem. Índice de Normas Rodoviárias do DNER – 1986. Instituto de Pesquisas rodoviárias. Rio de Janeiro - RJ, 1986.
- BRASIL. Departamento Nacional de Estradas de Rodagem. Terminologia Rodoviária – 1320 Termos. Instituto de Pesquisas Rodoviárias. Rio de Janeiro, 1983.
- BRASIL. Técnicas de Produção mais Limpa na Indústria. Desenvolvimento Sustentável: Experiências Brasileiras. Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal. Brasília,1987a.
- BRASIL. Departamento Nacional de Estradas de Rodagem. Determinação da Resistência à Compressão Simples de Solos Estabilizados com Cinza Volante e Cal Hidratada. DNER - ME 180/87. Rio de Janeiro, 1987b.
- BRASIL. Departamento Nacional de Estradas de Rodagem. Determinação da Resistência à Tração por Compressão Diametral de Solos Estabilizados com Cinza Volante e Cal Hidratada. DNER - ME 181/87. Rio de Janeiro, 1987c.
- BRASIL. ABNT - NBR 10004. Classe dos Resíduos Sólidos Industriais. 2000a.
- BRASIL. ABNT - NBR 10006. Solubilização de Resíduos Sólidos. 2000b.
- CAMPISI, B.; CHICCI, D.; VOJNOVIC, D.; PHAN-THAN-LUU, R. Experimental Design for a Pharmaceutical Formulation: Optimization and Robustness. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, v. 18, n. 1, p. 57-65, 1998.

- CHICK, L. A.; PIEPEL, G. Statistically Designed Optimization of a Glass Composition. Journal of the American Ceramic Society, v. 67, n. 11, p. 763-768, 1984.
- COLLEPARDI, M.;BALDINI, G.; PAURI, M. The Effect of Pozzolans on the Tricalcium Aluminate. Cement and Concrete Research, v. 8, n. 6, p. 741-751, 1978.
- CORDON, W. A. Properties, Avaluation, and Control of Engineering Materials. McGraw-Hill, Inc. Printed in the United States of America, 1979.
- CORNELL, J. A. Experiments with Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixture Data. 2. ed. New York, Wiley, 1990b.
- CORNELL, J. A. How to Run Mixture Experiments for Product Quality. American Society for Quality Control, V. 5, 1990a.
- CROSIER, R. B. Mixtures Experiments: Geometry and Pseudocomponents. Technometrics, n. 26, p. 209-216, 1984.
- DEMING, S. N. Experimental Designs: Response Surfaces in Chemometrics Mathematics and Statistics in Chemistry. Kowalski, B. R. Ed, 1999.
- DER/SC. Secretaria de Estado dos Transportes. Ensaio de Compactação de Solos com Equipamento Miniatura. Departamento de Estradas de Rodagem do Estado de Santa Catarina (DER-SC). Diretoria de estudos e Projetos, Laboratório Central, Florianópolis, Santa Catarina.
- EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Estudo Expedito de Solos do Estado do Rio Grande do Sul e parte de Santa Catarina, para Fins de Classificação, Correção e Legenda Preliminar. Rio de Janeiro, 1980. 262 p.
- EMERIM, E. G. Educação Ambiental para o Setor de Transportes. 3º Encontro Ibero-Americano de Unidades Ambientais do Setor Transportes. Florianópolis, SC, novembro de 1998.
- ESTRELLA, S. P. Diagnóstico de Resíduos Sólidos Industriais em Santa Catarina – Perspectiva de uso na Construção Civil. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Civil, Florianópolis, SC, 1996.
- FINEP. Relatório FINEP: Reaproveitamento de Cinza da Queima do Carvão Mineral. Florianópolis - SC, julho de 2000.

- FRAAY, A. L. A.; BIJEN, J. M.; DE HAAN, Y. M. The Reaction of Fly Ash in Concrete: a Critical Examination. Cement and Concrete Research, v. 19, n. 2, p. 235-246, 1989.
- JURAN, J. M.; GRZYNA, F. M. Controle de Qualidade - Métodos Especiais de Apoio à Qualidade (Handbook). Editora McGraw-Hill Ltda, São Paulo – SP, 1993.
- KHURI, A.; CORNELL, J. A. Response Surfaces Designs and Analyses. 2. ed. New York, Marcel Dekker, 1996.
- MADERMA LEITE, J. G.; NOLASCO, M. A.; MENDES FILHO, J. T. Estradas e Meio Ambiente: Sugestão de alguns Temas para Estudos e Pesquisas. Simpósio Brasileiro sobre Estradas e a Interface Ambiental. Foz do Iguaçu, junho de 2002.
- 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, v. 23, n. 10, p. 993-998, 1997.
- MATOSKI, A. Gestão de Qualidade Ambiental – Aspectos Educacionais. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Foz do Iguaçu, setembro de 1997.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto. Estrutura, Propriedade e Materiais. São Paulo, Ed. Pini, 1999.
- MONTGOMERY, A. D. Design and Analysis of Experiments. 4 ed. New York, Wiley, 1996.
- MYERS, H. R.; MONTGOMERY, D. C. Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments. New York, Wiley, 1995.
- NAMBISAN, S. S. (Ed.). The 2020 Vision of Air Transportation: Emerging Issues and Innovative Solutions. Proceedings of the 26th International Air Transportation Conference. San Francisco, June/2000.
- YANG, N. C. New Paving Concept for Newark Airport. Civil Engineering – ASCE, set. 1970.
- Nardi, J. V. Projeto 03 - Projeto e Construção de 1 km de Pista Experimental com Solo-Cal-Cinza Volante em Nova Brasília - SC (1ª Etapa). Núcleo de Desenvolvimento Tecnológico de Transportes da Universidade Federal de Santa Catarina (NDTT-UFSC). Florianópolis – SC, 1978a.

NARDI, J. V. Determinação da Resistência à Compressão Simples de Misturas de Solo Estabilizado com Cinza Volante e Cal Hidratada – Tentativa de Método de Ensaio. XIV Reunião Anual de Pavimentação, v. 1, p. 147-159, João Pessoa – PB, 1978b.

NARDI, J. V. Cinza Volante e Cal Hidratada na Estabilização de Solos Arenosos para Construção de Sub-Bases e Bases de Pavimentos. Instituto de Pesquisas Rodoviárias. Publicação nº 695/33, Rio de Janeiro, 1987a. 93 p.

NARDI, J. V. Uma Proposta Analítica para Controle e Previsão do Comportamento Estrutural na Execução de Pavimentos Semi-Rígidos. 22^a Reunião Anual de Pavimentação. Maceió – AL, 1987b.

NARDI, J. V. Nova Abordagem no Tratamento de Misturas na Estabilização Química dos Solos. 35^a Reunião Anual de Pavimentação. Rio de Janeiro, outubro de 2004a.

NARDI, J. V. Projeto de Acréscimo de 1 km de Pista Experimental com Solo-Cinza Volante-Cal em Nova Brasília/SC. Instituto de Pesquisas Rodoviárias. Relatório Final, Rio de Janeiro, 1985a. 42 p.

NARDI, J. V. Use of Power Plants Ash in Airport Pavements Structures. 2003 International Conference Airports: Planning, Infrastructure & Environment. Rio de Janeiro - RJ, 2003a.

NARDI, J. V.; HOTZA, D. Termelétricas da Região Sul do Brasil Enfocadas como Agentes de Poluição Ambiental: Solução do Problema da Cinza em Função da Engenharia Rodoviária. 3^o Encontro Ibero-Americano de Unidades Ambientais do Setor Transportes. Florianópolis, novembro de 1998.

NARDI, J. V.; HOTZA, D. Minimização de Custos em Misturas Cerâmicas Cimentantes. Associação Brasileira de Cerâmica. Curitiba, 48^o Congresso Brasileiro de Cerâmica, Área 15, Referência 15-02, 2004d.

NARDI, J. V.; ACCHAR, W.; HOTZA, D. Enhancing the Properties of Ceramic Products Through Mixture Design and Response Surface Analysis. Journal of the European Ceramic Society, v. 24, p., 375-379, 2004c.

NARDI, J. V.; HOTZA, D. Determination of Composition of Pozzolanic Waste Mixtures with Optimized Compressive Strength. Materials Research, v. 7, p. 373-375, 2004e.

NARDI, J. V.; HOTZA, D. Mixture Design and Response Surface Analysis of Pozzolanic Products. Materials Science Forum. v. 416-418, p. 537-542, 2003b.

NARDI, J. V.; HOTZA, D. Poluição Ambiental Causada pelas Cinzas e sua Utilização na Construção de Estradas. Simpósio Brasileiro Sobre Estradas e a Interface Ambiental. Foz do Iguaçu, junho de 2002.

NARDI, J. V.; HOTZA, D.; BARBETTA, P. A.; ACCHAR, W.; MACCARINI, M. Definição do Ajuste de Modelo Matemático em Material Cerâmico Cimentante através de um Controle Estatístico mais Eficaz. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto Alegre, novembro de 2004b.

NARDI, J. V.; MEDINA, J. Estabilização de Areia de Duna com Cal e Cinza Volante – 1ª Fase, 2ª Etapa. Instituto de Pesquisas Rodoviárias. Relatório nº 2 (Estudos de Laboratório), Rio de Janeiro, 1977. 50 p.

NARDI, J. V.; PITTA, A. S. Projeto de Aproveitamento de Rejeitos Provindos de Termoelétricas através da Queima do Carvão Vapor, para a Construção de Pavimentos. Associação Brasileira de Pavimentação. 20ª Reunião Anual de Pavimentação, v. 1, p. 223-244, Fortaleza, 1985.

NEVILLE, A. M. Propriedades do Concreto. 2ª ed. São Paulo, Ed. Pini, 1997.

OLIVEIRA, J. B; JACOMINE, P. K. T; CAMARGO, M. Classes Gerais de Solos do Brasil – Guia Auxiliar para o seu Reconhecimento. UNESP- FUNEP. 2ª ed. Jaboticabal, 1992.

PIEPEL, G. F. Defining Consistent Constraint Regions in Mixture Experiments. Technometrics, n. 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, v. 80, n. 12, p. 3038-3044, 1997.

PINTO, S.; PREUSSLER, E. S; GONÇALVES, J. V. S. Método de Projeto de Pavimento Semi-Rígido: Aplicação para o Caso de Base Pozolânica. Instituto de Pesquisas Rodoviárias. Publicação 693/22, Rio de Janeiro - RJ, 1984. 43 p.

SANTA CATARINA. Gabinete de Planejamento e Coordenação Geral (GAPLAN). Atlas de Santa Catarina. Rio de Janeiro, 1986.

SCHABBACH, L. M. Formulação de fritas Cerâmicas utilizando Delineamento de Misturas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis – SC, março, 1999.

STATISTICA. Industrial Statistics. Statsoft, Inc. Volume IV, Printed in the United States of America, 1995.

TURNER-FAIRBANK HIGHWAY RESEARCH CENTER. Coal Fly Ash – Stabilized Base. <http://www.tfsrc.gov/hnr20/recycle/waste/cfa55.htm>. Acesso em novembro/2004.

VIRGINEA FAIRWEATHER, V.; BYINGTON, M. L. Fly Ash Pavements, Run Ways to Take Off.? Civil Engineering, ASCE, v. 45, n. 8, p. 57, ago., 1975.

YANG, C. H.; LI, Y. J. and WEN, T.C. Mixture Design Approach to PEG-PPG-PTMG Ternary Polyol-Based Waterborne Polyurethanes. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 36, n. 5, p. 1614-1621, 1997.

Anexos

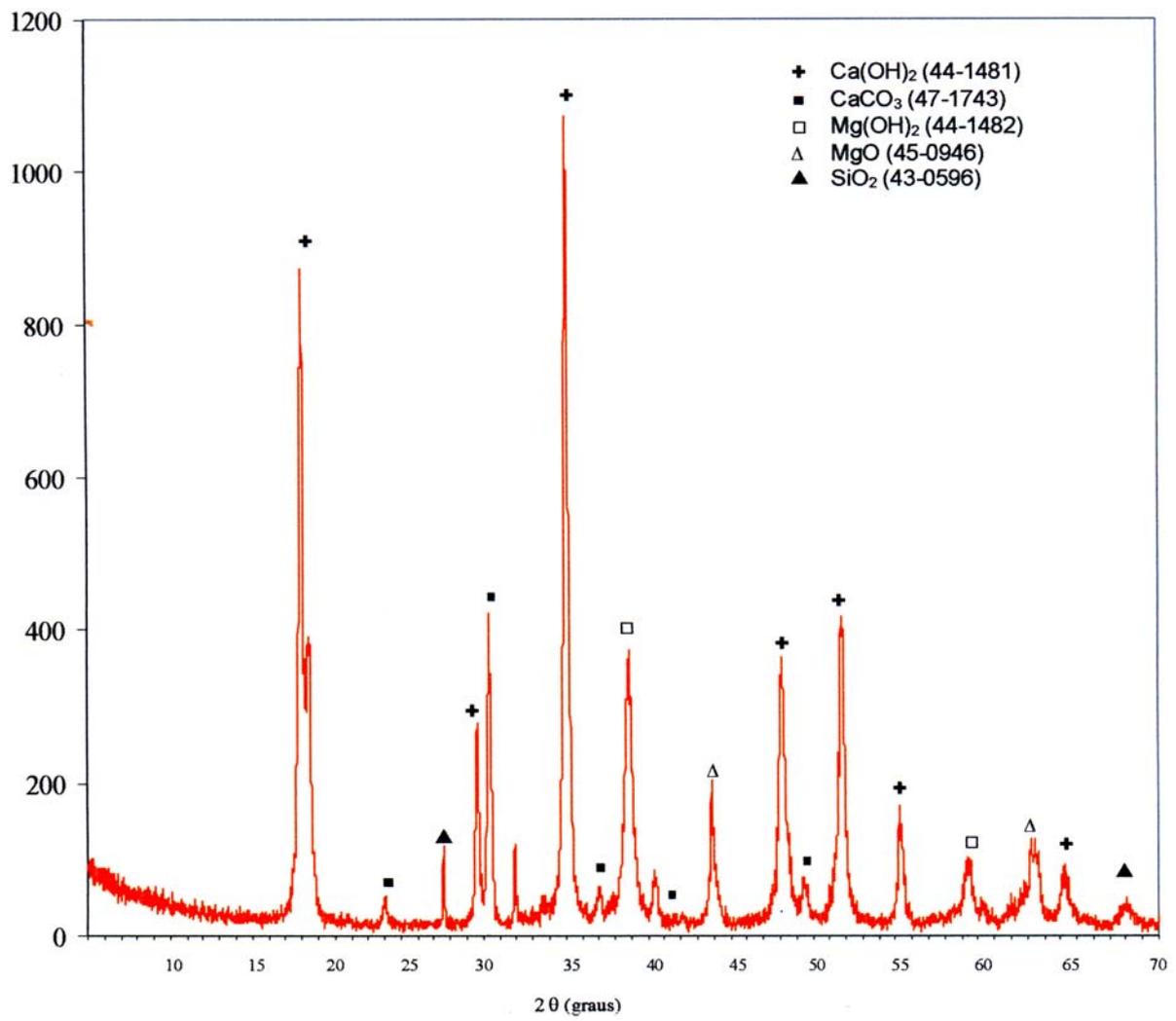


Figura A.1 Difratoograma da cal hidratada

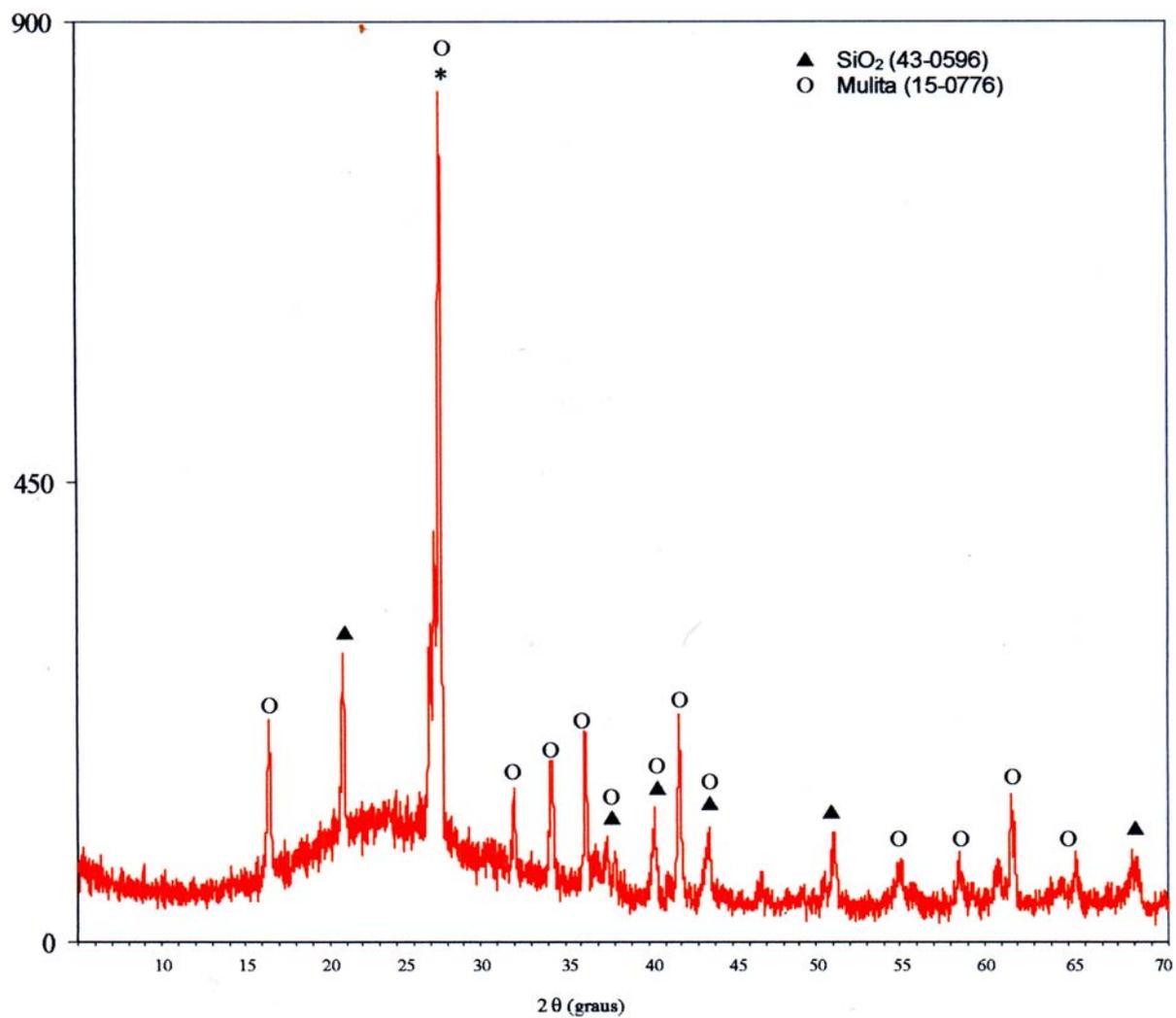


Figura A.2 Difratoograma da cinza volante

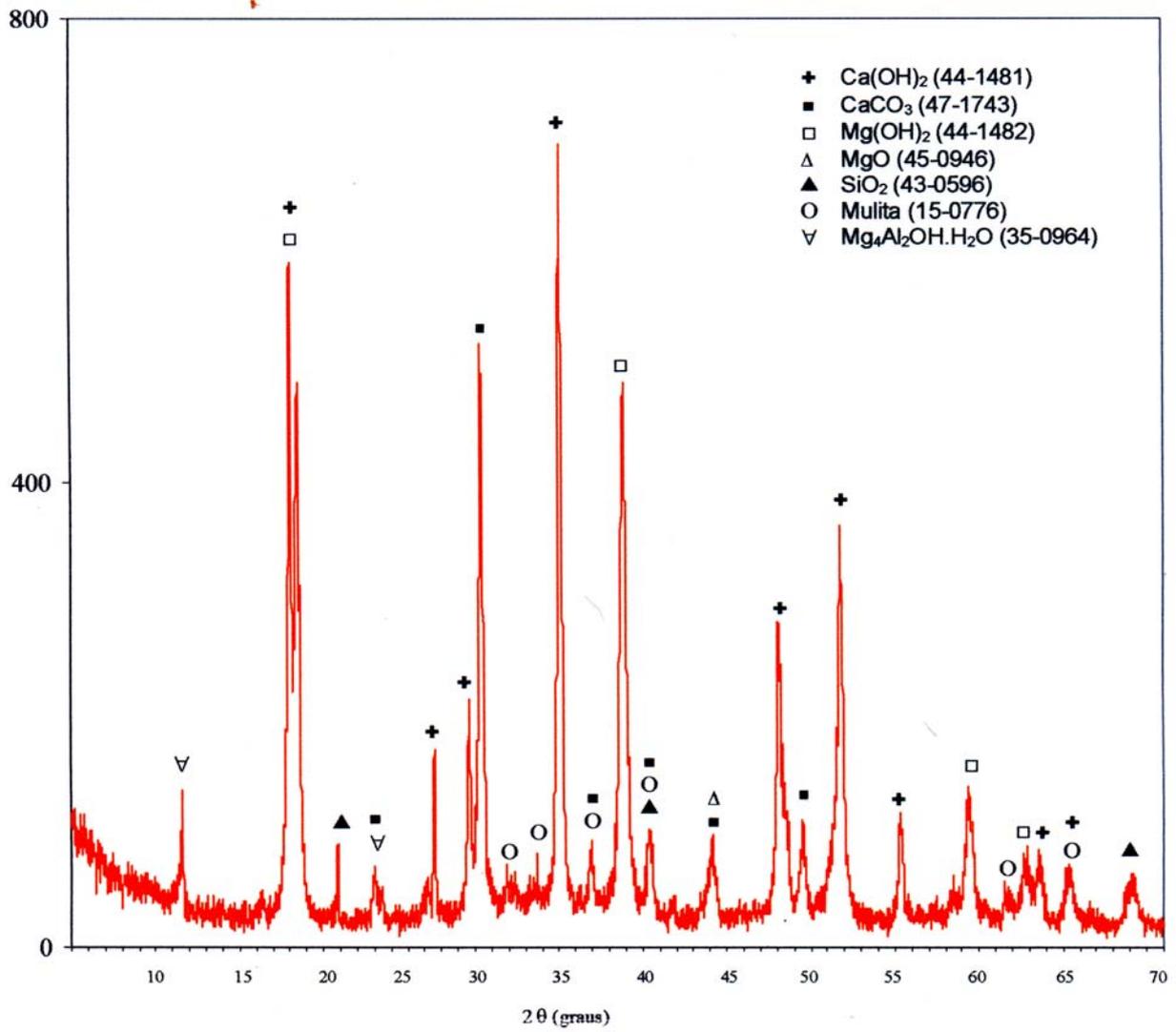


Figura A.3 Difratoograma da amostra A (72,50% de cal hidratada, 10,00% de cinza volante e 17,50% de água).

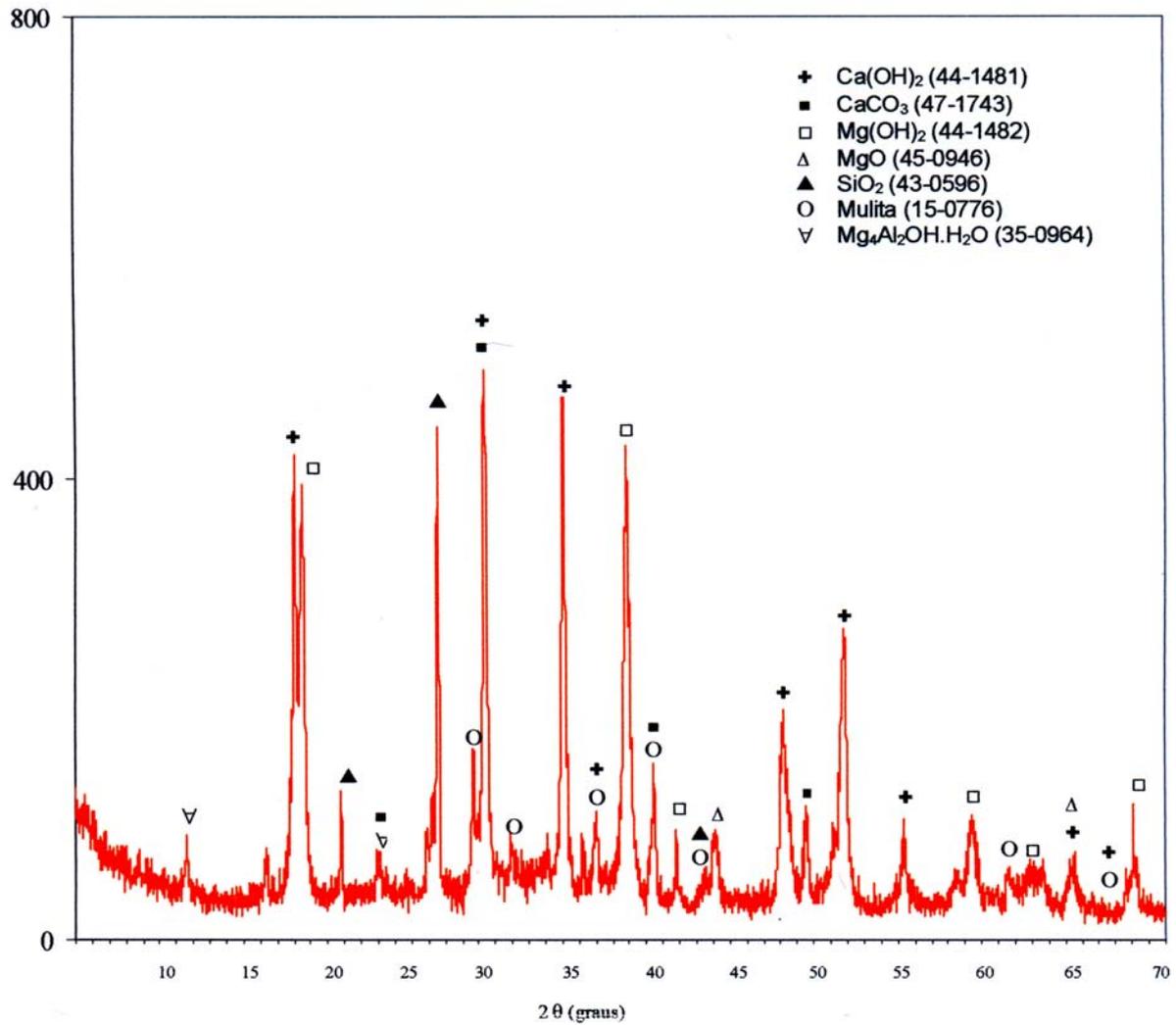


Figura A.4 Difratoograma da amostra B (56,88% de cal hidratada, 25,62% de cinza volante e 17,50% de água).

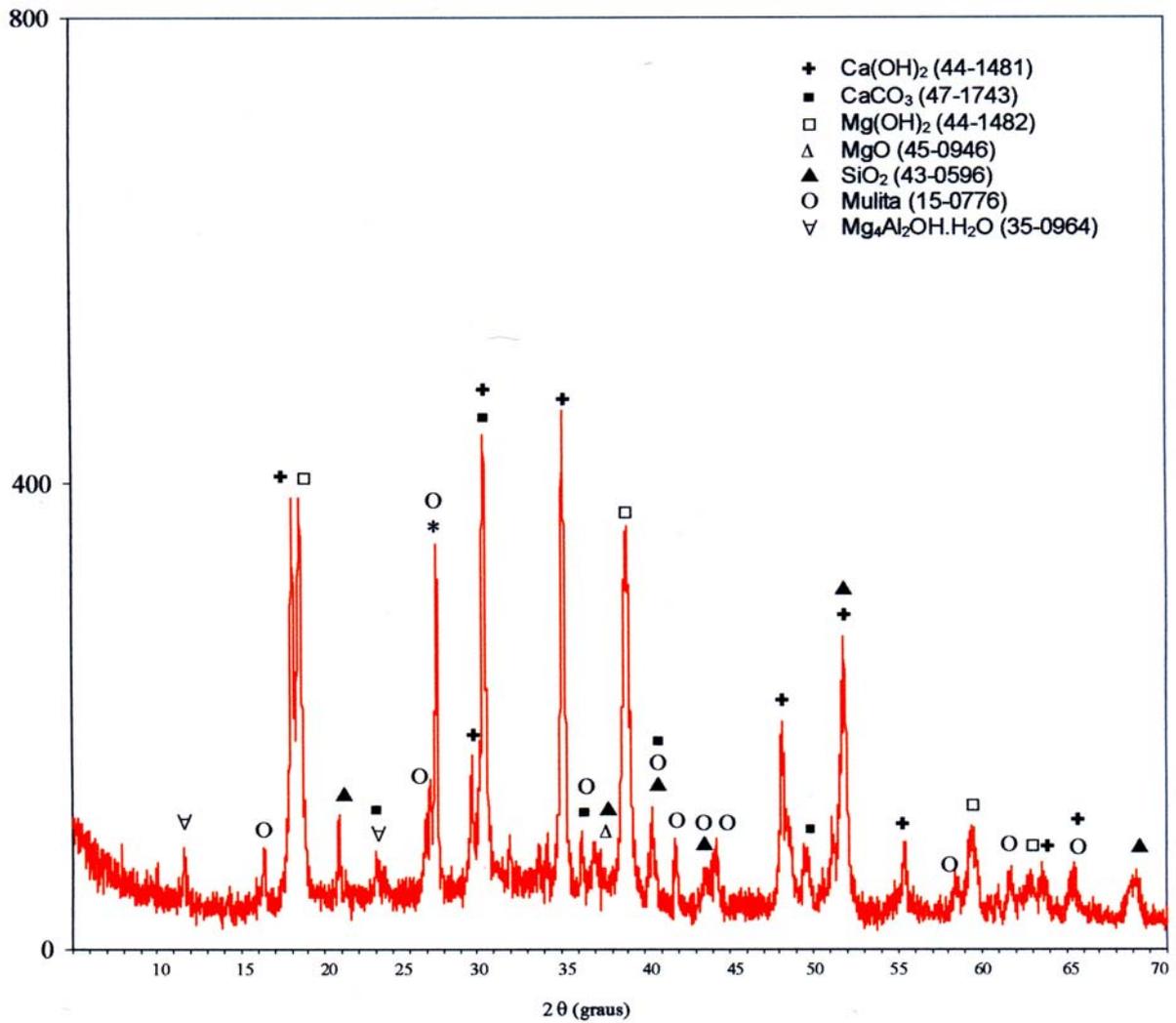


Figura A.5 Difratoograma da amostra C (49,06% de cal hidratada, 33,44% de cinza volante e 17,50% de água).

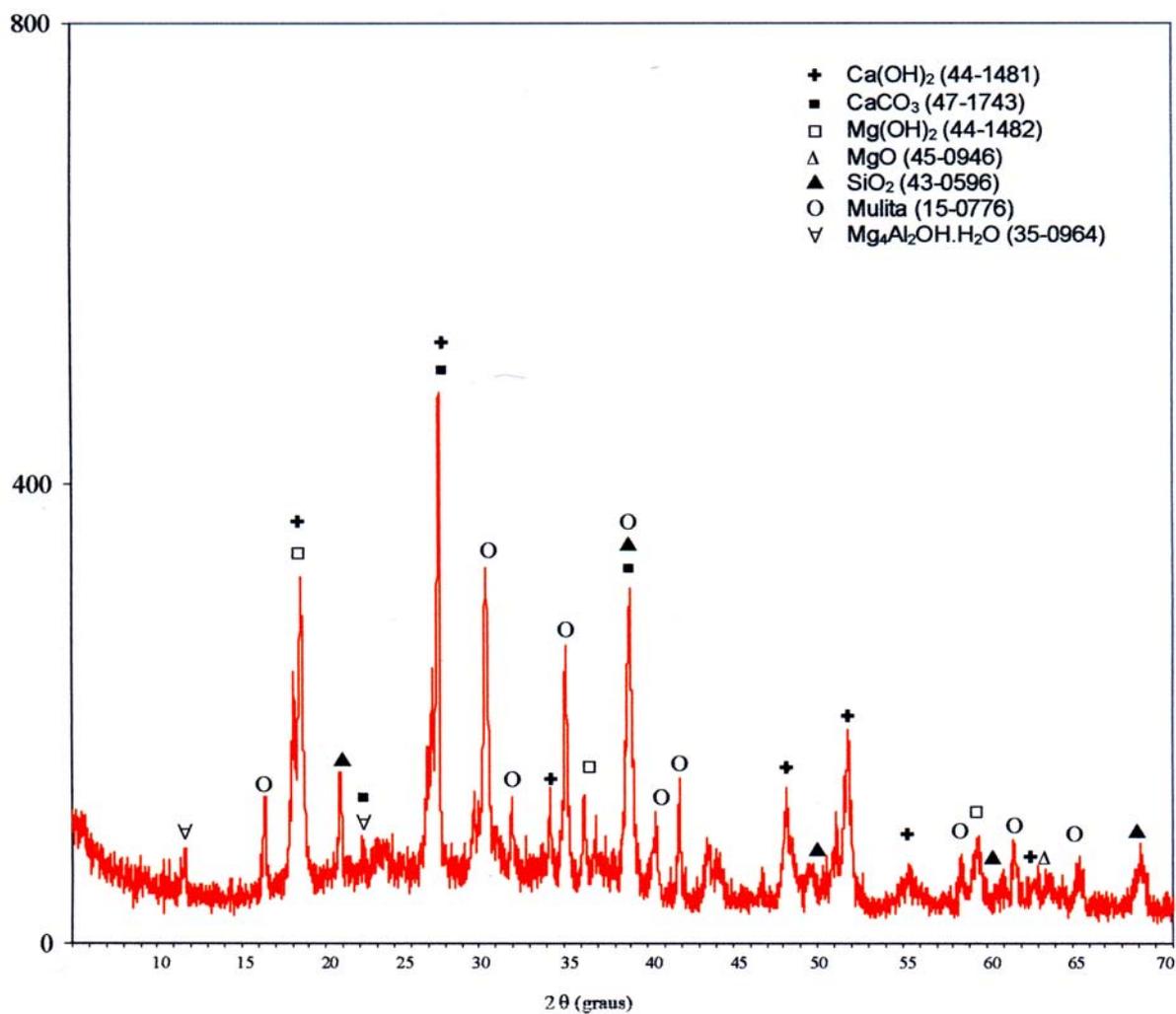


Figura A.6 Difractograma da amostra D (33,44% de cal hidratada, 49,06% de cinza volante e 17,50% de água).

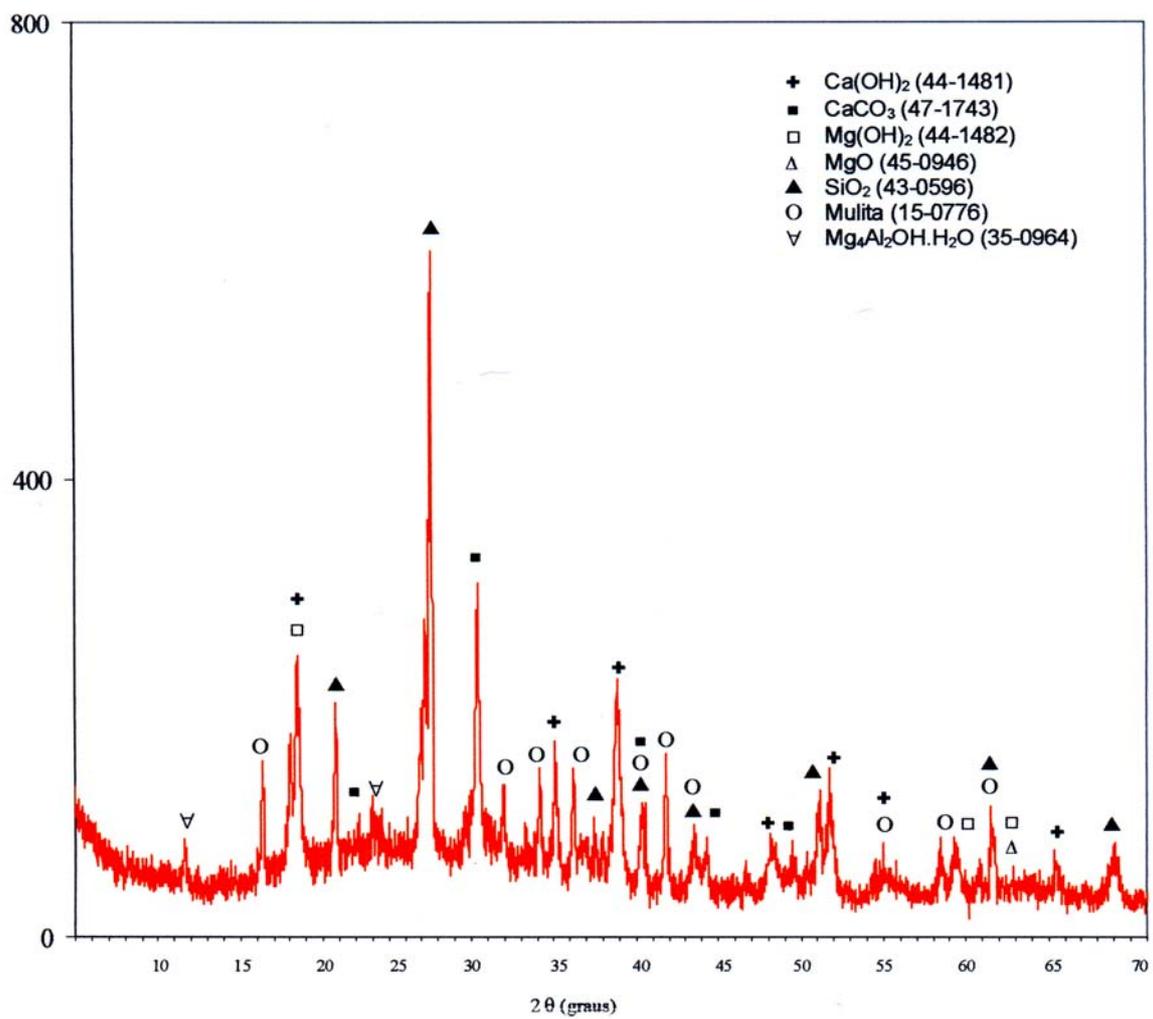


Figura A.7 Difractograma da amostra E (25,63% de cal hidratada, 56,87% de cinza volante e 17,50% de água).

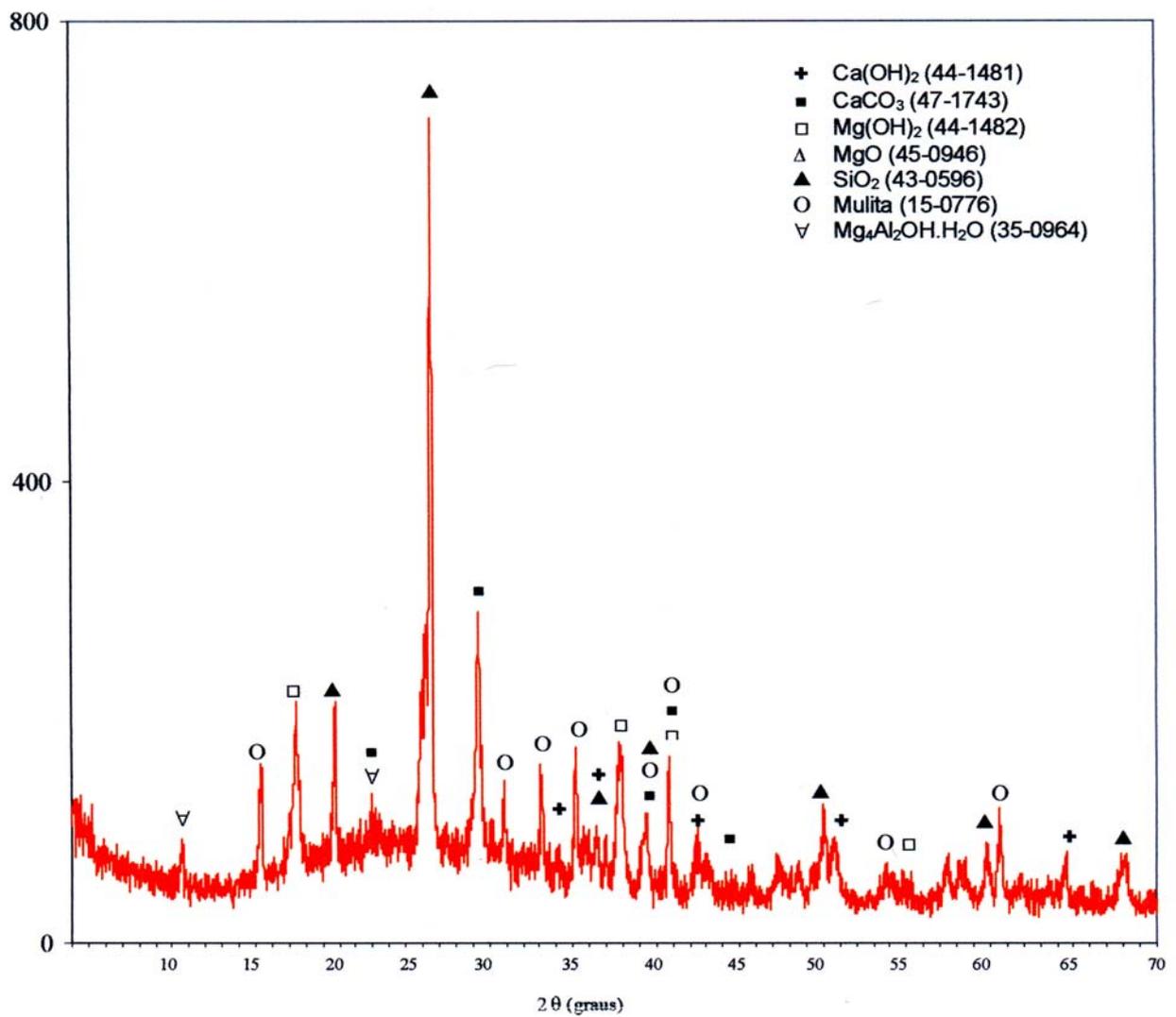


Figura A.8 Difratoograma da amostra F (17,81% de cal hidratada, 64,69% de cinza volante e 17,50% de água).

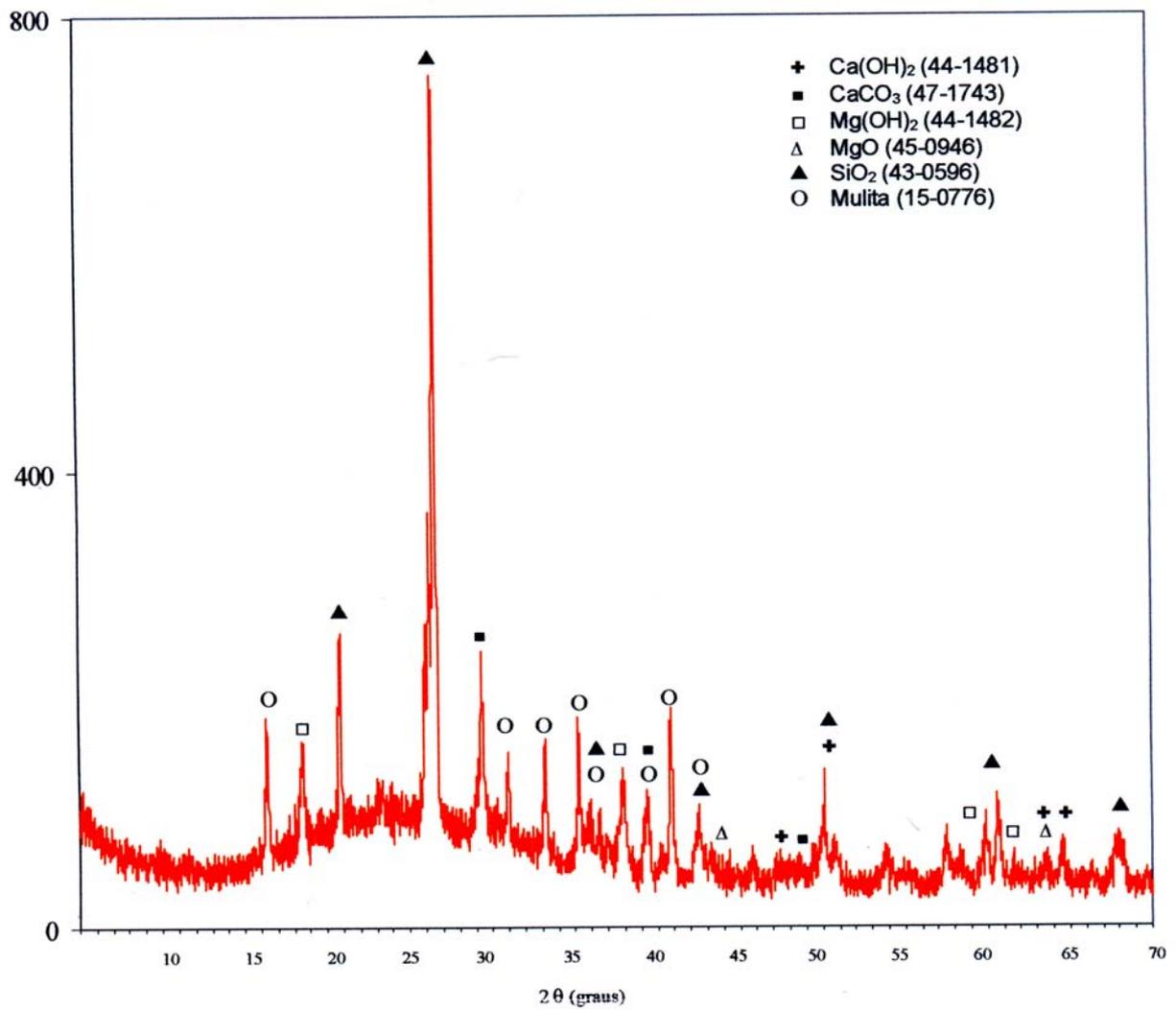


Figura A.9 Difratoograma da amostra G (10,00% de cal hidratada, 72,50% de cinza volante e 17,50% de água).