

**DESENVOLVIMENTO DE ROCHA ARTIFICIAL COM PÓ DE
ROCHA E AGLOMERANTE POLIMÉRICO E GEOPOLIMÉRICO**

MARIANE COSTALONGA DE AGUIAR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
MAIO – 2016**

DESENVOLVIMENTO DE ROCHA ARTIFICIAL COM PÓ DE ROCHA E AGLOMERANTE POLIMÉRICO E GEOPOLIMÉRICO

MARIANE COSTALONGA DE AGUIAR

Tese apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais”.

Orientador: Prof. Dr. Angelus Giuseppe Pereira da Silva

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
MAIO– 2016

DESENVOLVIMENTO DE ROCHA ARTIFICIAL COM PÓ DE
ROCHA E AGLOMERANTE POLIMÉRICO E GEOPOLIMÉRICO

MARIANE COSTALONGA DE AGUIAR

“Tese de Doutorado apresentada ao Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais”.

Aprovada em 13 de maio de 2016

Comissão Examinadora:

Prof^a. Alline Sardinha Cordeiro de Moraes (D. Sc., Eng. e Ciências dos Materiais) - IFF

Prof^a. Márcia Giardinieri de Azevedo (D. Sc., Eng. e Ciências dos Materiais) - UENF.

Prof. José Nilson França de Holanda (D. Sc., Eng. e Ciências dos Materiais) - UENF

Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva (D. Sc., Eng. e Ciências dos Materiais)
UENF
Orientador

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por esta conquista, oportunidade e por me dar forças em todos os momentos.

A minha família, meus pais Ana Cecília e Miguel e minhas irmãs Solange e Yasmim. Pelo amor, apoio, confiança, incentivo e por compreender a minha ausência por varias vezes durante esses longos anos de estudo.

Ao meu namorado Tiago Bessa, pela paciência, apoio, ajuda e por compreender minha ausência principalmente na finalização deste trabalho.

As minhas companheiras de República, Flaviane Guedes e Darlielva Freitas pela companhia, risos, desabafos e amizade.

Aos amigos que Campos me deu: Alline Moraes, Lara Pessin, Daniela Oss, Katia Faria, Thais Caldas, Paula de Paulla, Darlan Marun, Thiago Freitas.

Ao amigo Valdenir Junior pela amizade e companhia durante esses anos de ida e vinda de Cachoeiro a Campos.

A amiga Michelle Babisk pela amizade e por toda a ajuda durante o trabalho para mexer com o programa Simplex e ao Igor também pela ajuda no Simplex.

Ao André Abilio pela ajuda na confecção dos geopolímeros.

Ao meu orientador, Angelus Giuseppe Pereira da Silva, pela paciência, ensinamentos e pela oportunidade de fazer o doutorado.

A todos os professores do LAMAV pelos ensinamentos.

Aos técnicos por toda ajuda durante a realização dos ensaios: Renan, Michel e Milton.

A empresa SUCAMAR pelo mármore cedido para este trabalho.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia de Ciência dos Materiais, pela oportunidade desde doutorado.

A Faperj pela bolsa de estudo que possibilitou a dedicação neste trabalho.

Aqueles que não foram citados, mas, que, de alguma forma, contribuíram para minha formação academia e pessoal, e para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Índices de Figuras.....	V
Índices de Tabelas.....	VIII
Quadros.....	XII
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
1.INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo geral.....	3
2.2. Objetivos específicos.....	3
3. JUSTIFICATIVA	4
4. REVISÃO DA LITERATURA	5
4.1. Materiais compósitos.....	5
4.1.1. Classificação.....	6
4.1.2. Propriedades.....	6
4.1.3. Processos de fabricação de materiais compósitos.....	7
4.2. Matriz polimérica.....	9
4.3. Resina.....	11
4.3.1. Resina Epóxi.....	12
4.4. Geopolímero.....	13
4.4.1. Estrutura e aplicações dos geopolímeros.....	14
4.4.1.1. Estrutura.....	14
4.4.1.2. Aplicações.....	16
4.5. Matérias-primas sólidas utilizadas na fabricação de geopolímeros.....	19
4.5.1. Metacaulim.....	19
4.5.2. Cimento Portland.....	20
4.5.3. Ativadores químicos.....	21
4.6. Fatores que afetam o grau de polimerização e a resistência dos geopolímeros.....	22
4.7. Compósitos de matriz geopolimérica.....	24
4.8. Rocha Ornamental.....	25
4.8.1. Mármore.....	25

4.9. Resíduos da Indústria de Rocha Ornamenta.....	26
4.9.1. Resíduos.....	28
4.9.2. Classificação.....	28
4.10. Rocha Artificial.....	29
4.11. Produção de rocha artificial.....	31
4.12. Uso de resíduos na produção de rochas artificiais.....	34
4.13. Planejamento de Experimento.....	40
4.13.1. Planejamento em rede simplex.....	41
4.13.1.1. Rede simplex: Formulação de modelos matemáticos.....	42
4.13.1.2. Representação da forma polinomial canônica.....	45
4.14. Considerações finais.....	46
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
5.1. Materiais.....	47
5.1.1. Resina.....	47
5.1.2. Geopolímero.....	47
5.2. Componentes utilizados para a fabricação do geopolímero.....	48
5.3. Preparação do resíduo do mármore.....	50
5.4. Metodologia.....	50
5.4.1. Caracterização mineralógica do resíduo.....	51
5.4.1.1. Difração de raios-X.....	51
5.4.2. Caracterização química.....	52
5.4.2.1. Fluorescência de raios-X	52
5.4.3. Caracterização física.....	52
5.4.3.1. Distribuição de tamanhos de partícula.....	52
5.4.3.2. Densidade real.....	52
5.4.5. Caracterização morfológica.....	52
5.4.5.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	52
5.4.5.2. Microscopia Confocal.....	53
5.5. Planejamento de experimento.....	53
5.5.1. Modelos matemáticos.....	53
5.5.2. Programa Statistica.....	54
5.5.3. Avaliação dos modelos.....	54

5.5.4. Preparação das misturas.....	62
5.6. Processamento dos corpos de prova.....	62
5.6.1. Ensaio físicos e mecânicos dos corpos de prova.....	64
5.6.1.1. Absorção de água.....	64
5.6.1.2 Resistência à compressão.....	65
5.6.1.3 Resistência à flexão (flexão em três pontos).....	65
5.6.1.4 Densidade aparente.....	65
5.7. Análise microestrutural.....	66
5.7.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	66
5.7.2. Microscopia Confocal.....	66
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
6.1. Características das matérias-primas.....	67
6.1.1. Composição química e mineralógica do resíduo do mármore.....	67
6.1.2. Distribuição de tamanhos de partículas.....	68
6.1.3. Caracterização microestrutural.....	70
6.1.3.1. Caracterização do pó do mármore.....	70
6.2. Índices físicos.....	73
6.3. Propriedades mecânicas.....	78
6.4. Análise Microestrutural.....	84
6.4.1. Microscopia Confocal.....	84
6.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	89
6.5. Planejamento de Experimento – Rede Simplex.....	92
6.5.1. Análise quanto à densidade – Resina.....	93
6.5.1.1. Modelo Linear.....	93
6.5.1.2. Modelo Quadrático.....	98
6.5.1.3. Modelo Cúbico Especial.....	103
6.5.1.4. Comparativo entre os modelos para densidade – Resina.....	107
6.5.2. Análise quando à densidade – Geopolímero.....	108
6.5.2.1. Modelo Linear.....	108
6.5.2.2. Modelo Quadrático.....	110
6.5.2.3. Modelo Cúbico Especial.....	112
6.5.2.4. Comparativo entre os modelos para densidade – Geopolímero....	114
6.5.3. Análise quanto à resistência mecânica – Resina.....	115

6.4.3.1. Modelo Linear.....	115
6.4.3.2. Modelo Quadrático.....	117
6.4.3.3. Modelo Cúbico Especial.....	119
6.4.3.4. Comparativo entre os modelos para resistência mecânica – Resina.....	122
6.4.4. Análise quanto à resistência mecânica – Geopolímero.....	123
6.4.4.1. Modelo Linear.....	123
6.4.4.2. Modelo Quadrático.....	124
6.4.4.3. Modelo Cúbico Especial.....	127
6.4.4.4. Comparativo entre os modelos para resistência mecânica – Geopolímero.....	129
7. CONCLUSÕES.....	131
8. SUGESTÕES.....	133
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	134

ÍNDICES DE FIGURAS

Figura 1.1. Fluxograma de fabricação de rochas artificiais.....	2
Figura 4.1. Anel Epóxi.....	12
Figura 4.2. Estrutura molecular de uma resina epóxi.....	13
Figura 4.3. Estrutura e ordenamento dos geopolímeros.....	15
Figura 4.4. Estrutura tridimensional dos geopolímeros	16
Figura 4.5. Aplicações dos geopolímeros a partir da relação Si/Al.....	17
Figura 4.6. Comportamento térmico da caulinita.....	19
Figura 4.7. Etapas de fabricação da pedra tecnológica (compósito de pedra).....	32
Figura 4.8. Etapa de compactação por vibra compressão á vácuo.....	33
Figura 4.9. Espaço Simplex para três componentes (Superfície de resposta).....	43
Figura 4.10. Rede Simplex {3,2}.....	44
Figura 5.1. Fluxograma mostrando as etapas de execução.....	51
Figura 5.2. Pontos para a obtenção dos modelos: (a) linear, (b) quadrático, (c) cúbico especial, (d) todos os pontos analisados.....	54
Figura 5.3. Avaliação do desvio em relação à média global.....	55
Figura 5.4. Equipamento usado para confecção dos corpos de prova.....	64
Figura 6.1. Difratoograma de raios-X do resíduo do mármore.....	67
Figura 6.2. Distribuição de tamanho de partículas do mármore peneirado a 20 mesh.....	69
Figura 6.3. Distribuição de tamanho de partículas do mármore peneirado a 80 mesh.....	69
Figura 6.4. Distribuição de tamanho de partículas do mármore peneirado a 180 mesh.....	70
Figura 6.5. Micrografia confocal do resíduo de mármore.....	71
Figura 6.6. Microscopia eletrônica de varredura do resíduo de mármore...	72
Figura 6.7. Densidade das composições – Resina.....	74
Figura 6.8. Densidade das composições – Geopolímero.....	75
Figura 6.9. Absorção de água das composições – Resina.....	77

Figura 6.10. Absorção de água das composições – Geopolímero.....	77
Figura 6.11. Tensão de ruptura à flexão das composições – Resina.....	80
Figura 6.12. Resistência à flexão das composições-Geopolímero.....	80
Figura 6.13. Resistência à compressão das composições-Resina.....	82
Figura 6.14. Tensão de ruptura à compressão das composições – Geopolímero.....	83
Figura 6.15. Micrografias óticas das rochas artificiais com a utilização da resina e mármore em 20, 80 e 180 mesh.....	85
Figura 6.16. Micrografias óticas das rochas artificiais com a utilização da resina e mármore em 20+80, 20+180, 80+180 e 33+33+33 mesh.....	86
Figura 6.17. Micrografias óticas das rochas artificiais com a utilização de geopolímero e mármore em 20, 80 e 180 mesh.....	87
Figura 6.18. Micrografias óticas das rochas artificiais com a utilização de geopolímero e mármore em 20+80, 20+180, 80+180 e 33+33+33 mesh....	88
Figura 6.19. MEV da rocha artificial (A) 20R, (B) 20G.....	90
Figura 6.20. MEV da rocha artificial (A) 80R, (B) 80G.....	90
Figura 6.21. MEV da rocha artificial (A) 180R, (B) 180G.....	91
Figura 6.22. MEV da rocha artificial (A) 20+80R, (B) 20+80G.....	91
Figura 6.23. MEV da rocha artificial (A) 20+180R, (B) 20+180G.....	91
Figura 6.24. MEV da rocha artificial (A) 80+180R, (B) 80+180G.....	92
Figura 6.25. MEV da rocha artificial (A) 33+33+33R, (B) 33+33+33G.....	92
Figura 6.26. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Linear para densidade – Resina.....	98
Figura 6.27. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para densidade – Resina.....	102
Figura 6.28. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Cúbico Especial para densidade – Resina.....	106
Figura 6.29. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Linear para densidade – Geopolímero.....	110
Figura 6.30. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para densidade – Geopolímero.....	112

Figura 6.31. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Cúbico Especial para densidade – Geopolímero.....	114
Figura 6.32. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Linear para resistência mecânica – Resina.....	117
Figura 6.33. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para resistência mecânica – Resina.....	119
Figura 6.34. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para resistência mecânica – Resina.....	122
Figura 6.35. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Linear para resistência mecânica – Geopolímero.....	124
Figura 6.36. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para resistência mecânica – Geopolímero.....	127
Figura 6.37. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para resistência mecânica – Geopolímero.....	129

ÍNDICES DE TABELA

Tabela 4.1. Especificações técnicas de rochas artificiais.....	33
Tabela 4.2. Comparações entre as pedras sintéticas sobre as pedras naturais.....	34
Tabela 4.3. Modelos e Equações polinomiais.....	45
Tabela 4.4. Número de termos polinomiais.....	46
Tabela 5.1. Características físicas e químicas do metacaulim.....	48
Tabela 5.2. Composição química e propriedades físicas do cimento Portland.....	49
Tabela 5.3. Tabela de Análise de Variância (ANOVA).....	60
Tabela 5.4. Percentual (%) da matéria-prima (mármore) para fabricação de rocha artificial.....	62
Tabela 6.1. Composição química do mármore.....	68
Tabela 6.2. Densidade real.....	73
Tabela 6.3. Densidade das composições.....	76
Tabela 6.4. Absorção de água das composições.....	78
Tabela 6.5. Tensão de ruptura à flexão das composições.....	81
Tabela 6.6. Tensão de ruptura à compressão das composições.....	83
Tabela 6.7. Pontos experimentais do Modelo Linear -Densidade- Resina..	93
Tabela 6.8. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Linear-Densidade- Resina.....	95
Tabela 6.9. Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações feitos para densidade – Resina.....	96
Tabela 6.10. ANOVA do Modelo Linear para densidade – Resina.....	96
Tabela 6.11. Pontos experimentais do Modelo Quadrático -Densidade- Resina.....	99
Tabela 6.12. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Quadrático – Densidade – Resina.....	100
Tabela 6.13. Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitos para densidade – Resina.....	100
Tabela 6.14. ANOVA do modelo Quadrático para densidade – Resina.....	101

Tabela 6.15. Pontos experimentais do Modelo Cúbico Especial - Densidade- Resina.....	103
Tabela 6.16. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Cúbico Especial-Densidade- Resina.....	104
Tabela 6.17. Valores previstos pelo Modelo Cúbico Especial e valores médios de observações feitos para densidade – Resina.....	105
Tabela 6.18. ANOVA do Modelo Cúbico Especial para densidade – Resina.....	105
Tabela 6.19. Comparação entre os valores médios observados (\bar{y}) e os valores previstos pelos modelos (\hat{y}) – Densidade – Resina.....	107
Tabela 6.20. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Linear- Densidade- Geopolímero.....	108
Tabela 6.21. Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações feitos para densidade – Geopolímero.....	109
Tabela 6.22. ANOVA do Modelo Linear para densidade – Geopolímero....	109
Tabela 6.23. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Quadrático – Densidade – Geopolímero.....	110
Tabela 6.24. Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitos para densidade – Geopolímero.....	111
Tabela 6.25. ANOVA do modelo Quadrático para densidade – Resina.....	111
Tabela 6.26. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Cúbico Especial-Densidade- Geopolímero.....	112
Tabela 6.27. Valores previstos pelo Modelo Cúbico Especial e valores médios de observações feitos para densidade – Geopolímero.....	113
Tabela 6.28. ANOVA do Modelo Cúbico Especial para densidade – Geopolímero.....	113
Tabela 6.29. Comparação entre os valores médios observados (\bar{y}) e os valores previstos pelos modelos (\hat{y}) – Densidade – Geopolímero.....	114
Tabela 6.30. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Linear- Resistência mecânica – Resina.....	115
Tabela 6.31. Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações feitos para resistência mecânica- Resina.....	115

Tabela 6.32. ANOVA do Modelo Linear para resistência mecânica- Resina.....	116
Tabela 6.33. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Quadrático – Resistência mecânica- Resina.....	117
Tabela 6.34. Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitos para resistência mecânica- Resina.....	118
Tabela 6.35. ANOVA do modelo Quadrático para resistência mecânica- Resina.....	118
Tabela 6.36. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Cúbico Especial- Resistência mecânica- Resina.....	120
Tabela 6.37. Valores previstos pelo Modelo Cúbico Especial e valores médios de observações feitos para resistência mecânica- Resina.....	120
Tabela 6.38. ANOVA do Modelo Cúbico Especial para resistência mecânica- Resina.....	121
Tabela 6.39. Comparação entre os valores médios observados (\bar{y}) e os valores previstos pelos modelos (\hat{y}) – Resistência mecânica- Resina.....	122
Tabela 6.40. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Linear- Resistência mecânica – Geopolímero.....	123
Tabela 6.41. Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações feitos para resistência mecânica- Geopolímero.....	123
Tabela 6.42. ANOVA do Modelo Linear para resistência mecânica- Geopolímero.....	124
Tabela 6.43. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Quadrático – Resistência mecânica- Geopolímero.....	125
Tabela 6.44. Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitos para resistência mecânica- Geopolímero.....	125
Tabela 6.45. ANOVA do modelo Quadrático para resistência mecânica- Geopolímero.....	126
Tabela 6.46. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Cúbico Especial- Resistência mecânica- Geopolímero.....	127
Tabela 6.47. Valores previstos pelo Modelo Cúbico Especial e valores médios de observações feitos para resistência mecânica- Geopolímero...	128

Tabela 6.48. ANOVA do Modelo Cúbico Especial para resistência mecânica- Geopolímero.....	128
Tabela 6.49. Comparação entre os valores médios observados (\bar{y}) e os valores previstos pelos modelos (\hat{y}) – Resistência mecânica- Geopolímero.....	130

QUADRO

Quadro 4.1. Principais características e limitações das resinas termorrígidas.....	11
Quadro 4.2. Famílias de geopolímeros de aluminossilicatos.....	16
Quadro 4.3. Classificação das rochas carbonáticas em função dos teores de cálcio e magnésio.....	26

Resumo da tese apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

**DESENVOLVIMENTO DE ROCHA ARTIFICIAL COM PÓ DE ROCHA E
AGLOMERANTE POLIMÉRICO E GEOPOLIMÉRICO**

Mariane Costalonga de Aguiar

13 de Maio de 2016

Orientador: Prof. Angelus Giuseppe Pereira da Silva

Este trabalho consiste no estudo da produção de rocha artificial, para aplicação em revestimentos de interiores, utilizando rejeitos da indústria de mármore da região de Cachoeiro de Itapemirim-ES. O objetivo foi utilizar o planejamento experimental em Rede Simplex para otimizar o empacotamento da fase dispersa, o mármore. Foram tomados sete pontos experimentais, cujos teores dos materiais utilizados variaram de 0 a 100%. A caracterização das matérias primas foi realizada por meio de composição química (fluorescência de raios-X), composição mineralógica (difração de raios-X), distribuição de tamanho de partículas (técnicas de peneiramento e sedimentação) e morfológica (microscopia ótica - MO e microscopia eletrônica de varredura - MEV). Foram estudadas as propriedades físicas e mecânicas de placas de compósito de matriz com resina e com geopolímero, com adição de rejeitos de mármore em uma faixa específica de granulometrias em 20, 80 e 180 mesh. As placas foram produzidas, por meio da técnica de vibração a vácuo. Para as peças produzidas foram determinadas a densidade e a absorção de água. O material foi submetido a ensaios de resistência à compressão e flexão. A microestrutura do material produzido foi observada por Microscopia confocal e por MEV. O mármore artificial produzido com resina apresentou melhores propriedades que o geopolímero, sendo tensão de ruptura à flexão máxima da resina de 37,75MPa e resistência à compressão máxima de 72,47MPa, para o geopolímero 10,03MPa para resistência máxima à flexão e 35,90MPa para resistência máxima à compressão, bem abaixo da norma. A utilização do planejamento experimental em rede simplex mostrou que o modelo matemático que mais se ajustou aos experimentos foi o Modelo Cúbico Especial para todas as consistências.

Abstract of Thesis presented to the CCT-UENF as part of the requirements for the degree of Doctor of Engineering and Materials Science.

ARTIFICIAL STONE DEVELOPMENT WITH STONE POWDER POLYMERIC AND GEOPOLYMER BINDER

Mariane Costalonga de Aguiar

13 of Maio of 2016

Advisor: Angelus Giuseppe Pereira da Silva

This work is to study the production of artificial stone, to be used in interior coatings, using marble industry waste of Cachoeiro region Itapemirim-ES. The goal was to use the experimental design Network Simplex to optimize the packaging of the dispersed phase, the marble. Seven experimental points were taken whose content of materials used ranged from 0 to 100%. Characterization of the raw materials was carried out by means of chemical composition (fluorescent X-ray), mineralogical composition (diffraction X-rays), particle size distribution (sieve techniques and sedimentation) and morphology (light microscopy - MO and scanning electron microscopy - MEV). The physical and mechanical properties of matrix composite boards were studied and geopolymer resin, with added marble waste in a specific range of particle sizes 20, 80 and 180 mesh. The plates were produced through vacuum vibration technique. For the parts produced were determined density and water absorption. The material was subjected to tests of resistance to compression and bending. The microstructure of the material produced was observed by MO and MEV, seeking justifications for the mechanical properties found. The artificial marble showed the resin to a maximum flexural strength of 37,75MPa, maximum compressive strength of 72,47MPa for the geopolymer 10,03MPa for maximum flexural strength and 35,90MPa for maximum resistance to compression. The water absorption average of 2 to 2.15%. The resin showed better performance for the manufacture of artificial stone than geopolymer. The use of experimental design in simplex network showed that the mathematical model that fitted the experiments was the Model Cubic Special for all consistencies.

1. INTRODUÇÃO

As rochas artificiais ou sintéticas existem há tempos. Em 1769, teve início a produção de uma rocha artificial através da queima a 1100°C de uma mistura de componentes tais como argila, quartzo e pó de vidro sodo-cálcico. Existem várias formulações que consistem de misturas de pó e granulados de rochas diversas, aglomerados por cimento cinzento ou branco e ainda pigmentos. Após a cura do cimento, obtém-se durabilidade comparável à de algumas rochas naturais e aspectos variados e atrativos (MOLINARI, 2007).

Há uma grande variedade de rochas artificiais. Elas são empregadas em banheiros, cozinhas, pisos e paredes, interiores e exteriores. Apresentam propriedades como cor e textura, brilho, resistência mecânica, dureza, absorção de água baixa e resistência a produtos ácidos e alcalinos comparáveis àquelas de rochas naturais e produtos de porcelanato. As rochas artificiais são geralmente conhecidas por seus nomes comerciais, tais como marmoglass, nanoglass, supernanoglass, aglostone, technistone, etc. Elas podem ser classificadas conforme seu método de fabricação como rochas aglomeradas e como vidro cristalizado (ABIROCHAS, 2015).

De acordo com Cruz (2003), as rochas do tipo vidro cristalizado são obtidas da fusão de uma formulação de vidro, seguida pela conformação do material fundido na forma particulada. A conformação ocorre em uma forma na qual o particulado vítreo é deitado e aquecido até sua temperatura de amolecimento. O particulado amolecido sinteriza, produzindo uma camada densa. Finalmente, o material é reaquecido até ocorrer a cristalização de fases desejadas. As temperaturas dependem do material que está sendo trabalhado. Para a fusão, temperaturas acima de 1400°C são usadas. A temperatura de amolecimento é inferior àquela de cristalização.

As rochas aglomeradas são um exemplo clássico de material compósito. São misturas de ingredientes, tais como: particulados de rochas diversas de diferentes tamanhos, pó de vidro, pigmentos e um componente aglomerante, que pode ser uma resina polimérica ou cimento (ABIROCHAS, 2015).

O método de fabricação das rochas aglomeradas segue os passos mostrados pela Figura 1.1. De acordo com Compact Marmol e Quartz (2006), as matérias primas são as fases dispersa e ligante. Ligantes inorgânicos são os

cimentos. Os ligantes orgânicos podem ser diversos tipos de resinas, tais como resina fenólica, uréia, epóxi e poliéster. A polimerização pode ser feita por aporte de calor ou adição de químicos polimerizantes. Teores entre 3 e 7% de ligantes são utilizados.

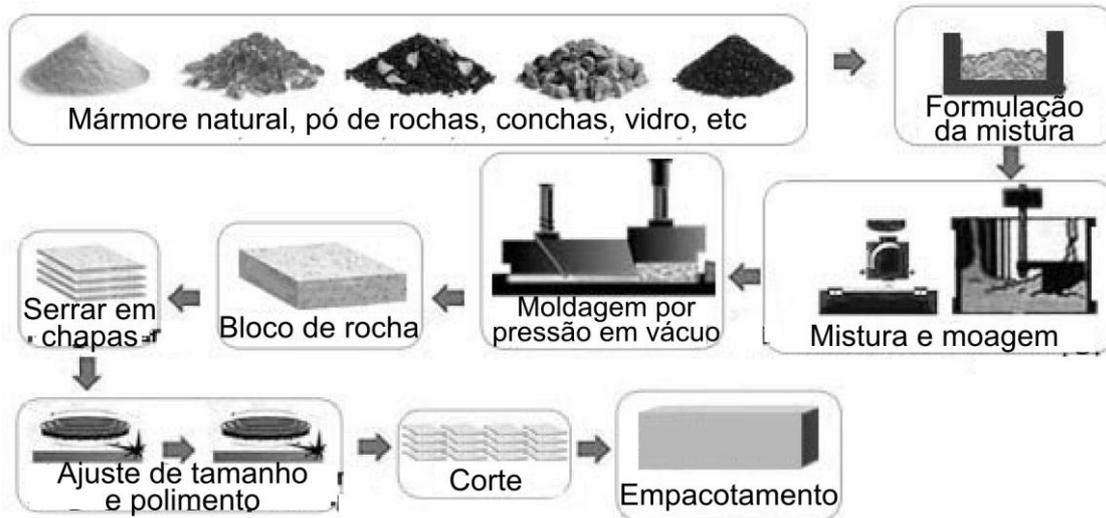


Figura 1.1: Fluxograma de fabricação de rochas artificiais.

(COMPACT MARMOL E QUARTZ, 2006)

A fase dispersa é constituída de diversos componentes. Pedacos de mármore e outras rochas com até 20mm de tamanho e pó de rochas diversas pode ser usadas. A adição do pó visa preencher o espaço entre os pedacos maiores. Pode-se adicionar ainda pigmentos, vidros etc. A adição de conchas e rochas de apelo estético podem ser feita, se o objetivo é a obtenção de compósitos destinados à confecção de bijuteria ou artigos decorativos ou artísticos. O chamado pó de rocha tem tamanho máximo de partícula de 4 mm.

A fase dispersa é misturada ao ligante em um misturador mecânico, até se obter homogeneidade dos ingredientes. Em seguida, a mistura é deitada em um molde. Podem-se fabricar chapas ou blocos para posterior corte. A mistura é prensada e vibrada do molde com o objetivo de aumentar a compactação do material. Essa operação de moldagem é, muitas vezes, feita sob vácuo. Isto elimina bolhas de ar na mistura. Após o tempo de cura da resina polimérica ou do cimento, o material está resistente o suficiente para ser submetido às operações de acabamento, tais como, corte, polimento, alinhamento de arestas, dimensionamento.

2 . OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Obter rochas aglomeradas artificiais que fazem uso de resina polimérica e cimento como material ligante.

2.2. Objetivo específico

- Desenvolver os procedimentos para obtenção de rocha aglomerada em escala de laboratório.
- Testar a utilização do mármore como:
 - ✓ matéria-prima principal de rocha aglomerada.
 - ✓ ligante orgânico (resina polimérica) como agente aglomerante.
- Caracterização de rochas aglomeradas em escala de laboratório.
- Uso do Método Simplex como forma de otimizar o empacotamento da fase dispersa.

3. JUSTIFICATIVAS

As rochas aglomeradas têm as mesmas aplicações de rochas naturais como granito e mármore. São, portanto, concorrentes destas. Além disso, as rochas aglomeradas são constituídas de subprodutos da exploração de rochas naturais (pó e particulado grosso). As regiões norte fluminense e sul capixaba, vizinhas à região norte fluminense, onde se encontra a UENF, são importantes polos produtores de rochas como granito e mármore. É importante para essas regiões dominar tecnologias diretamente relacionadas à sua área de ação, que venham a aumentar a qualidade dos produtos de seu portfólio ou a substituí-los. É também uma diretriz de atuação da UENF dedicar-se a assuntos de interesse regional. Contudo, o trabalho tem como ineditismo a utilização do mármore como novo componente do geopolímero para fabricação de rochas artificiais.

4. REVISÃO DE LITERATURA

4.1. Materiais compósitos

Um compósito consiste na combinação de dois ou mais materiais com características individuais distintas, resultando num produto com efeitos sinérgicos. Um é a fase contínua ou matriz e o outro é a fase dispersa (reforço ou carga), obtendo-se, a partir dessa combinação, um novo material com propriedades distintas das fases individuais (HULL, 1981).

De acordo com Hage Júnior (1990), a conjugação de propriedades distintas em um único material pode ser obtida através da fabricação de materiais compósitos. Os materiais compósitos começaram a ser usados em larga escala a partir da primeira metade do século XX, atualmente são bastante empregados nas indústrias naval, aeroespacial, automobilística e eletrônica. A composição dos compósitos apresenta a combinação de materiais das classes dos metais, cerâmicos e polímeros, genericamente apresentando uma matriz e um reforço.

Os compósitos constituem uma das classes de materiais heterogêneos, multifásicos, podendo ser ou não de polímeros, em que um dos componentes, descontínuo, proporciona a principal resistência ao esforço (componente estrutural), e o outro, contínuo, é o meio de transferência desse esforço (componente matricial). Esses componentes não se dissolvem ou se descaracterizam completamente, mas atuam concentradamente, e as propriedades do conjunto são superiores às de cada componente individualmente (MANO, 1991 ; AMICO, 2006)

Para Mano (2000) os compósitos representam um caso de particular importância dentro do grupo das misturas poliméricas imiscíveis. Devido a sua vasta aplicabilidade, atenção especial vem sendo dada por pesquisadores em todo o mundo, no sentido de melhorar e criar novos materiais, de modo, que este material tenha cada vez mais importância e com isto, aumentar as perspectivas de consumo.

4.1.1. Classificação

Os principais elementos que fazem parte da estrutura dos compósitos são:

- Elemento de reforço - dá maior responsabilidade no suporte de carga. A escolha do tipo de material de reforço é muito importante, pois além de ter grande impacto nas propriedades finais do compósito, tem também grande importância no custo do produto final. Muitas vezes é utilizado mais de um tipo de reforço com o objetivo de obter propriedades únicas e / ou reduzir custos, formando uma combinação híbrida (SANTOS, 2007)
- Matriz – responsável pela forma da peça e propriedades físico-químicas. O componente matricial pode ser um metal, um polímero ou uma cerâmica. Em geral os metais e polímeros são usados como os materiais de matrizes, pois alguma ductilidade é desejável, para os compósitos com matriz cerâmica, o componente de reforço é adicionado para melhorar a tenacidade à fratura (CALLISTER, 2008).
- Interface reforço / matriz – o reforço pode ser de natureza orgânica ou inorgânica (metálico ou cerâmico) de forma regular ou irregular. Em geral, o mesmo é disponível na forma de fibras (tecido ou não-tecido), partículas (esféricas, planas) ou pós. A matriz é quase sempre um polímero inorgânico macio e duro, termoplástico ou termofixo, podendo também ser metálica ou cerâmica. O papel da matriz na transferência da carga aplicada ao reforço é de suma importância, já que a mesma se dá através da interface reforço / matriz (CALLISTER, 2008).

4.1.2. Propriedades

As propriedades dos compósitos dependem fundamentalmente da forma como os componentes individuais interagem entre si, e dependem basicamente de alguns fatores: propriedades dos componentes individuais, porosidade, orientação e disposição do reforço, grau de interação entre as fases (características da interface) e o grau de homogeneidade e dispersão da mistura (AQUINO, 1993).

A aderência interfacial, uma das principais responsáveis pelas propriedades dos compósitos, pode ser explicada por cinco mecanismos, que podem ocorrer de modo isolado ou combinado.

- Adesão por adsorção ou molhabilidade – quando a superfície sólida é inteiramente coberta ou molhada por um líquido.
- Adesão por difusão – quando a união entre dois polímeros ocorre por difusão nos retículos macromoleculares.
- Adesão por atração eletrostática – quando forças de atração eletrostática ocorrem entre duas superfícies, sendo uma portadora de cargas positivas e outra de cargas negativas.
- Adesão por ligação química - formada entre grupamentos químicos dos componentes.
- Adesão mecânica – Obtida pelo simples contato superficial.

4.1.3. Processos de fabricação de materiais compósitos

Na fabricação de compósitos, diversos processos são utilizados industrialmente para a obtenção de peças ou estruturas monolíticas de excelentes propriedades mecânicas e químicas, termicamente estáveis, leves e com formas arrojadas.

Devido a muitos problemas causados pelas fibras quando da utilização do método de fabricação por injeção, isto é, formação de buchas dificultando o movimento da rosca, entupimento do bico de injeção e outros, tem-se observado uma tendência da mecanização da fabricação de plásticos reforçados em ritmo crescente. São vários os processos de fabricação de compósitos, possibilitando a obtenção de produtos com propriedades mecânicas distintas que podem ser utilizados em diferentes campos de aplicações (CAVALCANTI, 2006).

Para Blass (1988) dentre os processos de manufatura dos compósitos a base de resina termofixa, destacam-se:

- Processo Manual (*Hand Lay-up*)

O processo manual consiste em se aplicar camadas alternadas de fibras, na

forma de tecido ou manta, e resina ao molde. A resina, com o sistema de cura, é aplicada sobre as fibras com auxílio de um rolo ou pincel que também possui a finalidade de eliminar as bolhas existentes. A cura tanto pode acontecer na temperatura ambiente e em temperaturas elevadas (devido a aquecimento).

- Moldagem por Spray (*Spray-up*)

Nesse processo, as fibras e a resina são depositadas ao mesmo tempo no molde. As fibras picotadas e junto com a resina são projetadas ao molde utilizando-se uma pistola. Este processo é usado na fabricação de peças de formas complexas ou peças muito grandes.

- Enrolamento de Filamentos (*Filament Winding*)

Consiste na bobinagem de um fio contínuo que recebe a resina, sendo em seguida enrolado em um mandril. É muito utilizado na fabricação de peças cilíndricas que serão submetidas a pressões internas. É um processo que economiza os materiais empregados.

- Moldagem à Vácuo

Aprimoramento dos processos manual e à pistola, que utiliza o vácuo para se eliminar bolhas e excesso de resina. Após a aplicação normal das fibras e resina no molde, coloca-se um filme flexível sobre o moldado, antes da cura, de maneira que se cubra totalmente o contorno do molde. O vácuo é aplicado entre o molde e o filme, sendo retiradas as bolhas e o excesso de resina.

- Moldagem sob Pressão (*Pressure-bag*)

Consiste em uma variação do processo de moldagem à vácuo, sendo que nesse processo, após a laminação normal, é aplicada uma pressão na forma de ar comprimido ou vapor sobre o filme flexível que cobre o laminado. Neste caso, obtém-se um produto mais compacto e com superfícies mais lisas.

- Pultrusão

Este processo produz compósitos com as fibras orientadas unidirecionalmente. Os filamentos contínuos são impregnados num banho de

resina e então são forçados a passar por uma matriz com uma fenda de geometria desejada. Estufas são normalmente utilizadas, para assegurar uma perfeita cura e aumentar a velocidade do processo. O reforço é unidirecional, longo e orientado na direção do fluxo.

- **Moldagem por Compressão**

Neste processo utiliza-se molde de duas partes, tipo macho-fêmea na fabricação de compósitos. O reforço pode ser utilizado na forma de mantas ou tecidos, que são alternados com a resina. A impregnação fibra-matriz é feita com ajuda de uma espátula, que também serve para retirar bolhas. O molde é fechado e a cura ocorre enquanto o material está restrito às superfícies das duas partes (macho-fêmea) do molde.

4.2. Matriz Polimérica

Para Gorni (2003), os materiais poliméricos não são novos e têm sido usados pelo homem desde a antiguidade. Portanto, nessa época, eram usados somente materiais poliméricos naturais. A síntese artificial de materiais poliméricos é um processo que requer tecnologia sofisticada, pois envolve reações de química orgânica, ciência que só começou a ser dominada a partir da segunda metade de século XIX. Nessa época, começaram a surgir polímeros modificados a partir de materiais naturais. Somente no início do século XX os processos de polimerização começaram a ser viabilizados, permitindo a síntese plena de polímeros a partir de seus meros. Tais processos estão sendo aperfeiçoados desde então, colaborando para a obtenção de plásticos, borrachas e resinas cada vez mais sofisticados e baratos, graças a uma engenharia molecular cada vez mais complexa.

A matriz, além de ser responsável pelo aspecto externo do compósito e pela proteção do reforço contra ataques químicos e físicos, tem como principal função dispersar ou aglomerar o reforço, e, quando submetida a uma tensão, deve ser capaz de distribuir e transferir as tensões para o componente do reforço. A escolha de uma matriz para uma aplicação estrutural deve ser limitada, inicialmente, ao nível de deformação que ela sofre em relação ao reforço, quando submetida a uma solicitação. A deformação da matriz deve ser compatível com a deformação máxima do reforço.

As matrizes poliméricas podem ser termofixas, termoplásticas ou elastoméricas. Para os compósitos avançados, a maior parte das matrizes poliméricas é à base de resinas termofixas, destacando-se as resinas epóxi, fenólicas e poliéster (HULL e CLYNE, 1996).

As resinas epóxi, apesar de apresentarem excelentes propriedades mecânicas, são penalizadas por custos elevados e baixa resistência a intempéries. O processo de cura destas resinas é bem mais complexo do que o da resina poliéster. No caso das resinas fenólicas, sua principal desvantagem perante as resinas poliéster e epóxi é que, durante a sua cura, ocorre o surgimento de água como subproduto. Portanto, sua aplicação em compósitos é mais complexa, pois a retirada da umidade passa a ser um importante fator durante o processo de fabricação. As resinas poliéster são usadas em compósitos de uso geral, baixo custo e não tão sofisticados. Depois de curadas, apresentam boas propriedades elétricas e oferecem boa resistência à corrosão e a ataques químicos. Por outro lado, a resina pura é pouco resistente e quebradiça. A cura da resina de poliéster é um processo exotérmico e exige um sistema de cura a base peróxido orgânico como catalisador (CAVALCANTI, 2006).

O Quadro 4.1 apresenta alguns tipos de resinas poliméricas, juntamente com suas vantagens e limitações de acordo com Aquino (2003).

As matrizes poliméricas termoplásticas, embora reduzam enormemente o custo de fabricação do compósito, não têm sido usadas em compósitos avançados, pois têm como limite, a temperatura de uso. A grande ênfase dos estudos atuais com relação às matrizes termoplásticas é desenvolver resinas termoplásticas com resistência térmica elevada. As matrizes elastoméricas são muito importantes na fabricação em sistemas compósitos resistentes ao impacto (HULL e CLYNE, 1996).

Quadro 4.1. Principais Características e Limitações das Resinas Termorrígidas
(Aquino, 2003)

Resina	Vantagens	Limitações
Epóxi	<ul style="list-style-type: none"> • Excelentes propriedades em compósitos; • Muito boa resistência química e propriedades elétricas; • Boas propriedades térmicas; • Baixa contração na cura; 	<ul style="list-style-type: none"> • Longos ciclos de cura; • Melhores propriedades obtidas em altas temperaturas de cura;
Fenólica	<ul style="list-style-type: none"> • Ótimas propriedades térmicas; • Boa resistência ao fogo; • Boas propriedades elétricas; 	<ul style="list-style-type: none"> • Cor;
Poliéster	<ul style="list-style-type: none"> • Amplamente utilizada; • Fácil uso; • Cura a temperatura ambiente; • Ótimas propriedades em compósitos; • Boa resistência química; • Boas propriedades elétricas; 	<ul style="list-style-type: none"> • Emissão de estireno; • Contração durante a cura • Inflamável;
Poliuretano	<ul style="list-style-type: none"> • Boas propriedades em compósitos; • Muito boa resistência química; • Alta dureza e resistência ao impacto; • Boa resistência à abrasão; 	<ul style="list-style-type: none"> • Cor; • Isocianetos como agentes de cura;
Silicone	<ul style="list-style-type: none"> • Ótimas propriedades térmicas; • Excelente resistência química; • Ótimas propriedades elétricas; • Resistente a hidrólise e oxidação; • Boa resistência ao fogo; • Não tóxico; 	<ul style="list-style-type: none"> • Adesão; • Longos ciclos de cura; • Cura somente a altas temperaturas;

4.3. Resina

Os sistemas de resina para uso em materiais compósitos requerem as seguintes características: boas propriedades mecânicas, adesivas e de tenacidade e boa resistência à degradação ambiental (LAPIQUE e REDFORD, 2002).

A principal característica da resina matriz é a capacidade de absorver energia e reduzir as concentrações de tensões, pelo fornecimento de tenacidade à fratura ou ductilidade, maximizando a tolerância a danos de impacto e o tempo de durabilidade do compósito (PILATO e MICHNO, 1994).

O desempenho termo-mecânico, esperado dos compósitos é governado pela resistência das resinas ao calor. Deste modo espera-se que a resina matriz forneça melhores características ao compósito, dentro da faixa de temperatura recomendada.

Embora existam vários tipos de resina usadas em compósitos para indústrias, a maioria das partes estruturais é feita principalmente com resina termofixa, ou seja, que necessitam de uma reação de cura.

4.3.1. Resina epóxi

As resinas epóxi são polímeros termorrígidos de fácil processamento, altamente reticulados e de alto desempenho, que contêm pelo menos dois grupos epóxi terminais na molécula (NETO e PARDINI, 2006). O anel epóxi (Figura 4.1) é formado por dois átomos de carbono ligados a um átomo de oxigênio, em que o ângulo das ligações C-O vale $61^{\circ}24'$ (ALMEIDA e MONTEIRO, 1996), por meio de uma ligação covalente simples (SOBRINHO, 2009). Graças à alta reatividade dos anéis, as resinas epóxi podem ser utilizadas sob as mais diversas solicitações mecânicas dadas as suas boas propriedades adesivas, rigidez, resistência específica, estabilidade dimensional, resistência química e boa fluidez antes da cura, permitindo fácil processamento (YASMINI e YOUNG, 1977).

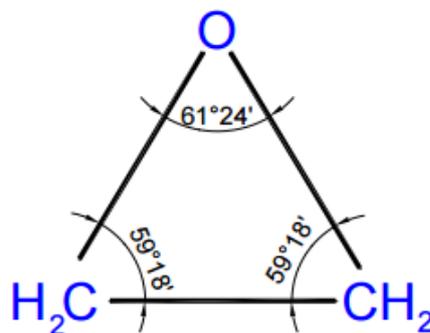


Figura 4.1. Anel Epóxi. (Almeida e Monteiro, 1996).

Atualmente, são amplamente usadas para materiais compósitos industriais quando propriedades como alto módulo de elasticidade, baixa fluência, e razoável desempenho em alta temperatura são requeridos.

O termo epóxico refere-se ao grupo químico constituído de um átomo de oxigênio ligado a dois carbonos. A resina líquida e os agentes de cura (alcalinos e ácidos) formam um sistema de alta viscosidade e difícil processabilidade. Porém, uma das propriedades mais vantajosas da resina epóxi é sua baixa contração durante a polimerização, minimizando assim as tensões internas (COOK *et al.*, 1999).

Resinas epóxi são formadas de longas cadeias moleculares, com grupos reativos epóxi em vez de grupos éster. A ausência de grupos éster confere à resina epóxi boa resistência à água. A Figura 4.2 apresenta a estrutura molecular de uma resina.

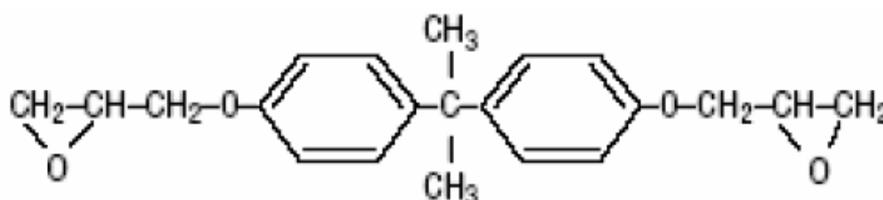


Figura 4.2. Estrutura molecular de uma resina epóxi.

Fonte: (Cook *et al.*, 1999)

4.4. Geopolímero

Na procura de novos materiais resistentes ao fogo, na forma de plásticos inflamáveis e não-combustíveis, Davidovits (1988a; 1991) observou que as condições hidrotérmicas utilizadas nas sínteses das resinas orgânicas eram semelhantes às das sínteses dos feldspatos e das zeólitas. Ambas requeriam meios altamente alcalinos, álcalis concentrados, pressão atmosférica e temperaturas menores do que 150°C. Até então, a química desses minerais nunca tinha sido utilizada para sintetizar ligantes ou polímeros inorgânicos.

Assim, Davidovits empregou essas condições para gerar uma nova classe de minerais ligantes, os geopolímeros, que apresentam estruturas e propriedades semelhantes aos cerâmicos. Porém, a síntese daqueles não requer as altíssimas temperaturas utilizadas na síntese destes. Assim como na síntese dos plásticos poliméricos, consiste em uma policondensação a baixas temperaturas. Apesar das semelhantes estruturas com os cerâmicos, os geopolímeros são polímeros inorgânicos com estruturas tridimensionais de

aluminossilicatos reticulados contendo íons metálicos alcalinos. Resultam em produtos amorfos ou cristalinos, dependendo da razão entre silício e alumínio e outros fatores. A designação química destes materiais é polissialato, onde sialato é uma abreviação para silício-oxo-aluminato.

Os geopolímeros da primeira geração eram provindos do processo chamado SILIFACE. Foram feitos a partir de misturas de polialuminossilicatos tridimensionais naturais (argilas, micas, mulita, e todos os que contenham em sua composição silício, alumínio e oxigênio) ou sintéticos, polissialatos ou sílica, com caulinita. Foram formados polímeros em bloco com propriedades interessantes, como resistência a altas temperaturas. O primeiro geopolímero patenteado por esse processo foi o SILIFACE Q. Uma mistura de caulinita, quartzo e NaOH prensados a frio produziu um disco, que posteriormente foi prensado a quente (150°C) a 1,5 MPa por sete minutos e resultou num produto cristalino (DAVIDOVITS, 1988b).

4.4.1. Estrutura e aplicações dos geopolímeros

4.4.1.2. Estrutura

De acordo com Silva (2000), os geopolímeros são também chamados aglomerantes aluminossilicatos álcali-ativados. Estes materiais diferem substancialmente de cimentos pozolânicos convencionais, porque os geopolímeros usam um caminho de reação totalmente diferente para atingir a integridade estrutural. Considerando que cimentos pozolânicos geralmente dependem da presença de cálcio, geopolímeros não apresentam a formação de hidratos, tais como C-S-H, para formação da matriz e obtenção de resistência. Na verdade, os geopolímeros utilizam a policondensação de sílica, precursores de alumina e certa quantidade de álcalis para atingir resistência mecânica.

O polímero inorgânico à base de sílico-aluminato, conhecido como geopolímero, é formado por uma estrutura geopolimérica, com razão $Si/Al \geq 2$, consiste de unidades funcionais compostas por tetraedros de $SiQ_4(xAl)$, com o alumínio em número de coordenação IV ligado a oxigênios, promovendo o cruzamento das cadeias, ou anéis, apresentando estrutura amorfa a

semicristalina, conforme mostra a Figura 4.3 (BARBOSA, 1999; SILVA *et al.*, 2005). O processo de polimerização (geopolimerização) envolve a reação química sob condições altamente alcalinas dos minerais Si/Al, produzindo a ligação polimérica Si-O-Al-O, como descrito por Davidovits (1994), conforme mostra a fórmula $Mn[-(Si-O)_2z-Al-O]n \cdot wH_2O$; onde, “M” o elemento alcalino (Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, NH₄⁺, H₃O⁺); o símbolo “-” indica a presença de uma ligação; “z” igual a 1, 2 ou 3; “n” o grau de polimerização e “w” possui um valor em torno de 7. Quando “z” é igual a 2, o polissialato é chamado de polisiloxossilato ou PSS. Quando “M” é sódio ou sódio e potássio, o polímero é chamado de polisiloxossilato de sódio, Na-PSS ou de sódio e potássio, Na,K-PSS.

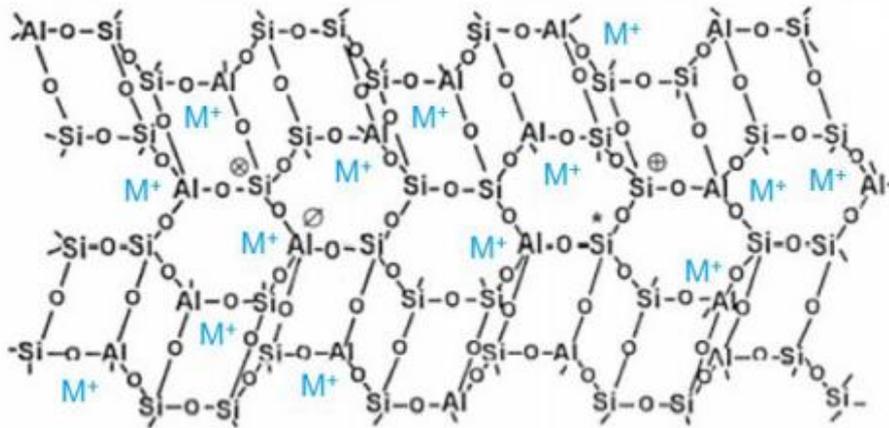


Figura 4.3. Estrutura e ordenamento dos geopolímeros (Barbosa, 1999)

Dependendo da relação Si:Al é possível obter produtos com diferentes características. O Quadro 4.2 apresenta o tipo de geopolímeros de acordo com a relação Si:Al. Na Figura 4.4, apresenta a estrutura tridimensional dos geopolímeros.

Quadro 4.2. Famílias de geopolímeros de aluminossilicatos

NOME	Si:Al	UNIDADE REPETIDORA	ABREVIÇÃO
Polissialato	1:1	$M_n - (Si-O-Al-O) n -$	(M)-OS
Polissialato-siloxo	2:1	$M_n - (Si-O-Al-O-Si-O) n -$	(M)-PSS
Polissialato-dissiloxo	3:1	$M_n - (Si-O-Al-O-Si-O-Si-O) n -$	(M)-PSDS

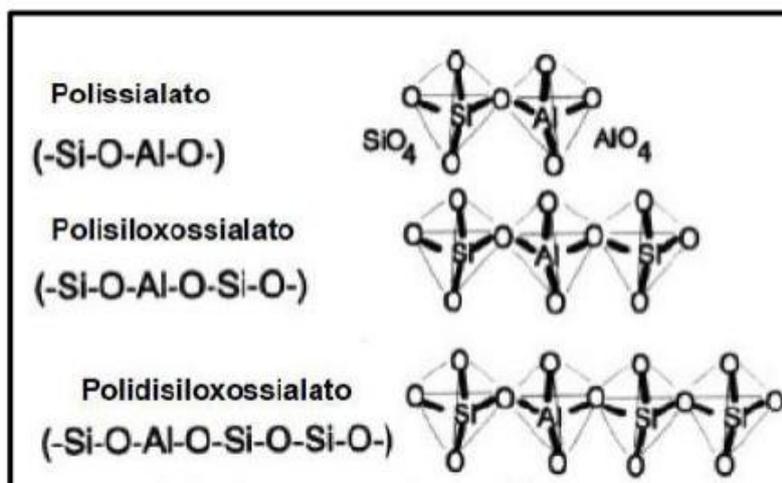


Figura 4.4. Estrutura tridimensional dos geopolímeros. (Pinto, 2004).

4.4.1.3. Aplicações

Davidovits (1988) cita que os geopolímeros podem ser ou são aplicados nos campos da indústria automotiva, aeroespacial, na metalurgia, na engenharia civil, nas indústrias plásticas ou mesmo na arte; sendo que esta aplicação depende das composições molares entre os elementos envolvidos conforme mostrado na Figura 4.5.

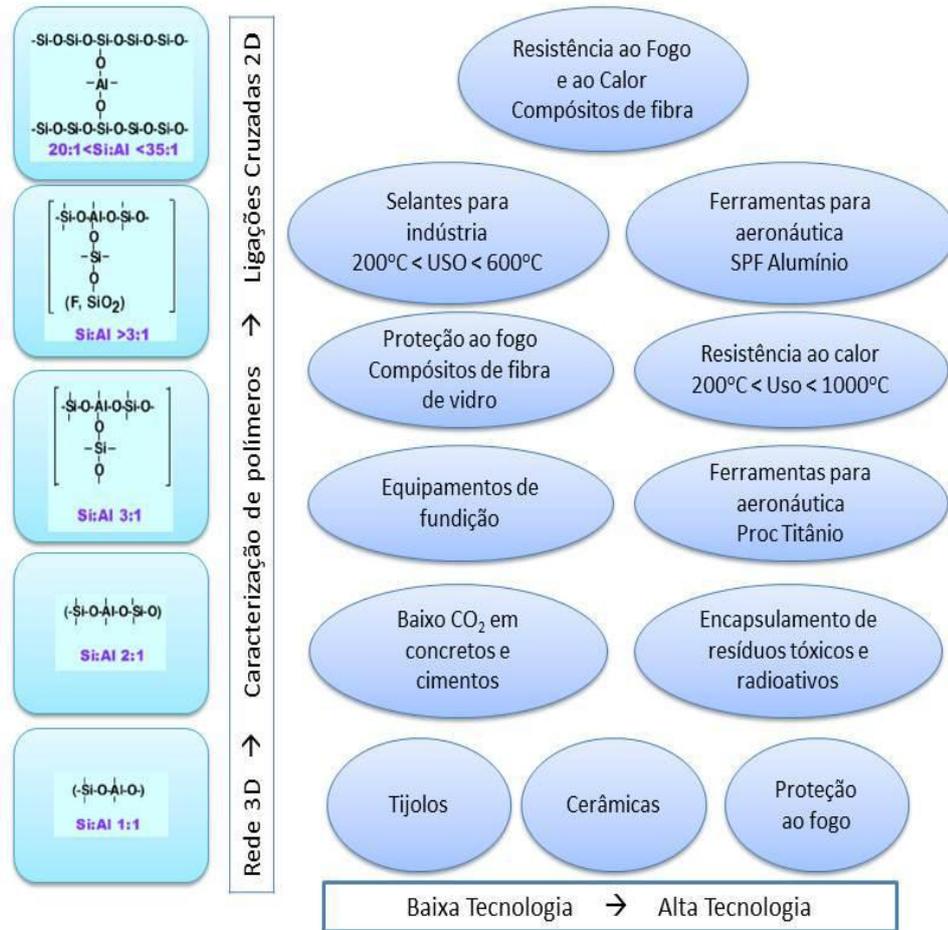


Figura 4.5. Aplicações dos geopolímeros a partir da relação Si/Al. (Silva, 2011).

Os geopolímeros produzidos por rocha como matéria-prima apresentam algumas propriedades Davidovits (2008), como:

- Retração durante a cura: $< 0,05\%$, não mensurável.
- Resistência à compressão (uniaxial): $> 90 \text{ MPa}$ aos 28 dias (para a formulação de elevada resistência inicial, 20 MPa ao fim de 4 horas).
- Resistência à flexão: $10\text{-}15 \text{ MPa}$ aos 28 dias (para alta resistência inicial 10 MPa depois de 24 horas).
- Módulo de Young: $> 2 \text{ GPa}$.
- Absorção de água: $< 3\%$

O geopolímero utilizado no presente trabalho para fabricação de rocha artificial é o Ca, Na, K-PSS de estudos de Silva (2011) da Universidade Estadual do Norte Fluminense. De acordo com o estudo de Silva 2011, a aplicação de geopolímero Ca,Na,K-PSS preparado como resina para ser usado como revestimento anticorrosivo em substrato de aço. Ensaios relacionados a essa aplicação foram realizados. Os resultados encontrados permitem chegar às seguintes conclusões:

- O geopolímero sofre perda de massa de até 25% quando aquecido, sendo praticamente metade disto até 200°C. Juntamente com a perda de massa, e em decorrência dela, o geopolímero experimenta grande retração dimensional. Porém, em cerca de 570°C, ele sofre expansão provocada pela transição do quartzo presente no agregado miúdo;
- Durante o processo de endurecimento do geopolímero em temperatura ambiente, fissuras podem ser geradas na estrutura. Contudo, fissuras profundas e espessas são geradas se o geopolímero é aquecido. Essas fissuras são formadas como resultado das tensões resultantes da retração do revestimento geopolimérico, enquanto o substrato sofre expansão térmica.
- O geopolímero exibiu resistência à abrasão superior àquela de uma resina EPÓXI usada como referência e aderência, medida por teste de arrancamento por tração. Os ensaios demonstraram que a aderência pode ser trabalhada para aplicação do geopolímero em substratos de superfície lisa.
- Os testes de corrosão em câmara de névoa salina mostraram que o geopolímero é capaz de proteger o substrato de aço da corrosão, desde que sua estrutura não apresente falhas que permitam o acesso do meio corrosivo ao substrato, como ocorre com as fissuras.

4.5. Matérias-primas sólidas utilizadas para fabricação de geopolímeros

4.5.1. Metacaulim

O caulim é um minério composto em sua maioria por silicatos hidratados de alumínio, tendo como um dos principais constituintes a caulinita e haloisita. Quando ocorre a desidroxilação do caulim, é formado o metacaulim. O seu ponto de fusão é considerado alto e está entre 1650 e 1775°C, além de ter uma coloração branca ou quase branca, comparado com outras argilas o caulim possui baixa resistência e granulometria mais grosseira (MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA, 2011).

A metacaulinita formada é semicristalina, com alguma estrutura residual, mantém a forma de placas hexagonais da caulinita original havendo apenas uma diminuição de cristalinidade com pequena distorção dos íons de alumínio na camada octaédrica.

O comportamento térmico da caulinita pode ser observado na Figura 4.6, onde:

- A 100 °C existe a perda de água (umidade e adsorvida);
- A 450 °C inicia-se a reação de desidroxilação que é completada a 600°C;
- Entre 700 e 900 °C é formada a metacaulinita (com 14% de perda de massa).

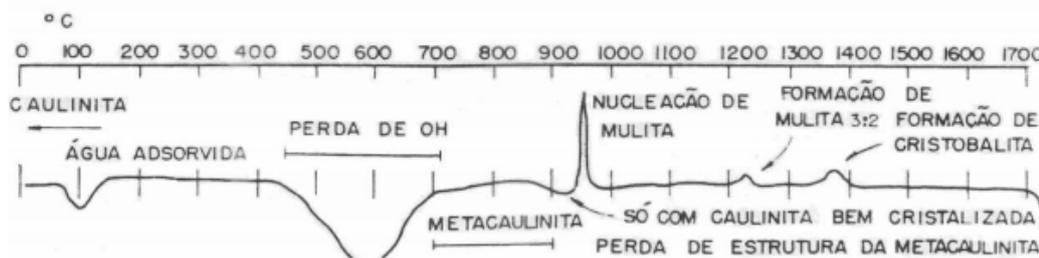


Figura 4.6. Comportamento térmico da caulinita. (Santos, 1989).

O metacaulim é produzido por meio do tratamento térmico do caulim a temperaturas entre 600 e 850°C. O processo visa remover apenas os grupos estruturais de hidroxila e criar instabilidade química pela mudança do número de coordenação do alumínio, de seis para quatro. Entre 1000 e 1050°C

ocorrem transformações de fase, passando o metacaulim para uma mistura de mulita, cristobalita e sílica-alumina (SANTOS, 1989).

Essas matérias-primas são compostas predominantemente por silicato de alumínio hidratado $[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$, que perdem os íons hidroxila de sua estrutura cristalina com a calcinação transformando-se em metacaulinita ($Al_2Si_2O_7$), composto constituído essencialmente por partículas lamelares com estruturas predominantemente não cristalina e com elevada finura (CUNHA *et al.* 2010).

O metacaulim é capaz de reagir com o hidróxido de cálcio $Ca(OH)_2$, gerado durante a hidratação do cimento Portland e formar produtos hidratados similares aos decorrentes da hidratação direta do clínquer Portland. A interação física com o cimento Portland modifica a reologia dos compósitos: concreto, argamassa e pasta, no estado fresco e confere propriedades especiais relacionadas à durabilidade e ao desempenho mecânico no estado endurecido (MEDINA, 2011).

A elevada área superficial específica melhora aspectos reológicos através da otimização da distribuição granulométrica da pasta, contribuindo para a retenção de água, aumento de coesão, redução da exsudação e segregação, facilitando o acabamento final (MEDINA, 2011).

4.5.2. Cimento Portland

O cimento Portland pode ser definido como sendo um algerante hidráulico produzido pela moagem do clínquer. O clínquer consiste em essencialmente de silicatos de cálcio, usualmente com uma ou mais formas de sulfato de cálcio como produto de adição. A presença de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO e álcalis na mistura de matérias-primas ajudam na formação de silicatos de cálcio a temperaturas mais baixas. Quando esses compostos não estão presentes em quantidades suficientes nas matérias-primas, são propositalmente incorporados à mistura por adição de materiais secundários como a bauxita e o minério de ferro. Como resultado, o produto final também contém aluminatos e ferroaluminatos de cálcio. (METHA, 1994).

Os componentes químicos que constituem o cimento Portland são vários óxidos, como por exemplo, óxido de cálcio (CaO) em maioria (65%), sílica

(SiO₂) entre 20 e 23%, alumina (Al₂O₃) correspondendo de 5 à 12%, óxidos de ferro (Fe₂O₃) cerca de 2-6% da composição e outros óxidos encontrados em porcentagens menores. A hidratação do cimento forma, entre outros, silicatos de cálcio hidratado (C-S-H), para formação da matriz e ganho de resistência. De acordo com os estudos realizados sobre o cimento portland, as reações que este desencadeia, ainda não são bem entendidas (SIQUEIRA, 2008).

4.5.3. Ativadores químicos

De acordo com Santa (2012), O processo de geopolimerização acontece em condições altamente alcalinas entre aluminossilicatos que passaram por tratamento térmico e bases fortes como hidróxido de sódio e de potássio. Estas são as mais citadas em várias pesquisas, podendo ser usadas como ativadores simples ou em conjunto com outros componentes, como silicato de sódio e de potássio, sendo que os ativadores compostos são considerados mais eficientes.

Os ativadores químicos são constituídos de metal alcalino ou alcalino-terrosos (ambos representados pela letra M), apresentando grandes variedades, e são classificados quanto à sua natureza a partir da composição química, em (PINTO, 2006):

- Álcalis cáusticos ou hidróxidos: MOH;
- Sais não silicatos fracamente ácidos: M₂CO₃, M₂SO₃, M₃PO₄, MF;
- Silicatos: M₂O.nSiO₂;
- Aluminatos: M₂O.nAl₂O₃;
- Aluminossilicatos: M₂O.Al₂O₃.(2-6)SiO₂;
- Sais não silicatos fortemente ácidos: M₂SO₄.

Os ativadores alcalinos mais utilizados são constituídos de sódio: hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio (Na₂CO₃), silicato de sódio (Na₂O.nSiO₂) e sulfato de sódio (Na₂SO₄), porém, alguns reagentes a base de potássio talvez apresentem maior potencial de reação devido ao tamanho superior do átomo e

a tendência de associação com maior número de moléculas de água (VAN JAARSVELD E VAN DEVENTER, 1999).

A ativação alcalina é um processo químico que permite transformar estruturas vítreas (amorfas, parcialmente amorfas ou metaestáveis) em um compactado material cimentício PALOMO *et al.*, 1999). Ao entrar em contato com uma solução alcalina, as espécies de aluminossilicatos dissolvem-se, pois ocorre a lixiviação de Al^{3+} e Si^{4+} , para que haja êxito nesse processo a concentração do ativador deve ser elevada (RATTANAASK *et al.*, 2009). Havendo êxito, ocorrerá a quebra das ligações originais da matéria-prima.

4.6. Fatores que afetam o grau de polimerização e a resistência dos geopolímeros

De acordo com Santa (2012), para que ocorra a geopolimerização o resultado final vai depender de algumas variáveis e de alguns fatores que envolvem todo processo, e irão definir a formação da estrutura e a resistência dos materiais, entre eles:

- Natureza do sólido, fonte de aluminossilicato
- Concentração da solução ativadora
- Razão entre SiO_2 / Al_2O_3
- Razão entre SiO_2 / Na_2O
- Razão sólido / líquido (água e ativador)
- Quantidade de água
- Quantidade de cálcio inserido no processo
- Temperatura, pressão e tempo de cura
- Utilização de superplastificantes, etc.

Através da geopolimerização são desenvolvidas características parecidas às do cimento Portland, com o diferencial de apresentar benefícios econômicos e ambientais decorrentes do emprego de resíduos industriais, anteriormente descartados na natureza, associado à confecção de cimento alternativo. As fontes de produção do cimento são preservadas e há menor

consumo de energia e emissão de dióxido de carbono, por não necessitar da calcinação do calcário e argila (PALOMO, 2007).

Segundo DUXSON *et al.*, (2006) O tempo para que ocorra a formação da fase gel vai depender das condições de processamento das matérias primas, composição do ativador e das condições de síntese. A variação de tempo para configuração dos sistemas geopoliméricos é controlada pela alumina e aumenta com o aumento da razão entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na mistura inicial. Se houver um aumento do Al_2O_3 , a razão baixa e os produtos resultantes adquirem menor força. Para Fletcher *et al.*, (2005), a alta da alumina na composição provoca redução na resistência.

O tamanho das partículas é fundamental para extensão da dissolução de aluminossilicato. Se as partículas forem grandes, como a reação de geopolimerização é um processo relativamente rápido, ao receberem a solução ativadora imediatamente começa ocorrer dissolução da fase amorfa, precipitação e posteriormente reorganização de uma nova estrutura inorgânica, em seguida o endurecimento. Com o endurecimento na interface entre as partículas, o líquido da solução não consegue penetrar nas partículas menores que estão inseridas dentro das partículas maiores, deixando assim as mesmas aprisionadas e sem reagirem, com isso, o material perde resistência, pois parte da matéria-prima disponível não irá participar da reação. Se a matéria-prima estiver com partículas menores em sua maioria, aumenta a área de contato para que ocorra a geopolimerização e, conseqüentemente, a resistência do material. (KONMITSAS *et al.*, 2007)

De acordo com Panias *et al.*, (2006) a água pode afetar o desempenho dos materiais geopoliméricos de forma positiva ou negativa, independente da fase de processamento. Quando a água é utilizada em pequenas quantidades, os estágios de policondensação e endurecimento podem ser favorecidos. Em pequenas quantidades a água aumenta o poder de ativação; neste caso o Si e Al presentes na reação dissolvem com maior rapidez, assim o sistema completo é acelerado, favorecendo a formação de oligômeros e o grau de polimerização. No entanto, se a água for utilizada em quantidades muito reduzida o efeito pode ser deletério, pois a água age como um transporte para o reagente atingir todas as regiões do sólido, se a água estiver em pequenas quantidades algumas partes do sistema não receberão o ativador, diminuindo o

grau de polimerização e enfraquecendo o sistema. Se a redução da água for muito acentuada prejudica a trabalhabilidade, eleva a viscosidade e reduz a dispersão (THAKUR *et al.*, 2009).

O tempo de cura é de importância fundamental para definir a colocação, transporte e compactação dos materiais cimentícios. A cura em temperatura ambiente é desejável, pois não requer gasto energético externo e permite ao novo cimento uma comparação equivalente aos cimentos tradicionais. (PINTO, 2004).

4.7. Compósitos de Matriz Geopolimérica

Como aplicações potenciais dos geopolímeros podem ser citadas: materiais refratários, materiais pra aplicações balísticas, cimentos para ambientes agressivos e reparações estruturais, retenção de resíduos tóxicos e radioativos, estabilização de solos contaminados, pavimentação, cimentação de poços de petróleo, molde para vários tipos de indústrias, remediação dos solos contaminados, isolamento de vazamento no núcleo de reatores nucleares (LIMA, 2004) entre outros. Em todos os campos da indústria entre elas: na industria automobilística e aeronáutica, fundição não ferrosa e metalúrgica, engenharia civil, indústria de plástico, na arte e decorações, entre outros.

Podem ser usados puros ou na forma de compósitos. Dentre as características que dão destaque a este material incluem-se alta resistência inicial, baixa retração, a resistência a sulfatos e a resistência a ciclos resfriamento – descongelamento (DAVIDOVITS, 2002).

O Brasil tem ampliado sua experiência de inovação na obtenção de compósitos usando os geopolímeros como matriz. Os resultados são promissores no sentido de procurar relacionar as propriedades dos materiais, o desempenho estrutural do componente e os diferentes processos de manufatura com a redução de custos.

4.8. Rocha ornamental

As rochas ornamentais, que na linguagem comum correspondem aos mármore e granitos, entre outros materiais, são comercializadas sob forte influência do aspecto visual e estético. Suas aplicações englobam, sobretudo, os campos da construção civil, sendo muito utilizadas nos investimentos interiores e exteriores.

Pode-se dizer que as rochas ornamentais são consideradas rochas produzidas pela extração em forma de blocos, onde em grande parte são serradas em placas, visando aplicações na construção civil, decorações e urbanismo (ALMEIDA E CHAVES, 2002).

O Brasil por apresentar um potencial geológico de mármore e granito de diferentes padrões estéticos, homogêneos e movimentados, ocupa atualmente o 5º lugar na produção mundial de blocos ornamentais. Por isso, sua participação no mercado de rochas ornamentais se faz, na maioria das vezes, um grande produtor de matéria-prima.

Além de possuir uma empregabilidade muito grande nas indústrias de construção civil como revestimentos internos e externos de pisos, paredes, colunas e entre outros, as rochas ornamentais, como por exemplo, o mármore e o granito, além de apresentarem uma estética bastante utilizada nos dias atuais, apresentam características de vantagens de uso bastante agradáveis, como resistência, durabilidade e facilidade de limpeza.

4.8.1. Mármore

O mármore é uma rocha metamórfica proveniente do calcário e dependendo da composição de seus minérios pode apresentar várias cores como rósea, branca, esverdeada ou preta. Dentre esses minérios está a mica, o feldspato e outros. Ela recebe o nome de rocha metamórfica porque é formada a partir da transformação físico-química sofrida pelo calcário a altas temperaturas e pressão. Isto explica porque as maiores jazidas de mármore se encontram em regiões de atividade vulcânica e que possuem a rocha matriz calcária.

Eles afloram como resultado de processos erosivos na crosta terrestre. Comercialmente, compreendem um amplo conjunto de rochas constituídas por

carbonato, desde litotipos sedimentares, como os calcários e dolomitos (com calcita e dolomita), até os litotipos metamórficos destruídos de (ou com pouco) carbonato, como os serpentinitos, por exemplo. O padrão cromático dos mármore depende das impurezas dos seus carbonatos constituintes. Óxidos de ferro e manganês, por exemplo, podem misturar-se aos carbonatos nos mármore e outras rochas carbonáticas. Pode-se estabelecer um padrão de cores aos mármore, indo do clássico, com cores róseos e brancos, aos mais comuns, de cores bege e marron.

Os mármore representam, na atualidade, cerca de 45% da produção mundial, com 40% atribuídos aos granitos, 5% aos quartzitos e similares, e 5% às ardósias (ABIROCHAS, 2008).

As principais rochas carbonáticas abrangem calcários e dolomitos, sendo os mármore os seus correspondentes metamórficos. Os calcários e os dolomitos são rochas sedimentares composta, principalmente, de calcita (CaCO_3) e dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) (ABIROCHAS, 2008).

De acordo com Rego (2005) As rochas carbonáticas podem ser classificadas em função dos teores de cálcio e magnésio e da razão entre seus óxidos (Quadro 4.3).

Quadro 4.3. Classificação das rochas carbonáticas em função dos teores cálcio e magnésio (Rego, 2005).

Classificação	Teores de MgO%	Razão MgO/CaO
Calcário Calcítico	0,0-0,1	0,00-0,02
Calcário Magnesiano	1,2-4,3	0,03-0,08
Calcário Dolomítico	4,4-10,5	0,09-0,25
Dolomítico Calcítico	10,6-19,1	0,26-0,56
Dolomito	$\geq 19,2$	$\geq 0,57$

4.9. Resíduos da indústria de rocha ornamental

A produção brasileira de rochas ornamentais atingiu em 2010 um patamar de 8,9 milhões de toneladas. (CHIODI FILHO, 2011). Em janeiro de

2016, as exportações brasileiras de rochas ornamentais totalizaram USD 66,81 milhões e 142.191,31 toneladas. São destacadas as exportações de chapas de mármore, que tiveram variação positiva superior a 100% no faturamento e volume físico, compondo 4,8% do valor total das exportações brasileiras de rochas (ABIROCHAS, 2016).

As importações de materiais rochosos naturais recuaram 52,06% em valor e 40,65% em peso, totalizando USD 2,74 milhões e 5.190,34 toneladas em 2016. Da mesma forma, as importações de materiais rochosos artificiais recuaram 53,62% em valor e 37,84% em volume físico, somando USD 2,48 milhões e 3.267,32 toneladas. O preço médio dos materiais naturais recuou 19,22% e o dos materiais artificiais 25,39% (ABIROCHAS, 2016).

O Brasil encontra-se entre os maiores produtores mundiais de rochas ornamentais. Montani (2013), aponta o Brasil entre os 4 maiores produtores mundiais de rochas ornamentais e, junto com China, Índia, e Turquia, respondem por dois terços da produção mundial de rochas.

Estima-se que em 2014, o Brasil tenha produzido 10 milhões de toneladas de rochas ornamentais, tendo sido a região Sudeste responsável por cerca de 64% deste volume. Os mármore, travertinos e calcários representaram cerca de 20% da produção total no ano, ou seja, cerca de 2 milhões de toneladas (ABIROCHAS, 2015).

De forma geral os calcários da região do Norte Fluminense e de Cachoeiro de Itapemirim são de natureza semelhante, brancos e cristalinos e com grande percentagem de calcita, passando mesmo este mineral a predominar em algumas jazidas (LIMA, 2009).

O Espírito Santo possui um papel importante, no que diz respeito, à produção de rochas ornamentais no País, além de estar como um dos principais maiores produtores de rochas ornamentais no mundo.

Na cidade de Cachoeiro de Itapemirim-ES, concentra-se o maior pólo industrial do Estado. O Espírito Santo corresponde 43% da produção nacional, onde 80% são produzidos em Cachoeiro de Itapemirim. Na atualidade, são mais de 500 indústrias de extração, desdobramentos e beneficiamento de rochas, com mais de 900 teares geradores de resíduos.

A quantidade de resíduos gerados na cidade é muito grande, podendo dizer que Cachoeiro passa por problemas ambientais, no que diz respeito, a geração de resíduos industriais.

As reciclagens de resíduos de rochas ornamentais estão muito focadas na incorporação de produtos cerâmicos. Porém o desenvolvimento de rochas artificial, compósitos com matriz polimérica, não é tão incidente, levando-se em conta que estes resíduos na forma de pó ou grânulos podem ser aplicados na confecção de pedras sintéticas, principalmente devido à característica da possibilidade de incorporar as partículas inorgânicas em uma matriz polimérica termorrígida (MOLINARI, 2007).

Vários fabricantes de rochas sintéticas (compósitos) citam vantagens deste produto. Entre as características técnicas comparativas podemos referenciar segundo BRETON (2000) que, em média, as rochas sintéticas apresentam, por exemplo: resistência à flexão de $632,22\text{kgf/cm}^2$, resistência à compressão de $2198,49\text{kgf/cm}^2$ e porcentagem de absorção de água de 0,02%.

A utilização dos rejeitos de materiais de pedras para o desenvolvimento de rochas sintéticas mostra vantagens na diminuição da quantidade de rejeito a ser descartada na natureza, além de agregar valor a um resíduo indesejável, e possibilita também a geração de novos empregos.

4.9.1. Resíduos

Os resíduos sólidos são resíduos nos estados sólido e semi-sólido que resultam de atividades e origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição (NBR 10004/2004).

4.9.2. Classificação.

Os resíduos são classificados em:

- Resíduos classe I – Perigosos . São aqueles que podem apresentar risco à saúde pública e ao meio ambiente, exigindo tratamentos e disposição especiais em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade.

- Resíduos classe II – Não-perigosos. Podem ser classificados em:

- Resíduo classe II A – Não-inertes
- Resíduo classe II B – Inertes

Os resíduos não-inertes não apresentam periculosidade, porém não são inertes, podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água. São basicamente os resíduos com as características do lixo doméstico.

Os resíduos Inertes são aqueles que ao serem submetidos aos testes de solubilização, de acordo com a norma NBR 10007/2004, não têm nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores da água, fazendo com que a água permaneça potável quando em contato com o resíduo.

Entretanto, os estudos sobre a incorporação de resíduos para fabricação de rocha artificial têm se tornado cada vez mais frequentes e grande de alto interesse científico, visto que algumas vantagens são observadas. Além disso, a incorporação de resíduos para fabricação de rocha artificial pode minimizar os prováveis impactos causados ao meio ambiente se descartados indevidamente.

4.10. Rocha artificial

Na construção civil emprega-se, muitas vezes, em vez de pedras naturais as designadas rochas artificiais. Isto acontece porque não existem no local pedreiras em condições aceitáveis, porque as pedras naturais ficam muito caras relativamente à importância da obra, ou mesmo porque, para essa obra, as rochas artificiais se adaptam melhor à sua construção ou à sua decoração (MARTINS E PEREIRA, 2010).

De acordo com a norma EN 14.618 (2011) e Pedra artificial (2010), a rocha artificial é produzida por 95% de agregados naturais, ou seja, é considerado praticamente material natural. Os agregados que compõe a rocha artificial podem ser constituídos por partículas de mármore, granito triturado, areia de quartzo, sílica cristalina ou óxido de silício (SiO_2) e demais compostos, que são

misturados juntamente com agentes aglutinantes, como a resina epóxi, que dependendo do agregado principal origina-se o tipo de rocha artificial.

As rochas artificiais têm hoje enorme importância na construção civil, constituindo notáveis ramos desta indústria. Podemos alinhar as pedras artificiais em três classes (MARTINS E PEREIRA, 2010):

- Produtos cerâmicos, que se obtêm utilizando a propriedade fundamental da argila de ter, a frio, a plasticidade suficiente para moldar objectos que endurecem com a cozedura;
- Produtos vítreos, obtidos por meio de matérias que, a uma temperatura elevada, adquirem uma plasticidade tal que, com eles, se podem fabricar diversos objetos;
- Produtos compactos, em que a aglomeração dos elementos de pedra natural se faz à custa de elevada pressão associada a uma cola, tal como uma resina sintética;
- Produtos hidráulicos, que são materiais similares aos produtos compactos, entretanto, utiliza-se um aglomerante hidráulico ao invés de uma resina polimérica.

A norma EN 14.618 (2011) classifica as rochas aglomeradas em função da natureza de seus aglomerantes e dos agregados utilizados em sua produção. Como aglomerantes podem ser utilizados resinas poliméricas, cimentos hidráulicos ou uma mistura destes componentes, desde que o processo de consolidação do material seja irreversível. Já para os agregados que compõem as rochas aglomeradas, estes podem ser constituídos por partículas de: mármore, granito, areia de quartzo, pedaços de vidro, espelhos, entre outros.

Assim, o material realizado neste trabalho é classificado como um produto compacto, uma vez que uma resina polimérica é utilizada em sua composição, ou ainda como um mármore compacto, já que os agregados utilizados são de um mármore.

4.11. Produção da rocha artificial

Entre as tecnologias patenteadas para o desenvolvimento de rochas artificiais destaca-se no mercado o processo que usa o método de vibra compressão com vácuo, processo esse utilizado pela (Compac Marmol e Quartz (2006), que enfoca o uso das tecnologias vibra compressão com vácuo com uma visão mais detalhada do seu processo produtivo, mostrado na Figura 4.7 o processo é dividido em fases, sendo que na fase 1, ocorre o recebimento da matéria-prima como: mármore. Nesta fase faz-se a moagem dos materiais e selecionam-se as partículas nos tamanhos desejados.

Na sequência, na fase 2 ocorre a mistura dos componentes, com as proporções corretas de resina polimérica, catalisadores e aditivos, para formar o compósito de rocha. Também é realizada nesta etapa a dosagem, em moldes, da quantidade do compósito para a formação dos blocos de rochas artificiais.

Continuando o processo, na fase 3, é realizado o acondicionamento do material nos moldes conforme dimensões dos blocos e transportado para a fase 4, onde ocorre a vibro compressão a vácuo, para a determinação do bloco de composto de pedra. Em seguida, na fase 5, o bloco de composto de rocha (laje) é acondicionado por aproximadamente 45 minutos em forno para realização da cura da resina polimérica, garantindo as propriedades exigidas do produto final. Em paralelo, na etapa 6, ocorre a limpeza e preparação dos moldes para retornar a linha de produção. Na etapa 7, acontece a cura final dos blocos de rocha em composto polimérico por um tempo de 48 horas, e também o acabamento para definir a uniformidade de espessura do produto. Já na fase 8, ocorre o corte com disco de diamante dos blocos conforme especificações dos produtos. Na fase 9, faz-se a inspeção final e encaminha-se para a fase 10, para embalagens e expedição (MOLINARI, 2007)

De modo geral, a fase 4 é uma das etapas importantes do processo, mas depende fundamentalmente da fase 1 em que se dá a moagem dos minerais, ou seja, a necessidade de granulometrias diferenciadas dentro da faixa de 0,1mm a 6mm, que garantem o preenchimento por completo dos interstícios, ou seja, os vazios existentes entre duas ou mais partículas de grandes dimensões juntas no momento da vibro compressão (MOLINARI,

2007), como pode ser observado na Figura 4.8. Atualmente, os materiais conhecidos como rochas artificiais são produzidos por este processo.

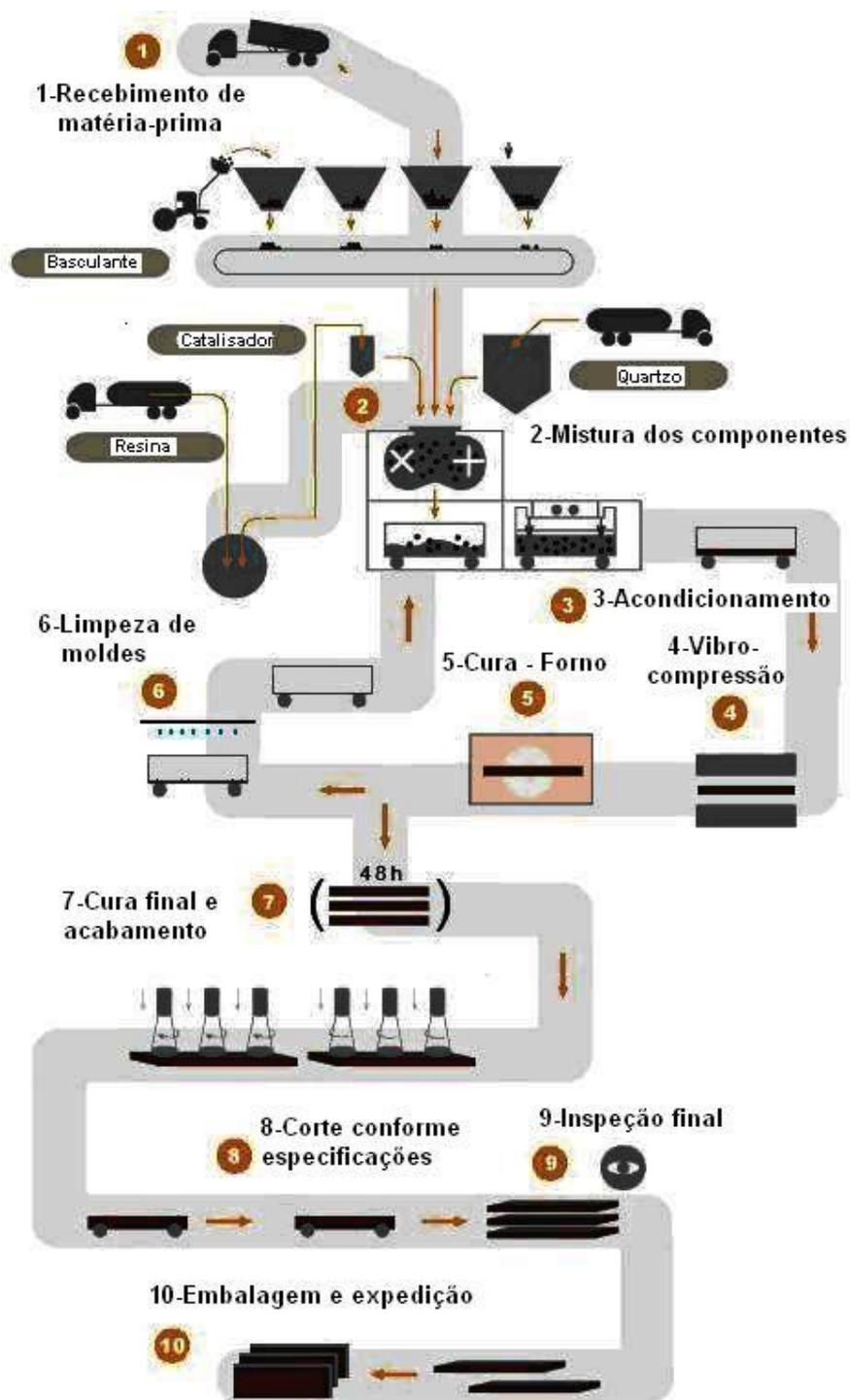


Figura 4.7. Etapas de fabricação da pedra tecnológica (compósito de pedra), desenvolvida pela Compac Marmol e Quartz company. (COMPAC MARMOL E QUARTZ, 2006).

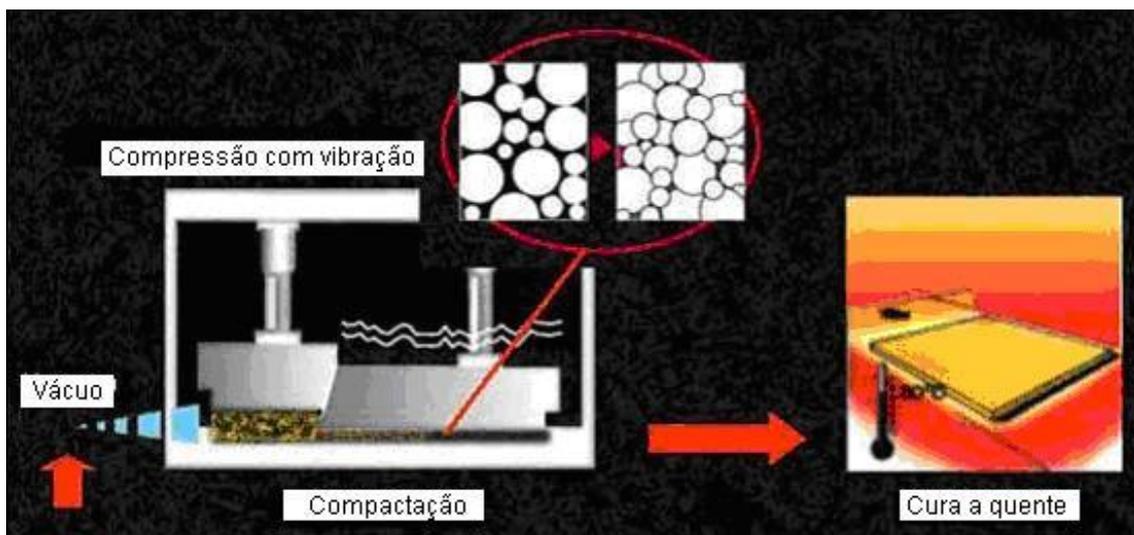


Figura 4.8. Etapa de compactação por vibra compressão a vácuo, mostrando aspequenas partículas acomodando-se entre as grandes partículas.

(Caesarstone, 2007).

Segundo estudos de Caesarstone (2007), baseados nos testes de ensaios especificados para rocha artificial desenvolvida por Breton Company (2006), a empresa procura atender as especificações conforme Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Especificações técnicas de rochas artificiais (Caesarstone, 2007).

Testes Executados	Normas	Resultados
Tensão de flexão	DIN 52112	515 Kgf/cm ²
Absorção de água	DIN 52103	0,02%
Manchas/Resistência a ácidos	ASTM D-2299	Não afetado
Característica da superfície em chama	ASTM E-84	Chama índice 10
Tensão de Compressão	DIN 52105	Densidade da fumaça 195
Congelamento/Descongelamento	DIN 52104	2200 Kgf/cm ²
Tensão de Impacto	D.M. 2234	2082 Kgf/cm ² (Após 25 ciclos)
Densidade	Não especificou norma	135 cm
		2,4459 g/cm ³

A Tabela 4.2, mostra as principais características das rochas artificiais desenvolvidas pelo fabricante (CAESARSTONE, 2007).

Tabela 4.2. Comparações entre as rochas sintéticas sobre as rochas naturais.
(Caesarstone, 2007).

Dados analisados e normas aplicadas	Tensão de Flexão (Kgf/cm ²)	Teste de impacto (cm)	Absorção de água (%)	Tensão de compressão (Kgf/cm ²)	Tensão de compressão ao congelamento (Kgf/cm ²) Após 25 ciclos
CaesarStone	515	135	0,02	2200	2082
Mármore (Botticino)	60	29	0,55	2161	2082
Granito (Rosa Fiorito)	134	61	0,33	1921	1906
DIN Standard	52112	2234	52103	52105	52104
Comparações médias entre as pedras sintéticas da CaesarStone versus mármore e granito natural					
CaesarStone vs. Mármore	8,5 vezes maior	4,6 vezes maior	27,5 vezes menos	Em média são iguais	Em média são iguais
CaesarStone vs. Granito	3,8 vezes maior	2,2 vezes maior	16,5 vezes menos	1,1 vezes maior	1,1 vezes maior

4.12. Uso de resíduos na produção de rochas artificiais

Martins (2016) estudou um tipo específico de rocha artificial, para aplicação em revestimentos de interiores, utilizando como carga mineral rejeitos da indústria de beneficiamento e tratamento de vidro plano de Vitória - ES. Por meio de uma metodologia experimental, foram estudadas as propriedades físicas e mecânicas de rejeitos de vidro e de placas de compósito de matriz de 25% de epóxi com adição de 75% destes rejeitos de vidro, em uma faixa específica de granulometrias. Para as peças produzidas foram determinadas a densidade aparente, absorção de água, a porosidade aparente, resistência à flexão, compressão e impacto de corpo duro. A morfologia e comportamento da fratura foi avaliada, buscando justificativas para as propriedades mecânicas encontradas.

Silva (2016) estudou a incorporação de resíduo de mármore calcítico a uma matriz de resina epóxi para a produção de rocha artificial. O trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades mecânicas e físicas de um mármore artificial produzido. Além disso, foi avaliada a influência do teor de carga nas propriedades mecânicas, sendo produzidos corpos de prova sem a ação do vácuo e da compactação em três diferentes proporções: 80% resíduo e 20% resina; 70% resíduo e 30% resina; e 60% resíduo e 40% resina epóxi. Tais

corpos foram submetidos a ensaios de flexão em três pontos e análise dinâmico mecânico. Também foram preparadas placas de mármore sob a metodologia de vibro compressão a vácuo na proporção de 80% resíduo e 20% resina epoxídica em equipamento apropriado. Em seguida foram preparados corpos de prova para ensaios físicos, mecânicos e térmicos: densidade, absorção de água, porosidade, resistência à compressão, resistência à flexão, desgaste abrasivo, análise termogravimétrica, análise dinâmico mecânica, microdureza Vickers e impacto de corpo duro. Os materiais foram processados durante a produção sob pressão de compactação de 0,5 MPa, durante 20 minutos a 90 °C. Um mármore artificial com resistência máxima à flexão de 31,8MPa, resistência máxima à compressão de 85,2MPa, absorção de água abaixo de 0,05% e uma adesão satisfatória entre carga e resina foi obtido para os materiais produzidos com 80% em peso de partículas de mármore sob a metodologia de vibro compressão a vácuo.

Ribeiro (2015) avaliou as propriedades de rochas artificiais compactas produzidas com resíduos do beneficiamento de um mármore calcítico e um poliéster insaturado ortoftálico. Para o desenvolvimento deste estudo foram avaliadas, através do uso de metodologia SIMPLEX, composições granulométricas com elevado empacotamento, além disso, foram avaliados os efeitos da composição e de fatores de processo (pressão de compactação e nível de vácuo) nas propriedades mecânicas e no comportamento térmico desses materiais. Ensaio tecnológicos, relacionados ao uso do material, como o de resistência aos ataques químicos, o de resistência ao manchamento e o de resistência ao desgaste abrasivo foram realizados para duas composições selecionadas do estudo dos fatores de processo. Dentre os modelos estatísticos avaliados no estudo da granulometria, o modelo cúbico apresentou-se como o mais representativo para o empacotamento obtido na mistura de partículas. Na avaliação da influência dos fatores (composição, nível de vácuo e pressão de compactação) sobre as propriedades observou-se que a composição foi o fator mais significativo, de modo que os materiais produzidos com o menor teor de partículas (80 %m/m) apresentaram valores de porosidade aparente, em média, 2,3 vezes menores e valores para as propriedades mecânicas em média 20% superiores aos apresentados pelas composições com maior teor de particulado (85 %m/m), além disso, picos de

tangente delta de menor intensidade foram observados para os materiais com 85 %m/m de partículas. Além da composição, o uso de um nível de vácuo mais elevado (100 mm Hg) deu origem a materiais com porosidades, em média, 1,3 vezes menores, assim como valores de resistência mecânica cerca de 10 % maiores que a dos materiais produzidos com o nível mais baixo de vácuo (200 mm Hg). Para a pressão de compactação, o valor de 1 MPa mostrou-se mais adequado que o de 10 MPa, uma vez que o uso da maior pressão não apresentou efeito significativo sobre as propriedades. Na avaliação tecnológica, foram comparados materiais produzidos com o nível de vácuo de 100 mm Hg, pressão de compactação de 1 MPa e com os dois teores de partículas. O material produzido com menor teor de partículas apresentou maior resistência aos ataques químicos e ao manchamento, assim como menor desgaste em ciclos de molhagem e secagem. Apesar do material com 80% m/m de partículas ter apresentado maior desempenho frente a algumas situações agressivas, quando avaliados a resistência ao desgaste abrasivo e a queda de resistência mediante ciclos de gelo e degelo não foram observadas diferenças entre os materiais avaliados na caracterização tecnológica.

Ribeiro (2011) estudou a produção utilizando resíduo da indústria de mármore em matriz poliéster. O estudo consiste na produção de rocha artificial, para aplicação em revestimentos de interiores, utilizando como carga mineral rejeitos da indústria de mármore da região de Cachoeiro de Itapemirim-ES. Por meio de uma metodologia experimental, foram estudadas as propriedades físicas e mecânicas de placas de compósitos de matriz poliéster insaturado com adição de rejeitos de mármore em uma faixa específica de granulometria. As placas foram produzidas em uma forma de aço com base nos processos de VARTM (Vacuum Assisted Resin Transfer Molding) e de vibro compressão a vácuo. Nesta forma os fragmentos de mármore foram depositados e nivelados, a forma foi então fechada, submetida a vácuo, e a resina, já catalisada, foi então injetada. Após injeção da resina o molde foi comprimido em uma prensa hidráulica e submetido à vibração. Os ensaios para a resina misturada a solvente indicaram que a adição de solvente pode ter prejudicado grandemente as propriedades mecânicas da resina, podendo ter tido grande influência nos tão baixos níveis de resistências alcançados pelo compósito. Além da resistência mecânica da resina, a adição de solvente, pode ter prejudicado

ainda a capacidade de adesão química da resina às partículas, além dos mecanismos de adsorção e molhamento.

Tawfik et al., (2006) desenvolveram um concreto polimérico onde foi misturado rejeito de mármore como enchimento em resina poliéster insaturada. A resina poliéster aplicada foi preparada da reação de oligômeros obtida da despolimerização do poli(tereftalato de etileno) (PET), descartados de garrafas de refrigerantes, com anidrido maleico e ácido adípico. A resina poliéster foi misturada com monômero de estireno na razão de 60:40% em peso para obtenção da reticulação do concreto polimérico. Os objetivos do estudo foram analisar a sustentabilidade da preparação do compósito polimérico para ser usado nas construções de materiais com base em polímeros e, relação com a preservação do meio ambiente e agregar valor aos rejeitos de PET e mármore. Os resultados mostraram que a resina poliéster obtida do PET proporcionou excelente cura aceitando a carga de enchimento com o mineral mármore, resultando na excelente resistência à tensão de compressão, aumento da resistência química e incremento na resistência ao calor e a chama. Desta maneira ficou evidente no estudo que os concretos poliméricos (compósitos) podem ser desenvolvidos industrialmente, por apresentarem além das vantagens citadas anteriormente, também a vantagem econômica por se tratar do aproveitamento de rejeitos no ganho de matéria prima e os benefícios ecológicos evitando a degradação do meio ambiente em função de descartes de resíduos inadequados.

Segundo Lintz (2003) os compósitos poliméricos particulados, também conhecidos por concreto polimérico são formados pela polimerização de uma mistura de monômeros e agregados. Este material foi utilizado pela primeira vez no começo dos anos 50 como granito sintético nos Estados Unidos. Na década de 60 foi desenvolvido na Alemanha o concreto polimérico aplicado em reparos estruturais. Entretanto este material passou a ser largamente empregado a partir de 1970 nos Estados Unidos na fabricação de pré-moldados e em reparos de concreto de cimento Portland. Atualmente os compósitos poliméricos particulados são utilizados na construção de elementos estruturais, estruturas subterrâneas e submersas, componentes estruturais em forma de sanduíche, painéis de parede suscetíveis a abalos sísmicos e vento, abóbada subterrânea que resiste a pressão lateral do solo, retenção de lixos

radioativos, camadas de pavimentação e tabuleiros de pontes, amortecedores de vibrações, bases de máquinas, componentes de máquinas ferramenta sujeitas a grande variação de carregamento, e dormentes de estradas de ferro submetidos a cargas dinâmicas e estáticas.

Aigueira et al., (2006) desenvolveram compósitos cuja matriz ligante foi a resina poliéster, com partículas abrasivas SiC (carbeto de silício) com tamanhos de grão por volta de 23 µm dispersas, nos teores de 5, 10, 20, 30, 40, 50% em peso. Estes compósitos foram utilizados em equipamentos (coroa) para serem empregados em polimento de rochas ornamentais e comparados com os compósito cimento magnésiano (SOREL)-SiC, que são os mais empregados neste tipo de operação. Os resultados dos testes dos compósitos submetidos ao desgaste, dentre os compósitos poliéster-SiC produzidos, as amostras que apresentaram melhores resultados foram as que possuem 50% em peso de SiC. Estas superaram em 5 vezes as amostras de SOREL-SiC no desempenho de abrasão, porém as mesmas apresentaram um resultado 4,6 vezes maior em termos de perda de massa, mostrando que o desempenho global entre os materiais foram similares.

Diez (2006) aplicou $\frac{1}{4}$ de resina poliéster pré-acelerada com $\frac{3}{4}$ de pó de granito e catalisador, no desenvolvimento de esculturas pelo método de vazamento. No processo foi utilizado um molde de silicone e as etapas de vibração, para assentamento das partículas de granito e vácuo para a eliminação das bolhas de ar no compósito. Para melhoria do aspecto superficial dos produtos (esculturas) foi aplicado um verniz com base em poliuretano. Os resultados foram excelentes onde o autor comenta que as características do produto dependem dos tamanhos das partículas e do tipo de polímeros para os produtos sintéticos terem as características e aspectos superficiais idênticos aos materiais tipo rochas naturais. Este método de desenvolvimento possibilitou a fabricação de pranchas sintéticas com grandes espessuras onde o escultor pode dar formas a este material pelos métodos de cortes, torneamento e fresa.

Toncelli (1987) em sua patente 4,698,010, diz que, o processo, realizado completamente sob vácuo, prevê que o material de qualquer tipo (mármore, pedra ou materiais de natureza diferente) de tamanho de partículas variáveis introduzidas, juntamente com um agente ligante (orgânico ou inorgânico) em

um misturador e, em seguida, depois de ter atingido a homogeneidade completa da mistura, é descarregada de um modo conveniente em uma caixa de molde, que é então transferido para o interior de uma prensa onde o feixe, na condição de vibradores, submete a uma ação combinada de pressão e vibração da massa, da qual a mistura em volume, para resultar em bloco adequado para ser cortado em placas ou em blocos de dimensões menores de acordo com a necessidade.

Godi e Tassone (2003) em sua patente EP 1358235A1 refere-se a composições curáveis que consistem de um poliéster insaturado epoxidado, e seu uso para preparar aglomerados de rocha. A fabricação de produtos de aglomerados de rocha, mármore, granito, rocha de quartzo ou de um modo geral, de tamanho de partícula adequado, são misturados com um aglutinante curável termicamente ou quimicamente, até atingir uma consistência suficiente para tornar o produto final apropriado para vários usos nas indústrias da construção civil. Os aglomerados são fabricados industrialmente por meio de várias tecnologias de compactação, sendo os principais a vibração e vibro compressão, que pode ser realizada tanto à pressão atmosférica ou sob vácuo. Estes materiais podem ser feitos sob a forma de ladrilhos, lajes, com uma área de mais de 4 metros quadrados, ou blocos, com um volume de, aproximadamente, 3 metros cúbicos, que são subsequentemente cortadas em placas. A escolha da geometria do produto semi-acabado depende da dureza de mohs das matérias-primas de partida, a aparência requerida do produto acabado e a saída necessária da instalação de fabricação. O desenvolvimento da tecnologia de moldagem melhorou consideravelmente as propriedades técnicas e estéticas dos produtos, uma vez que, altamente eficazes meios de compactação podem ser utilizados para moldar o produto acabado com uma redução drástica no ligante.

Segundo a patente de Sakai (2000), o desenvolvimento de rochas sintéticas tem como princípio o método convencional, que é baseado na quebra e/ou moagem de pequenas partículas de rochas e posteriormente misturadas estas com carbonato de cálcio e resina, formando a união destes componentes em uma superfície dura. O autor referencia a Patente Japonesa Nº S61-101,443, que descobriu o método de obter uma rocha artificial, a qual é feita

pela mistura de pequenas partículas e resina, injetadas em um molde sob ação de vácuo. Após a cura a mistura moldada sofre cortes formando as lages.

Outro método, que Sakai (2000), referencia é a Patente Japonesa N° S53- 24,447, que descreve a fabricação de rochas sintéticas misturando as partículas inorgânicas e o componente orgânico, sendo estes colocado em um molde, e agindo sobre a mistura uma pressão necessária até a formação da superfície dura. Ele utiliza os métodos de compressão e injeção da mistura (compósito) para o desenvolvimento de rochas sintéticas. Os materiais naturais que fazem parte das pedras sintéticas são classificados em componentes: a) o primeiro componente é uma fina partícula inorgânica contendo tamanho entre 10 à 70 mesh que é o principal componente da rocha sintética. As partículas finas inorgânicas são de sílica, feldspato, mica e outros minerais naturais como granito e rochas metamórficas, a cerâmica, o vidro e metal; b) o segundo componente é a micro partícula contendo tamanho abaixo de 100 mesh. Estas micropartículas são o carbonato de cálcio, óxido de alumínio e outros; c) o terceiro componente é a resina polimérica como a acrílica e poliéster insaturada.

4.13. Planejamento de Experimento

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

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

O planejamento de experimento pode ser feito não só visando melhoria nas propriedades, como também uma utilização racional do ponto de vista de um melhor aproveitamento das matérias-primas, bem como a incorporação de

resíduos em misturas, podendo assim minimizar impactos ao meio ambiente (ALEXANDRE, 2000).

Nesta pesquisa foi utilizado o planejamento de experimento em rede simplex para otimizar o empacotamento da fase dispersa (mármore) de acordo com a sua granulometria para a fabricação de rocha artificial. Foram discutidos os conceitos fundamentais do planejamento utilizado para a pesquisa, as superfícies de resposta geradas pelos modelos adotados e análise de modelos. Porém, não é objetivo fundamental dessa pesquisa abordar com profundidade tais conceitos, tendo sido os mesmos apresentados na medida em que se fizeram necessários.

4.13.1. Planejamento em rede simplex

O planejamento em rede simplex (do inglês Simplex Lattice Design) foi apresentado de forma descritiva por Cornell (1990) permite a análise de porções ideais, além de outras finalidades. A metodologia consiste em uma mistura que a quantidade total dos constituintes se mantém constante, variando apenas as proporções de seus componentes. Se a quantidade total é mantida constante, o valor da resposta varia quando mudanças são feitas nas proporções relativas dos componentes.

O planejamento também denominado delineamento experimental, representa um conjunto de ensaios estabelecido com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo.

Esse objetivo maior pode ser dividido em outros objetivos de acordo com o propósito dos ensaios:

- Determinar quais variáveis são mais influentes nos resultados;
- Atribuir valores às variáveis influentes de modo a otimizar os resultados;
- Atribuir valores às variáveis influentes de modo a minimizar a variabilidade dos resultados e,
- Atribuir valores às variáveis influentes de modo a minimizar a influência de variáveis incontrolláveis;

A Seguir, destacam-se alguns benefícios da utilização das técnicas estatísticas de planejamento experimental:

- Redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação;
- Estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus defeitos;
- Determinação da confiabilidade dos resultados;
- Realização da pesquisa em etapas, num processo iterativo de acréscimo de novos ensaios;
- Seleção das variáveis que influem num processo com número reduzido de ensaios;
- Representação do processo estudado através de expressões matemáticas;
- Elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos.

O planejamento experimental é uma ferramenta essencial no desenvolvimento de novos processos e no aprimoramento de processos em utilização. Um planejamento adequado permite, além do aprimoramento de processos, a redução da variabilidade de resultados, a redução de tempos de análise e dos custos envolvidos.

4.13.1.1. Rede Simplex: Formulação de modelos matemáticos

No experimento de misturas, qualquer variação que haja nos componentes, espera-se uma variação proporcional na resposta. Isto é, se as quantidades de todos os componentes da mistura forem triplicadas, a mistura também será triplicada. As proporções dos diversos componentes de uma mistura não são independentes, e, obedecem à Equação 4.1.

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (4.1)$$

Onde, a letra q representa o número de componentes da mistura (ou fatores). As proporções dos componentes tem soma igual a 1, já que as proporções x_i são variáveis dependentes, portanto a alteração na proporção de um dos componentes da mistura causará mudança na proporção de pelo

menos um dos outros componentes. No caso de mistura de três componentes, como realizado nesta pesquisa, a Equação 4.2 torna-se:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (4.2)$$

A representação gráfica desta equação é apresentada na Figura 4.9, que representa o fator espaço de três componentes 1, 2 e 3, cujas proporções são denotadas por x_1 , x_2 , x_3 . No interior do triângulo os pontos representam misturas nas quais nenhum dos componentes está ausente. O centroide do triângulo corresponde às misturas com proporções iguais (1/3, 1/3, 1/3) para cada componente, e a interação na qual um dos três componentes não está presente, é representada por pontos sobre as arestas do triângulo. Os vértices do triângulo são representados pelos componentes puros.

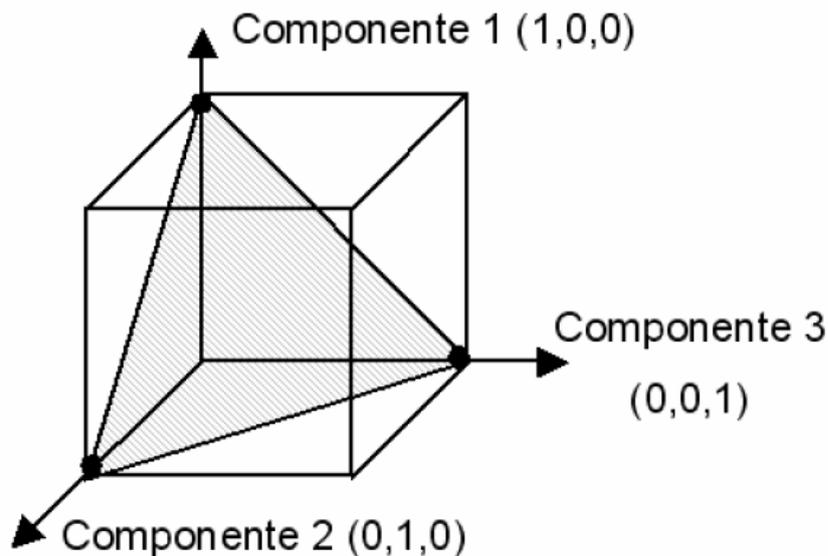


Figura 4.9. Espaço Simplex para três componentes (Superfície de resposta). (Cornell, 1990).

Em um planejamento em rede simplex $\{q, m\}$ são testadas para cada fator ou componente do modelo, $m + 1$ proporções igualmente espaçadas. Estas proporções são obtidas através da Equação 4.3 da qual podem ser formadas todas as combinações possíveis.

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1 \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (4.3)$$

Para uma equação de primeiro grau $m = 1$ e $q = 2$ componentes, tem-se uma reta: $x_2 = 1 - x_1$, onde os pontos da rede se situam sobre esta reta. Já um sistema para $q = 3$ componentes, como utilizado neste trabalho, o fator de espaço é um triângulo equilátero, quando $m = 2$, para representar a superfície de resposta tem-se as proporções $x_i = 0, 1/2$ e 1 . O número de pontos em uma rede simplex é obtido através da Equação 4.4.

$$\frac{(q + m - 1)!}{m! (q - 1)!} \quad (4.4)$$

O simplex $\{3,2\}$ consiste em seis pontos sobre o contorno do triângulo. Os três pontos definidos por $(1, 0, 0)$, $(0, 1, 0)$, $(0, 0, 1)$ representam os componentes puros e localizam-se nos vértices do triângulo, os pontos $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$ e $(0, 1/2, 1/2)$ representam misturas binárias e ficam localizadas no meio das arestas do triângulo, como apresentado na Figura 4.10.

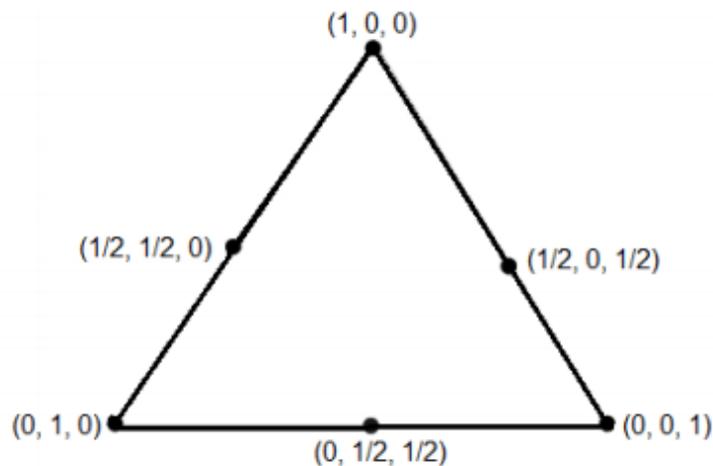


Figura 4.10. Rede Simplex $\{3,2\}$

4.13.1.2. Representação da forma polinomial canônica

No planejamento de misturas os modelos matemáticos usualmente utilizados são descritos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Modelos e Equações polinomiais (Montgomery, 1997).

Modelo	Equação
Linear	$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i$
Quadrático	$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j}^q \beta_{ij} x_i x_j$
Cúbico Especial	$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j<k} \beta_{ijk} x_i x_j x_k$

Os parâmetros β_i representam as respostas esperadas para os

componentes puros, o termo $\sum_{i=1}^q \beta_i x_i$ representa a porção linear da mistura. Quando houver uma curvatura aparecendo da mistura não linear entre os pares dos componentes os parâmetros β_{ij} que representam a mistura sinérgica se o sinal for positivo, ou, antagônica se o sinal for negativo, serão diferentes de zero.

O número de termos de um polinômio de q componentes ou fatores e m , grau do polinômio, é igual ao numero de pontos associados à rede simplex obtido pela Equação, para os mesmos parâmetros (q, m).

A Tabela 4.4 apresenta o número de termos em um polinômio de q componentes para os modelos: linear quadrático e cúbico especial.

Tabela 4.4. Número de termos polinomiais

Número de componentes (q)	Linear	Quadrático	Cúbico Especial
2	2	3	-
3	3	6	7
4	4	10	14
.			
.			
.			
Q	Q	$\frac{q(q+1)}{2}$	$\frac{q(q+5)}{6}$

4.14. Considerações finais

Dentro desse contexto, a presente pesquisa teve como objetivo utilizar o planejamento experimental em rede simplex para otimizar o empacotamento da fase dispersa, o mármore e estudar os efeitos da sua utilização na fabricação de rocha artificial com resina e geopolímero.

Embora alguns trabalhos reportados na literatura, conforme apresentados anteriormente, tenham investigado a aplicação de resíduo de mármore na fabricação de rocha artificial, algumas questões tecnológicas e científicas ainda não foram totalmente esclarecidas, tais como:

- Rocha artificial fabricada com geopolímero;
- Utilização do planejamento experimental no aproveitamento de mármore para desenvolvimento de misturas para a fabricação da rocha artificial;
- Avaliação microestrutural da influência do resíduo nas propriedades tecnológicas do material após a cura.

Do ponto de vista da utilização do resíduo como matéria-prima para a fabricação de rocha artificial, a pesquisa visa encontrar assim uma destinação ao resíduo e diminuir os impactos ambientais decorrentes da disposição inadequada do mármore, que é gerado muitas toneladas e estocado no meio ambiente. Por outro lado, tem-se também a contribuição para a diminuição da matéria-prima.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1- Materiais

Os materiais usados neste trabalho foram: resíduo de beneficiamento de mármore, resina epóxi, e metacaulim, hidróxido de sódio e silicato de sódio, como precursor e ativador alcalino do geopolímero.

A resina epóxi é de grau técnico, encontrada no comércio. Foram adquiridas juntamente com seus respectivos agentes de cura e foi escolhida por apresentar excelentes propriedades tecnológicas em compósitos.

O resíduo de mármore empregado foi coletado na empresa SUCAMAR na cidade de Cachoeiro de Itapemirim (ES) do processo de beneficiamento de serragem pela tecnologia de tear. Foi coletado na forma de granulado fino e de cacos (pedaços) que foram descartados. Este último foi moído para compor o agregado grosso.

O geopolímero utilizado, foi o realizado nas formulações por Silva (2011), que estudou o tipo de geopolímero Ca,Na,K-PSS

5.1.1. Resina

A resina utilizada foi a epóxi SQ-2001 de aspecto líquido obtido na reação de bisfenol-A com epiclорidrina de viscosidade média e o endurecedor, SQ-3154-BB ambos da Redelease.

5.1.2. Geopolímero

Os componentes utilizados nas formulações por Silva (2011), que estudou o tipo de geopolímero Ca,Na,K-PSS como revestimento anticorrosivo em substrato de aço, foram em maioria, utilizados neste trabalho e uma formulação utilizada pelo mesmo, foi ligeiramente adaptada para esta pesquisa. Com base nessa formulação, os seguintes objetivos foram atribuídos:

- O corpo de prova deve ter o menor número de poros possíveis, para não comprometer suas propriedades mecânicas.
- O corpo de prova deve ter a menor quantidade de defeitos possíveis, como trincas ou poros;
- Tempo de endurecimento, ao qual, o geopolímero não deve endurecer rapidamente para adequado preenchimento do molde e permanecesse

fluido por bastante tempo, além da massa não ser viscosa o suficiente para melhor preenchimento do molde.

- Cura de 28 dias onde ocorre a geopolimerização completa do material.

5.2. Componentes utilizados para a fabricação do geopolímero

Os componentes utilizados na preparação do geopolímero foram: metacaulim, como fonte de Si e Al, cimento Portland, hidróxido de potássio (KOH), silicato de sódio (Na_2SiO_3) (esses dois últimos como ativadores alcalinos) e água, além destes materiais, foi utilizado resíduo de beneficiamento da indústria de mármore e dióxido de titânio (TiO_2) com o objetivo de conferir cor branca ao geopolímero. Os materiais que compõem este geopolímero são descritos a seguir:

- **Metacaulim**

O metacaulim é o material precursor, fonte de sílica e alumina, que são primordiais para a fabricação do geopolímero. As características físicas e químicas são mostradas na tabela 5.1:

Tabela 5.1. Características físicas e químicas do metacaulim*

SiO ₂ (%)	55,10
Al ₂ O ₃ (%)	36,00
Fe ₂ O ₃ (%)	4,30
CaO (%)	0,10
MgO (%)	0,20
SO ₃ (%)	<0,10
Na ₂ O (%)	<0,10'
K ₂ O (%)	0,60
TiO ₂ (%)	1,00
Perda ao fogo (%)	2,80
Massa específica (g/cm ³)	2,59
Massa unitária (g/cm ³)	0,63

*Dados fornecidos pela empresa Metacaulim do Brasil e Comércio LTDA.

- **Ativador alcalino**

Dois ativadores alcalinos foram utilizados, com intenção de obter melhores resultados, sendo composto por silicato de sódio (Na_2SiO_3) e hidróxido de potássio (KOH). O tipo de silicato de sódio empregado na mistura é na forma de solução aquosa.

- **Cimento Portland**

O cimento empregado para a fabricação do geopolímero tinha como função servir de fonte de íons de Ca^{+2} , além de fornecer sílica e alumina em menores proporções. A composição química e suas propriedades físicas são mostradas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Composição química e propriedades físicas do cimento Portland*.

SiO_2	20,10
Al_2O_3	5,00
CaO	59,50
Fe_2O_3	3,70
MgO	2,30
K_2O	0,10
SO_3	3,00
Cal Livre	1,10
Resíduo insolúvel	1,20
Perda ao fogo	4,80
Área específica BLAINE (m^2/Kg)	362,30
Área específica BET (m^2/Kg)	2429,00
Massa específica (kg/m^3)	3,09
Resíduo na peneira 200# (%)	3,00
Resíduo na peneira 325# (%)	-

*Dados fornecidos pela empresa Votoran

- **Resíduo de Mármore**

O resíduo de mármore foi coletado para ser testado como novo componente do geopolímero.

- **Água**

A água para o preparo da massa geopolimérica foi água potável proveniente da rede de abastecimento da UENF.

- **Pigmento**

O pigmento utilizado foi o dióxido de titânio (TiO_2), por suas características de alto índice de refração, brilho, além de conferir cor branca ao geopolímero.

5.3. Preparação do resíduo de mármore

O resíduo de mármore foi processado em três granulometrias básicas, denominadas de grossa, média e fina a partir do granulado fino e dos cacos de mármore. Foram usados peneiramento e moagem em moinho de bolas para diminuir o tamanho das partículas e para selecionar as frações de tamanho desejadas.

As frações escolhidas foram: 20 mesh, 80 mesh e 180 mesh.

5.4. Metodologia

O fluxograma exibido na Figura 5.1 ilustra o procedimento experimental seguido na execução do trabalho.

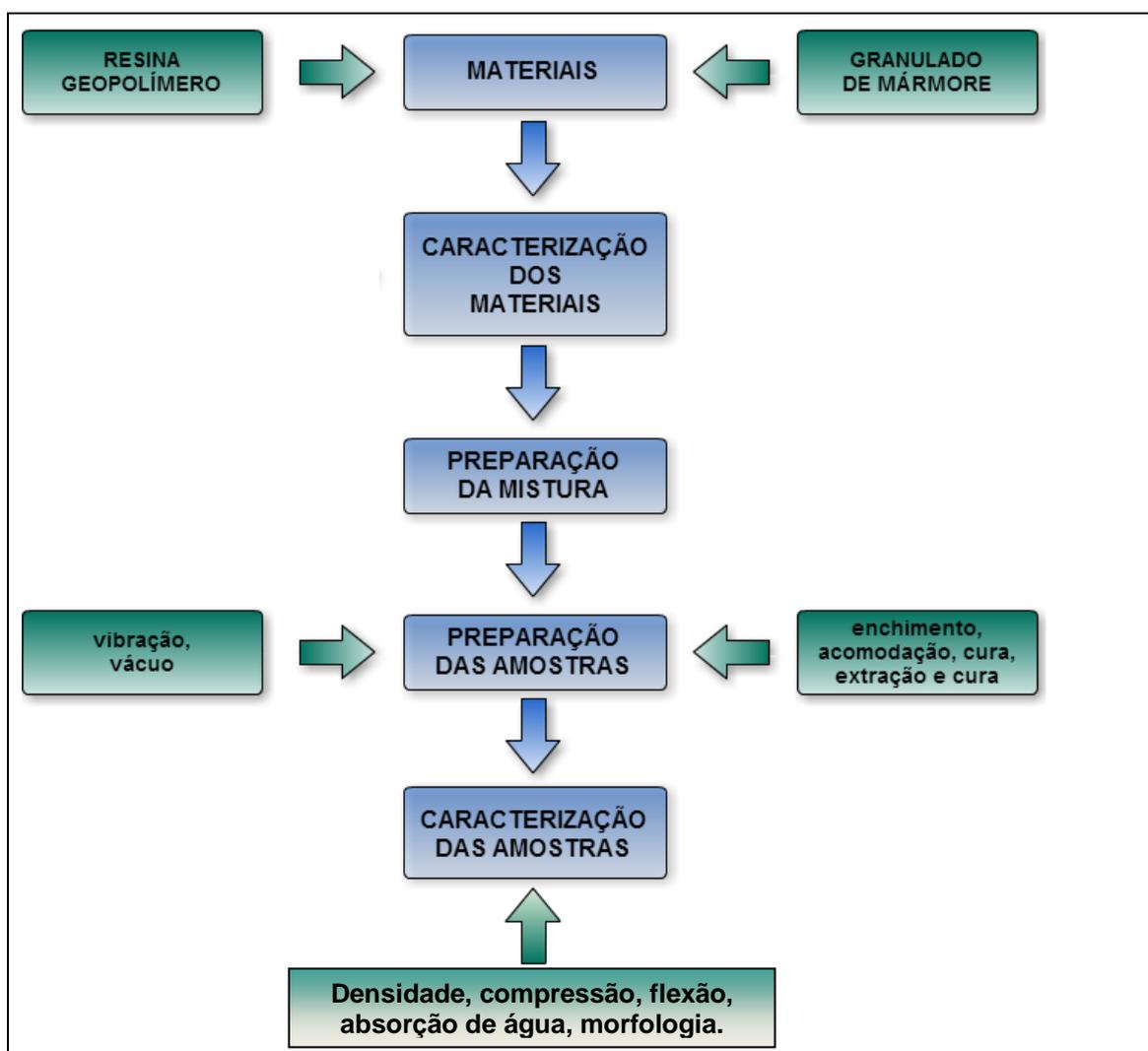


Figura 5.1: Fluxograma mostrando as etapas de execução do trabalho.

5.4.1. Caracterização mineralógica do resíduo do mármore.

5.4.1.1. Difração de raios-X.

A difração de raios-X (DRX) foi realizada no Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, onde foi determinada pelo método do pó, coletado em um equipamento Bruker-AXS D5005 equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios-X, nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de 5 a 80° 2 θ .

5.4.2. Caracterização química

5.4.2.1. Fluorescência de raios-X.

A composição química das amostras foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios-X, utilizando equipamento Phillips modelo PW 2400 / sequencial da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

5.4.3. Caracterização Física

5.4.3.1. Distribuição de tamanho de partículas

A distribuição de tamanho de partícula do resíduo de mármore foi obtida usando método combinado de peneiramento, de acordo com a norma técnica da ABNT NBR-7181 (ABNT, 1984). O procedimento consiste basicamente na classificação do tamanho de partículas que ficam retidas no peneiramento grosso até 20 mesh, 2 mm e por meio de um peneiramento fino que é constituído por peneiras de 20, 40, 60, 100 até 200 mesh. O diâmetro esférico equivalente das partículas da amostra é calculado através da lei de Stokes, na qual a velocidade determinante de sedimentação foi aplicada na fração mais fina das partículas.

5.4.3.2. Densidade Real

A densidade real das matérias-primas (Mármore, resina e geopolímero) foi determinada por picnometria de acordo com a norma NBR 6508 (ABNT, 1984b) no Laboratório de Engenharia Civil (LECIV/UENF).

5.4.5. Caracterização morfológica

5.4.5.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização do resíduo de mármore foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As observações microscopia foram efetuadas em equipamento SUPERSCAN SS-550, de fabricação SHIMADZU do Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV/UENF). A preparação das amostras foi feita fixando o resíduo de mármore na fita de carbono em suporte

específico. Em seguida metalizada com platina, procedimento que geralmente é realizado antes da análise de amostras não condutoras ou pouco condutoras, para impedir o acúmulo de cargas sobre a superfície do material analisado.

5.4.5.2. Microscopia Confocal

A microscopia confocal foi realizada por meio do microscópio Olympus, modelo CGA, do Laboratório de Materiais Avançados (LAMAV/UENF).

5.5. Planejamento de Experimento

Nesta pesquisa foi utilizado o planejamento experimental em rede simplex, com variação da granulometria da matéria-prima (mármore). As propriedades analisadas foram: densidade aparente das peças e resistência mecânica (Tensão de ruptura flexão – 3 pontos).

5.5.1. Modelos matemáticos

Para a determinação da superfície de respostas das propriedades, densidade e resistência mecânica, foram adotados três modelos numéricos, compreendendo a quantidade mínima de pontos para a geração dos modelos: Linear (3 pontos), Quadrático (6 pontos) e Cúbico especial (7 pontos).

Tomou-se como base 7 pontos experimentais no planejamento em rede simplex. Considerando que nem todos os pontos distribuídos pela região experimental foram usados para a montagem dos modelos, os pontos excedentes serviram de comprovação experimental para os modelos gerados numericamente.

As Figuras 5.2 (a, b, c e d) ilustram geometricamente os pontos para a obtenção de cada modelo e os demais os pontos utilizados servem para comprovação experimental, destacados em preto.

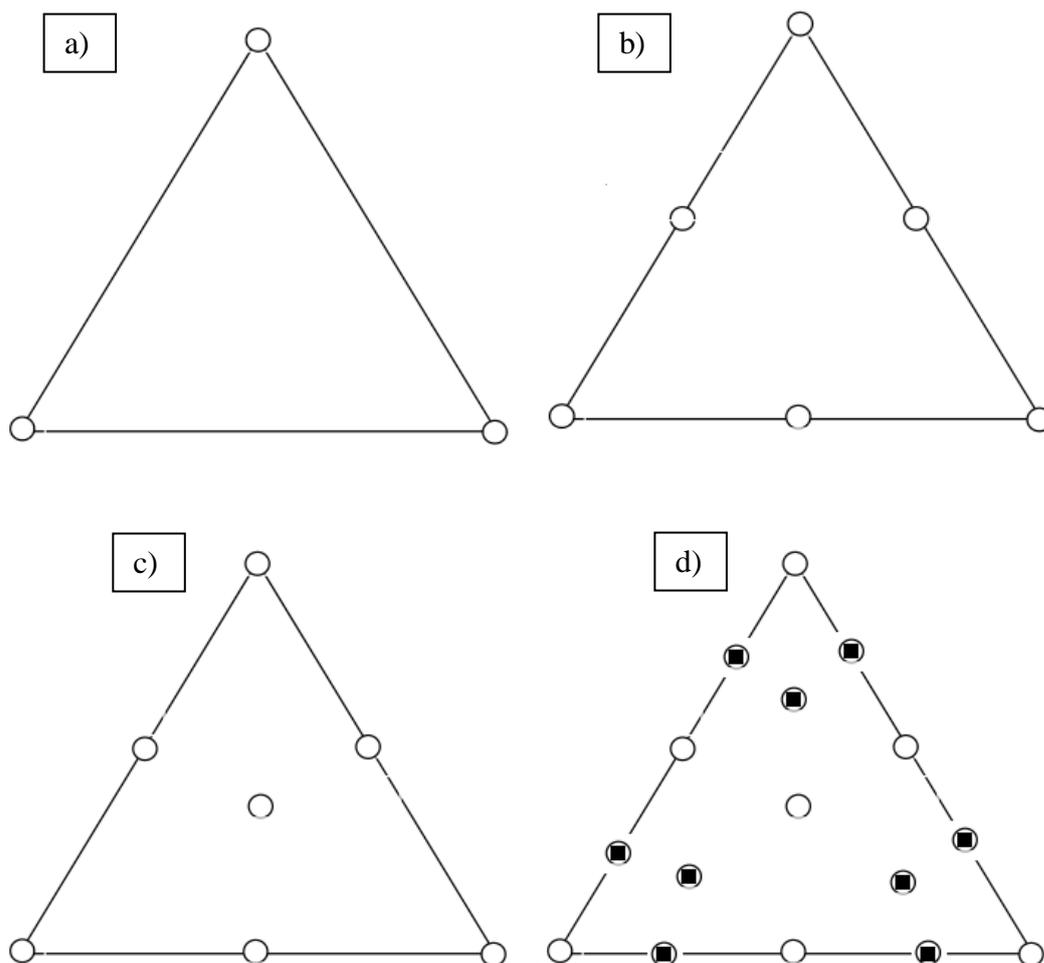


Figura 5.2. Pontos para a obtenção dos modelos: (a) Linear; (b) Quadrático; (c) Cúbico especial e (d) todos os pontos analisados, em preto os excedentes.

5.5.2. Programa Statistica

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

5.5.3. Avaliação dos modelos

Para testar a eficiência dos modelos alguns testes estatísticos foram empregados. Uma descrição sucinta dos testes utilizados será apresentada a

seguir na filosofia de planejamento e otimização de experimentos de Barros Neto (1995).

Análise de variância

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

A avaliação da eficiência de um modelo começa pela análise dos desvios das observações em relação à média global. A Figura 5.3 ilustra como o desvio de um valor observado em relação à média de todas as observações ($y_i - \bar{y}$) pode ser decomposta em duas parcelas.

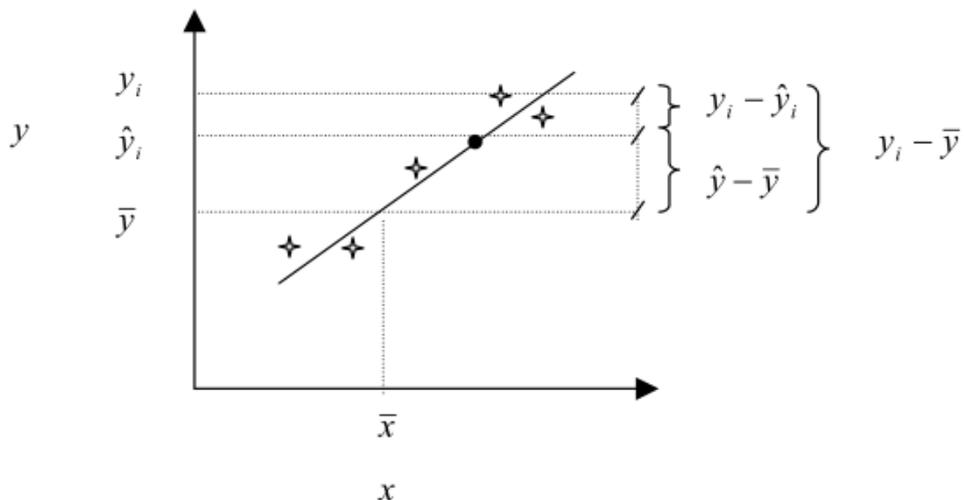


Figura 5.3. Avaliação do desvio em relação à média global.

$$(y_i - \bar{y}) = (\hat{y}_i - \bar{y}) + (y_i - \hat{y}_i) \quad (5.1)$$

O afastamento da previsão global do modelo para o ponto \hat{y} é representado por $(\hat{y}_i - \bar{y})$ em relação à média global, \bar{y} . Já a diferença entre o valor observado e o valor previsto é obtida por $(y_i - \hat{y}_i)$. Se o modelo estiver bem ajustado, essa diferença deve ser pequena, levando a valores próximos

para os desvios $(y_i - \bar{y})$ e $(\hat{y}_i - \bar{y})$. O que significa que as previsões estão próximas das observações no espaço amostral (ALEXANDRE, 2000).

Para quantificar a comparação entre desvios, eleva-se a Equação. 5.1 ao quadrado e obtém-se o somatório sobre todos os pontos, considera-se que o somatório dos produtos é igual a zero, obtém-se:

$$\sum(y_i - \bar{y})^2 = \sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum(y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (5.2)$$

As somas dos quadrados dos desvios denominam-se soma quadrática (SQ).

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (5.3)$$

Sendo:

SQ_T = Soma quadrática em torno da média;

SQ_R = Soma quadrática devida à regressão;

SQ_r = Soma quadrática residual.

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

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (5.4)$$

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

As somas quadráticas têm associado a si, certo número de graus de liberdade, e que indica quantos valores independentes envolvendo as n observações y_1, y_2, \dots, y_n são necessários para determiná-las. O número de graus de liberdade para a soma quadrática total dos n desvios em relação à

média é $(n - 1)$, porque a soma dos desvios é nula, perdendo um grau de liberdade.

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

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

Significância estatística da regressão

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

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} \cong F_{v_1, v_2} \quad (5.5)$$

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

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

Sendo:

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

v_2 = Graus de liberdade da média quadrática residual.

Os valores de F são tabelados e facilmente encontrados em livros estatísticos e são obtidos, ao usarem-se os graus de liberdade como entrada em concordância com os respectivos níveis de segurança desejados. A Tabela (A1) utilizada para o cálculo do teste F dessa pesquisa está no Anexo.

Falta de ajuste e erro puro

Segundo Alexandre (2000), quando se trata de observações repetidas, os valores estão sujeitos a erros aleatórios e qualquer que seja o modelo, ele não pode passar ao mesmo tempo por todas as observações, o que deixará resíduos que poderão ser atribuídos em parte aos erros aleatórios. Nesse caso, o resíduo total deixado pelo modelo poderá ser devido aos erros e devido à falta de ajuste do modelo. Os erros devido à falta de ajuste podem ser reduzidos com o aperfeiçoamento do modelo. Já a parte devido ao erro puro, não.

A Equação 5.6 mostra a composição da soma quadrática dos resíduos experimentais.

$$SQ_r = SQ_{ep} + SQ_{faj} \quad (5.6)$$

Sendo:

SQ_r = Soma quadrática dos resíduos;

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

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

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

Sendo:

n = número total de observações;

m = número de níveis da variável independente;

p = número de parâmetros do modelo.

Percentagem de variação explicada pela regressão

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

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

As somas quadráticas, os graus de liberdade e as médias quadráticas são normalmente reunidos em uma tabela que é chamada de *Tabela de Análise de Variância* ou ANOVA, um acrônimo de *Analysis of Variance*. A Tabela 5.3 mostra a forma geral desta apresentação.

Tabela 5.3. Tabela de Análise de Variância (ANOVA).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p - 1$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{(p - 1)}$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \hat{y}_i)^2$	$n - p$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{(n - p)}$
Falta de Ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m - p$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{(m - p)}$
Erro Puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n - m$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{(n - m)}$
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	$n - 1$	
Variação explicada (%): SQ_R/SQ_T			
Máxima de variação explicável (%): $(SQ_T - SQ_{ep})/SQ_T$			

Intervalos de confiança

Segundo Bahiense (2007), ao montar-se um modelo, deve-se admitir que cada observação y_i é constituída de uma parte sistemática $\beta_0 + \beta_i X_i$ e de uma parte aleatória ε_i . Se o modelo estiver correto, isto é se a relação entre y e X for representada pela sua parte sistemática, então ao se determinar um grande número de respostas repetidas relacionadas ao mesmo valor de X_i , observar-se-á a distribuição dos valores de y_i em torno do valor $\beta_0 + \beta_i X_i$. Mesmo ao admitir que o valor esteja correto, a flutuação das respostas introduzirá incertezas na determinação dos parâmetros do modelo. Num certo

valor X_i os erros em y_i se distribuirão com uma certa variância, que em princípio variará com X_i . No entanto, é preciso comprovar que essa variância é constante e igual a certo valor σ^2 ao longo de toda faixa estudada. Aceitando-se ainda que os erros correspondentes às observações realizadas em valores diferentes da variável independente não são correlacionados isto é, admitindo-se que a covariância $(\varepsilon_i, \varepsilon_j) = 0$, se $i \neq j$. Como a única parte de y_i aleatória é o erro ε_i , dessa hipótese decorre que a variância $(y_i) = \sigma^2$ e covariância $(y_i, y_j) = 0$, se $i \neq j$. Como última suposição ainda sobre os erros, admitir-se-á que eles seguem uma distribuição normal.

Essas hipóteses podem ser resumidas nas expressões:

$$y \cong N(\beta_0 + \beta_i X_i, \sigma^2) \quad \text{e} \quad \text{Cov}(y_i, y_j) = 0 \quad (5.7)$$

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

$$b \pm t_{n-p} \times (\text{erro padrão de } b) \quad (5.8)$$

b = parâmetro

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

n = número total de observações

p = número de parâmetros do modelo

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

A Tabela (A2) dos valores da distribuição t com $(n - p)$ graus de liberdade utilizada para o cálculo dos intervalos de confiança dessa pesquisa está no Anexo.

5.5.4. Preparação das misturas

A Tabela 5.4 apresenta como foram preparadas as rochas artificiais. Foram escolhidas três granulometrias determinadas como: grossa, média e fina. As rochas feitas com resina e as rochas feitas de geopolímero foram produzidas com: 100% do mármore na granulometria de 20 mesh, 100% em 80 mesh e 100% em 180 mesh. Posteriormente foram feitas as misturas dessas granulometrias, mostrando seus percentuais usados em 50% / 50% de cada granulometria, e a mistura das três sendo 33/33/33% de cada. A Tabela apresenta as misturas utilizadas para geração dos modelos.

Tabela 5.4. Percentual (%) da matéria-prima (mármore) para fabricação da rocha artificial

	20 mesh	80 mesh	180 mesh
	100	0	0
	0	100	0
	0	0	100
	50	50	0
	0	50	50
	50	0	50
	33	33	33

5.6. Processamento dos corpos de prova

Neste trabalho, a rocha artificial feita com resina foi preparada com 30% em peso de resina epóxi e com 70% em peso de resíduo de mármore em diferentes granulometrias (20, 80 e 180 mesh), e geopolímero com 35% em peso de mármore, 9% em peso de cimento portland, 20% em peso de metacaulim, 21% em peso de Na_2SiO_3 , 9% e peso de KOH, 6% em peso de H_2O e 79g de pigmento (TiO_2) também, o mármore com diferentes granulometrias (20, 80 e 180 mesh).

As diferentes formulações tiveram como objetivo encontrar a granulometria apropriada para a produção da rocha artificial. Além disso, as

diferentes granulometrias escolhidas, foram utilizadas com o objetivo de verificar a influência do tamanho dos grãos na adesão com o aglomerante (resina e geopolímero), como também em suas propriedades tecnológicas tais como: absorção de água, densidade aparente e resistência mecânica.

O geopolímero utilizado para a obtenção da massa foi pesado de acordo com as formulações e a utilização do resíduo de mármore substituindo a areia. Posteriormente, foram homogeneizadas em um recipiente de vidro e colocadas no molde. A resina epóxi foi homogeneizada com o endurecedor, também, em um pequeno recipiente de vidro. Após este procedimento o resíduo de mármore foi adicionado e misturado manualmente durante 5 minutos, antes de ser vazado em moldes de silicone com tamanhos adequados para a realização das análises (70 x 20 x 10 mm) para os tamanhos retangulares e (40x40) para os tamanhos cilíndricos.

Os moldes foram recobertos com uma fina camada de vaselina para facilitar a posterior extração das amostras curadas.

Após o preenchimento, uma espátula foi usada para nivelar a mistura com o topo dos moldes. Depois, os moldes foram introduzidos na caixa de acrílico. A tampa da caixa é fechada e colocada em cima de uma plataforma vibrante. A bomba de vácuo é ligada e a vibração é ligada, como mostrado na Figura 5.4.

A vibração ajuda a aumentar a compactação das partículas no molde e a empurrar as bolhas de ar para cima. O vácuo ajuda este movimento das bolhas e aumenta seu volume, principalmente quando chegarem à superfície, facilitando sua explosão.

As amostras permanecerão na caixa de acrílico sob vácuo até que o aglomerante tenha atingido uma rigidez tal que impeça o movimento das partículas e das bolhas de ar.

Após essa etapa, o material já duro é levado à estufa numa temperatura de 120°C durante 2h para a realização total da cura da resina contida no material.

O geopolímero não pode ser levado na estufa, uma vez que, o material trincou durante o processo de cura a quente. Isso ocorreu devido à quantidade de água no material. Durante seu processo, à medida que diminuía a granulometria dos resíduos dificultava ainda mais o seu manuseio. Isso ocorreu, pois, menor tamanho da partícula, menor a área superficial. Contudo,

foi necessário adicionar para essa composições 5 mL de água a mais para que o material ficasse mais moldável.



Figura 5.4. Equipamento usado para confecção dos corpos de prova.

5.6.1. Ensaios físicos e mecânicos dos corpos de prova.

5.6.1.1. Absorção de água

O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a norma ASTM C373-72. Os corpos de prova foram pesados em uma balança digital Shimadzu modelo S3000 (resolução de 0,01g), e em seguida colocados em recipiente com água destilada e mantidos em água fervente por 2 horas, e resfriados submersos em água. Em seguida retirou-se a água superficial de cada peça, registrando-se a massa (ASTM, 1977a).

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

$$AA(\%) = \frac{(P_u - P_s)}{P_s} 100 \quad (5.9)$$

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

5.6.1.2. Resistência à compressão

Este ensaio foi realizado segundo a norma NBR 15845-2010, em uma máquina de ensaios universal EMIC, modelo DL10000. Foram usadas amostras cilíndricas com diâmetro de (40 ± 40) mm em relação de dimensões entre base e altura. Foram feitos 3 corpos de prova para cada composição. A força foi aplicada a uma taxa de carregamento de 0,7MPa/s e com arestas de 30 mm. A resistência à compressão é dada pela expressão.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (5.10)$$

Onde, σ é a tensão de ruptura à compressão (MPa), F é a carga aplicada (N) e A é a área em que a carga é aplicada (mm^2).

5.6.1.3. Tensão de ruptura à flexão (três pontos)

A resistência à flexão foi realizada segundo a norma NBR 15845-2010. Os corpos de prova foram preparados com formato retangular de dimensões (70X20X10) mm. A distância entre os apoios foi de 60 mm, com velocidade de 1 mm/min e a taxa de carregamento de 0,25 MPa/s.

Os ensaios foram realizados na máquina de ensaios universal da marca EMIC e modelo DL 10000 . A resistência à flexão é dada pela expressão

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (5.11)$$

Onde σ é o valor numérico do módulo de ruptura (MPa), P é o valor numérico da força de ruptura, L é o valor numérico da distância entre os roletes inferiores; b é o valor numérico da largura do corpo de prova; d é o valor numérico da espessura do corpo de prova.

5.6.1.4. Densidade Aparente

A densidade das peças foram determinadas pela expressão abaixo. Foi realizado medições de comprimento, largura e altura dos corpos de prova com

auxílio de um paquímetro digital marca MITUTOYO, e as massas foram determinadas por meio de uma balança digital Shimadzu modelo S3000.

$$\rho = \frac{m_s}{V} \quad (5.12)$$

Onde, ρ é a densidade batida, m_s é a massa de mármore seca e V é o volume do recipiente.

5.7. Análise Microestrutural

As microestruturas das superfícies de fratura das peças curadas foram analisadas por meio de MEV e Microscopia Confocal. As peças destinadas às análises microestrutural foram cortadas dos corpos de prova utilizando-se disco diamantado.

5.7.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para realização da análise por MEV, foi usado o mesmo microscópio já citado no Item 5.4.5.1.

5.7.2. Microscopia Confocal

Para realização da análise por Microscopia confocal, foi usado o mesmo microscópio já citado no Item 5.4.5.2.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Características das matérias-primas

6.1.1. Composição química e mineralógica do resíduo do mármore

A Figura 6.1 mostra o difratograma de raios-X e a Tabela 6.1 apresenta a composição química obtida por fluorescência de raios-X do mármore.

Na análise do difratograma do resíduo de mármore observa-se que os picos predominantes são os da calcita (CaCO_3) e da dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$). Sua composição é característica de rochas carbonáticas.

A composição química do resíduo de mármore, como esperado exibe características essencialmente típicas de rochas carbonáticas, sendo composto predominantemente de MgO e CaO, e elevado valor de perda ao fogo, fruto da decomposição térmica dos carbonatos durante a análise química. Este resíduo apresenta composição característica de um mármore dolomítico calcítico, tanto por revelar teor de 16,6% em MgO, quanto pela razão MgO/CaO em torno de 0,43 conforme classificação demonstrada anteriormente na Tabela 4.3.

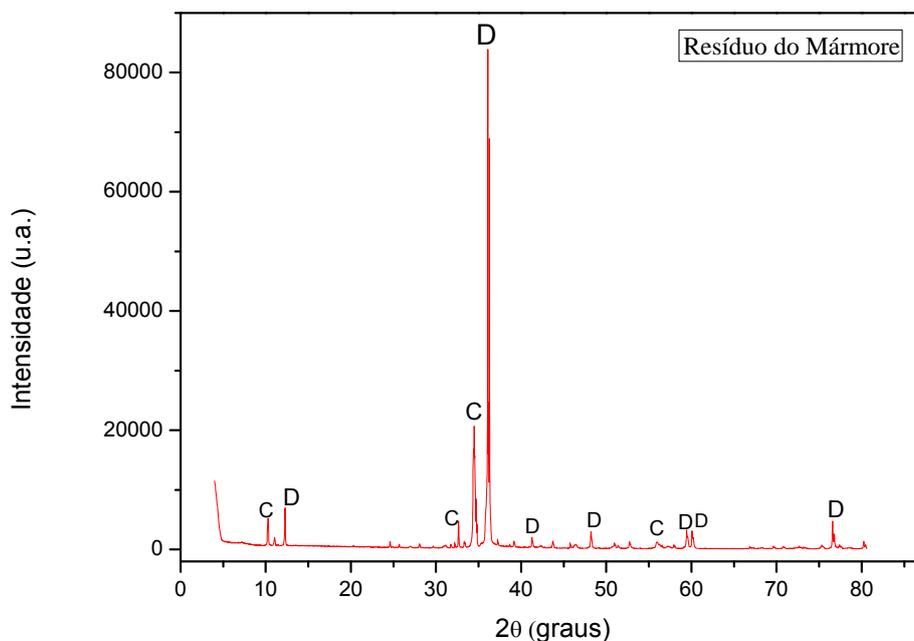


Figura 6.1 - Difratograma de raios-X do resíduo de mármore.
C= Calcita (CaCO_3), D= Dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$)

Tabela 6.1. Composição química do resíduo de mármore

Composição	(%)
SiO ₂	3,3
Al ₂ O ₃	0,08
MgO	16,6
K ₂ O	0,01
Fe ₂ O ₃	0,03
Na ₂ O	ND
CaO	38,1
PPC*	41,8

PPC* = Perda por calcinação

6.1.2. Distribuição de tamanhos de partículas

As Figuras 6.2, 6.3 e 6.4 apresentam a curva de distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas. Nota-se que o resíduo de mármore passado na peneira de 20 mesh tem uma “fração argila” menor que as demais confirmando sua granulometria mais grosseira. A fração “argila” está associada com tamanhos de partículas inferior a 2 µm, a fração “silte” está entre 2 e 63 µm e a fração “areia” compreende partículas entre 63 a 2000 µm.

As partículas mais grosseiras, correspondente à faixa granulométrica de 20 mesh foram incluídas na composição no intuito de promover ao material um aspecto de grãos grosseiros, semelhante ao mármore natural.

Pode-se perceber que o material tem um grande potencial para baixos tamanhos de grão, visto a predominância de partículas abaixo de 200 mesh. Tal fato pode ser interessante para a confecção de rochas artificiais de melhor aspecto visual, como o marmoglass, por exemplo.

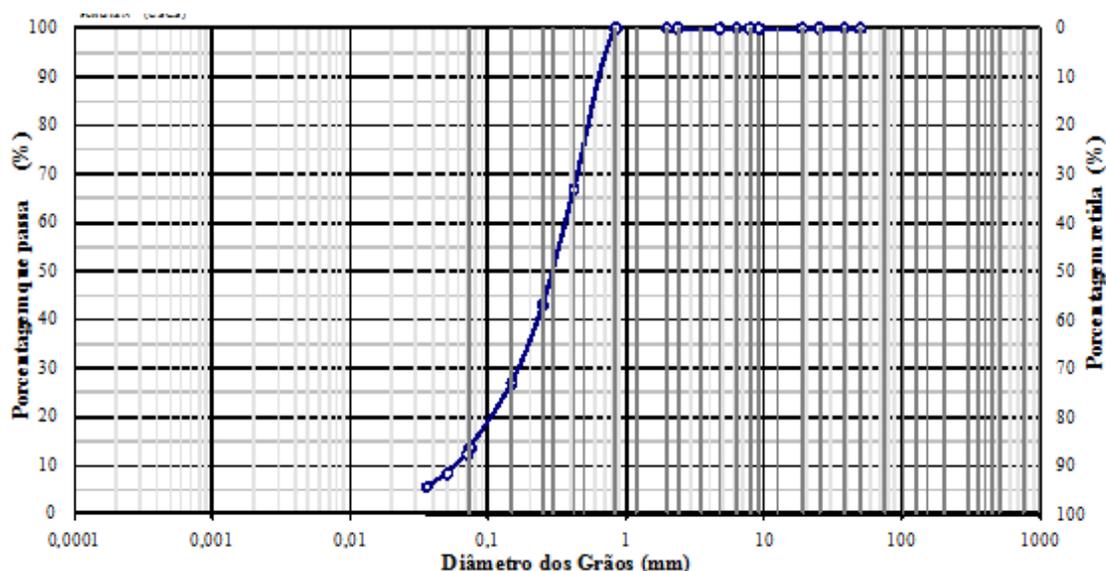


Figura 6.2. Distribuição de tamanho de partícula do pó do mármore passante na peneira de 20 mesh. (% em peso)

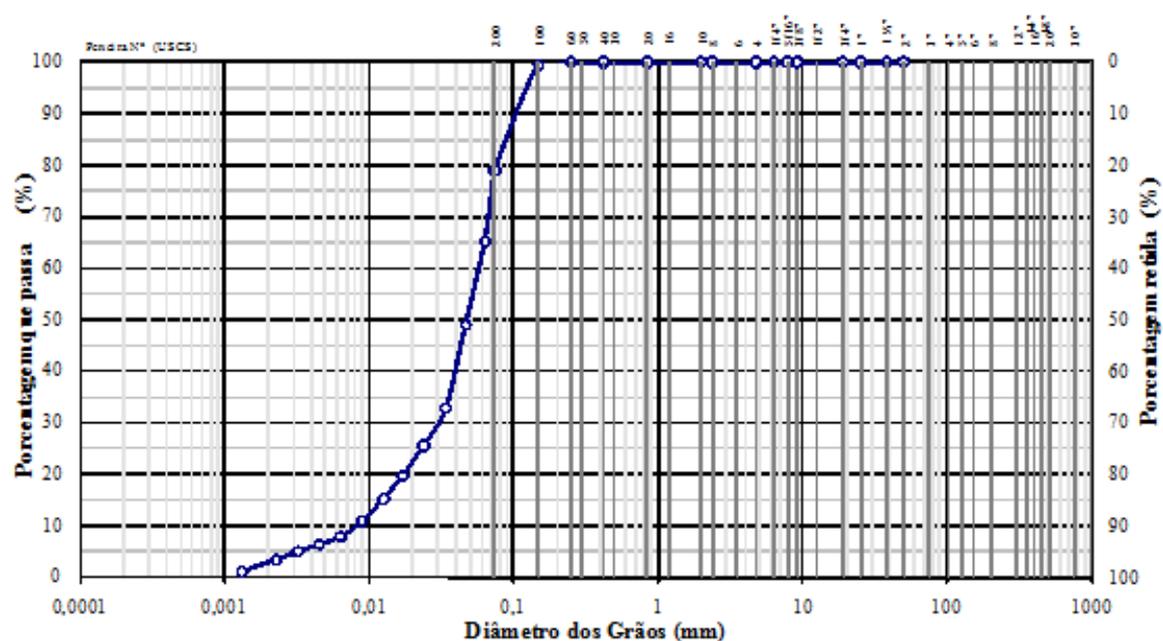


Figura 6.3. Distribuição de tamanho de partícula do pó do mármore passante na peneira de 80 mesh. (% em peso)

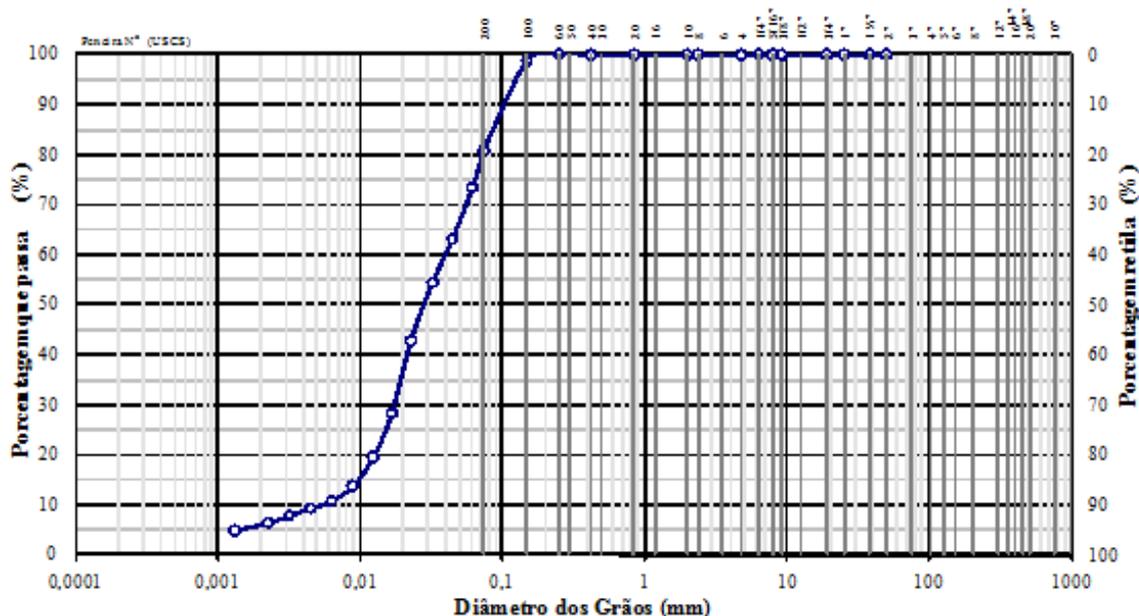


Figura 6.4. Distribuição de tamanho de partícula do pó do mármore passante na peneira de 180 mesh. (% em peso)

6.1.3. Caracterização Microestrutural

6.1.3.1. Caracterização do pó de mármore

As Figuras 6.5 apresentam imagens do pó do mármore obtidas por microscopia confocal. O mármore apresenta partículas de formas irregulares e tamanhos variados, que estão de acordo com as curvas granulométricas apresentadas anteriormente. A coloração branca é devido ao seu mineral presente, carbonato de cálcio e magnésio.

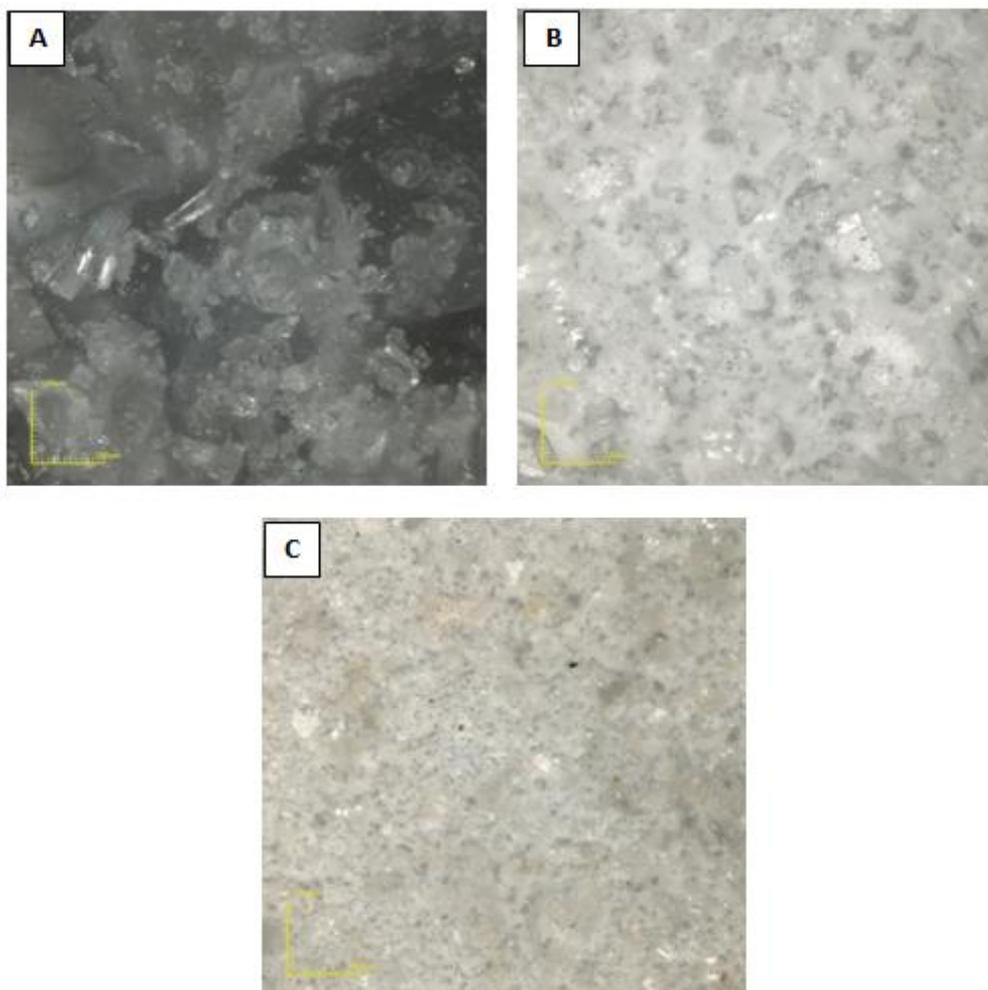


Figura 6.5. Micrografia confocal do resíduo do mármore.
(A) 20 mesh, (B) 80 mesh (C) 180 mesh. Aumento 430X.

As micrografias das matérias-primas obtidas por MEV são apresentadas na Figura 6.6. Observa-se que o mármore apresenta tamanho e morfologia angular. A presença de partículas que se destacam pelo tamanho e pela morfologia, estão relacionadas aos grãos de carbonato de cálcio e dolomita. O resultado do EDS, feito sobre a região ampliada na Figura 6.6 (a), revelou os elementos esperados para o resíduo, tais como Ca, Mg, O e Si. A presença desses elementos já havia sido apontada pelos minerais encontrados na análise química e esse resultado confirma a presença dos elementos Ca e Mg citados na difração de raios-X.

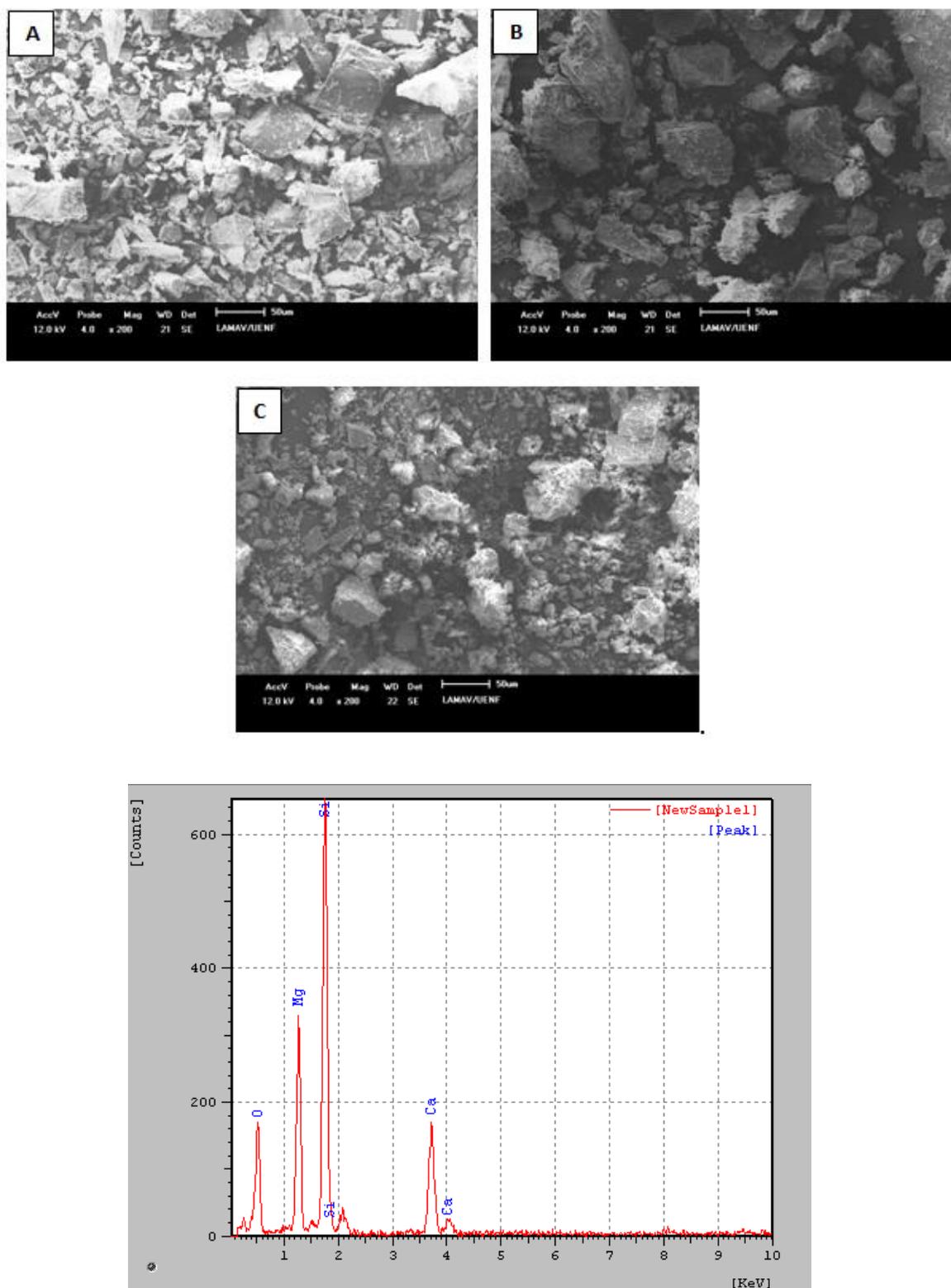


Figura 6.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do resíduo do mármore. (A) 20 mesh com mapeamento EDS, (B) 80 mesh, (C) 180 mesh. Aumento 200X.

6.2. Índices Físicos

Os índices físicos para a resina, geopolímero e mármore são apresentados na Tabela 6.2.

O valor da densidade real das partículas varia, dependendo da composição mineralógica da mesma. A densidade real das matérias-primas utilizadas na pesquisa foi de 1,05; 3,59 e 2,71 g/cm³ para a resina, geopolímero e mármore, respectivamente. Observa-se que o valor de densidade real obtido pelo geopolímero deve-se à presença de alumínio na sua composição.

Tabela 6.2. Densidade real das matérias-primas (g/cm³)

Resina	Geopolímero	Resíduo de mármore
1,05	3,59	2,71

Os gráficos abaixo, Figura 6.7 e 6.8 apresentam a densidade das rochas artificiais. A média do resultado de densidade aparente obtida para as rochas artificiais fabricadas neste trabalho foi em torno de $1,53 \pm 0,08$ para resina e $2,01 \pm 0,03$ para o geopolímero.

O resíduo influenciou positivamente na densidade da resina, mesmo ocorrendo esse aumento, ainda foi inferior em relação a relatada pelos fabricantes.

Os fabricantes informam que os valores de densidade para rochas artificiais estão entre 2,4 e 2,5 g/cm³ (Alicante, 2009). A menor densidade encontrada acarreta em um material com menor peso por metro quadrado, ou seja, mais leve. Uma maior densidade deixaria o compósito com maior compactação.

Lee et al. (2008), durante suas pesquisas de material artificial, variou níveis de pressão de compressão, nível de vácuo e frequência de vibração no processo produtivo, e assim encontrou valores variando de 2,03 a 2,45 g/cm³. O referido autor inferiu que valores maiores de pressão de compressão influenciam na compactação de materiais, proporcionando materiais mais densos. Os autores trabalharam com um processo de fabricação com metodologia e tecnologia diferente do que o utilizado no presente trabalho.

Neste, não foi utilizado o método de prensagem, apenas vibração a vácuo o que pode ter interferido em um material menos denso, pois suas partículas tiveram uma compactação inferior ao método anterior.

De acordo com a densidade real, a densidade que essa rocha artificial com resina pode atingir é de $1,84 \text{ g/cm}^3$. Esse valor é calculado com base de 30% em peso de resina. Isso contribui para a porosidade aberta e fechada. Nota-se que a densidade apresenta uma média de $1,53 \text{ g/cm}^3$. Já com o geopolímero, contendo 35% em peso de mármore, a densidade pode atingir valor de $3,23 \text{ g/cm}^3$, mas alcançou uma média de apenas $2,01 \text{ g/cm}^3$.

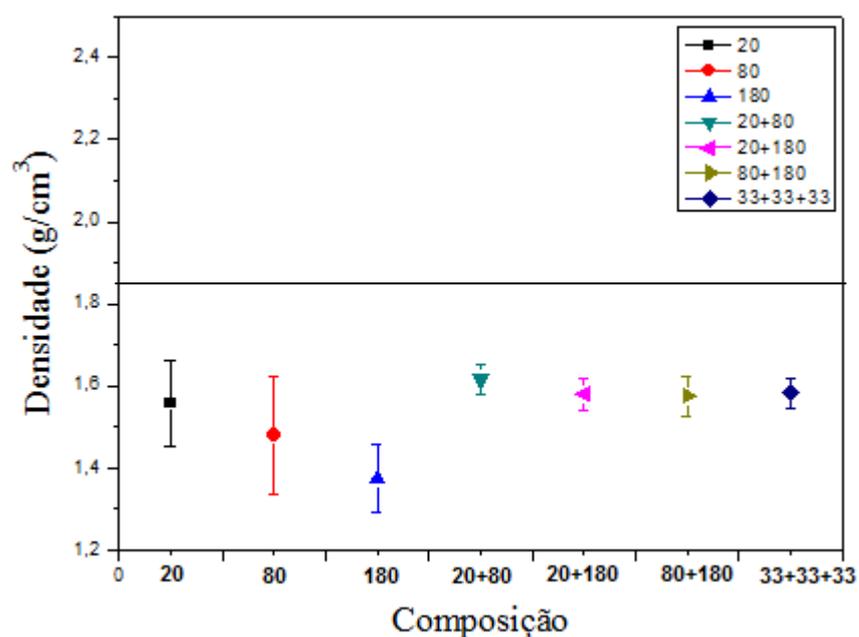


Figura 6.7. Densidade das composições – Resina

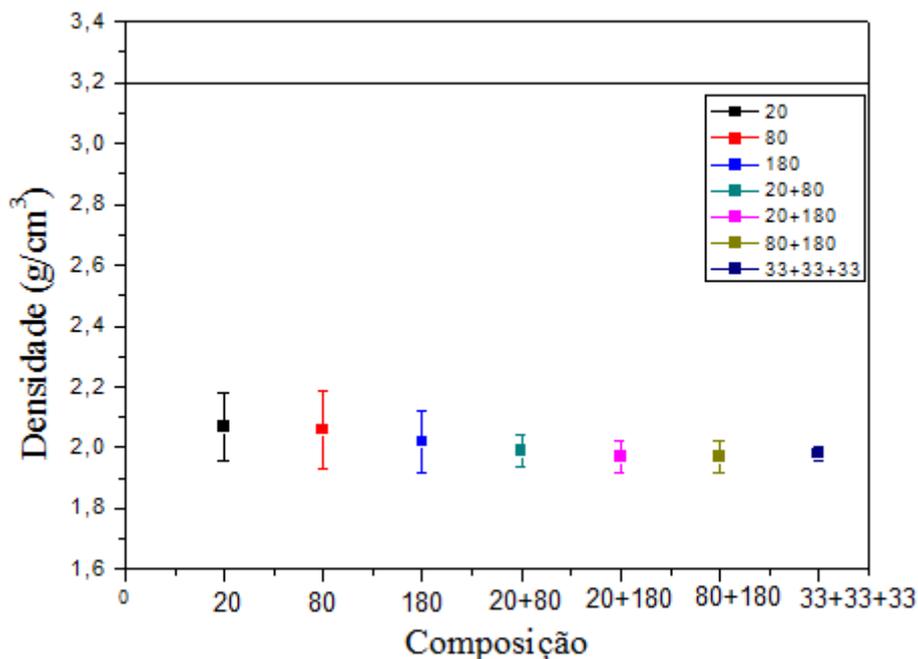


Figura 6.8. Densidade das composições - Geopolímero

A Tabela 6.3 apresenta os valores médios e os desvios padrão das densidades relativas de todas as composições estudadas para a resina e o geopolímero. De um modo geral as densidades das misturas variam diretamente e proporcionalmente aos percentuais das matérias-primas com as quais foram elaboradas. O grupo de amostras das rochas artificiais feitas de resina com misturas de frações apresenta menor dispersão e mesmo nível de densidade. O valor da densidade desse grupo é maior que a do grupo com frações de granulometrias puras. Isso indica que a mistura de frações fez com que as partículas menores ocupassem os vazios deixados pelas maiores.

O grupo de amostras com frações puras tem densidade que depende da granulometria, embora a dispersão seja tão grande que chegue a anular parcialmente essa afirmação. Quanto mais fina a granulometria, menor a densidade. Esse efeito se dá à presença de bolhas na estrutura e ao menor empacotamento que as partículas menores conseguem.

No caso do geopolímero, o nível de densidade foi o mesmo para os dois grupos, mas a dispersão continuou maior para o grupo das granulometrias puras. A maior densidade, em comparação à resina polimérica está associada ao melhor empacotamento do material. O geopolímero apresentou maior

densidade dos três componentes, conseqüentemente, as rochas fabricadas com geopolímero terão maiores densidades comparadas à resina.

Tabela 6.3. Densidade das composições estudadas. (g/cm³)

Resina		Geopolímero	
20	1,56 ± 0,11	20	2,07 ± 0,11
80	1,48 ± 0,14	80	2,06 ± 0,13
180	1,37 ± 0,08	180	2,02 ± 0,10
20+80	1,62 ± 0,04	20+80	2,00 ± 0,03
20+180	1,58 ± 0,04	20+180	1,99 ± 0,05
80+180	1,58 ± 0,05	80+180	1,97 ± 0,05
33+33+33	1,58 ± 0,04	33+33+33	1,98 ± 0,02

As Figura 6.9 e 6.10, apresentam a absorção de água das rochas artificiais. A absorção de água encontrada para as rochas artificiais preparadas com resina apresentou um valor médio de 2,00 ± 0,19% e 2,15 ± 0,26% para o geopolímero. A rocha foi determinada pelo método descrito na norma ASTM C373/72. Os valores informados pelos fabricantes de rocha artificial encontram-se na faixa de 0,09 a 0,40%. Lee et. all (2008), encontraram valores na faixa de 0,01 a 0,2%, em diferentes condições de produção. A absorção de água apresentada pelos materiais do presente trabalho encontra-se bem acima do esperado, e bem maior que o valor informado pelo fabricante.

Ribeiro (2011) utilizou o processo de tecnologia de prensagem a mais durante a fabricação. A prensagem contribui para o material ficar mais compacto, menos poroso, e assim, obter uma menor absorção de água. Esta porosidade pode ser responsável pela qualidade e propriedades mecânicas do material. A elevada absorção de água é consequência da elevada porosidade, contribuindo assim, para uma menor resistência mecânica, pois esses poros podem atuar como concentradores de tensões dentro do material (Martins, 2016).

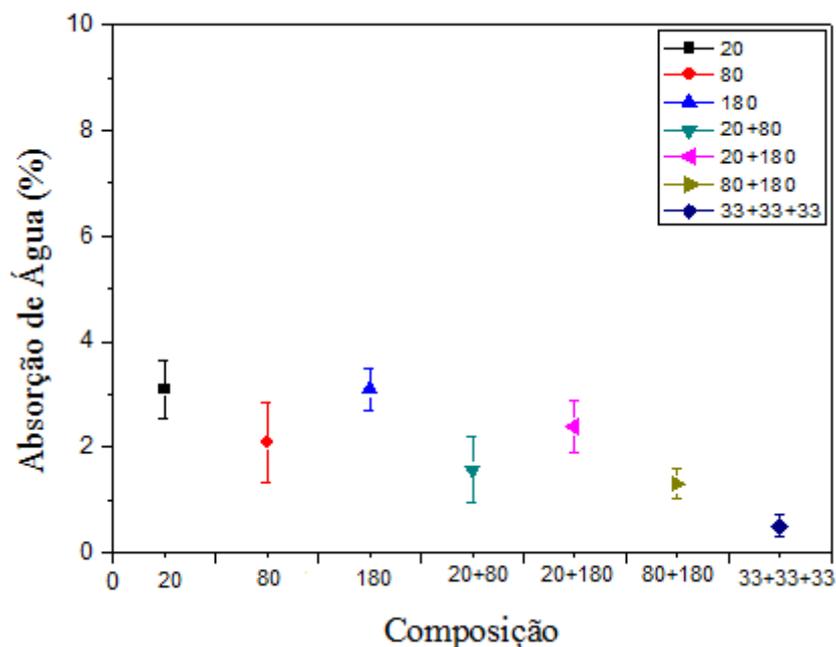


Figura 6.9. Absorção de água das composições - Resina

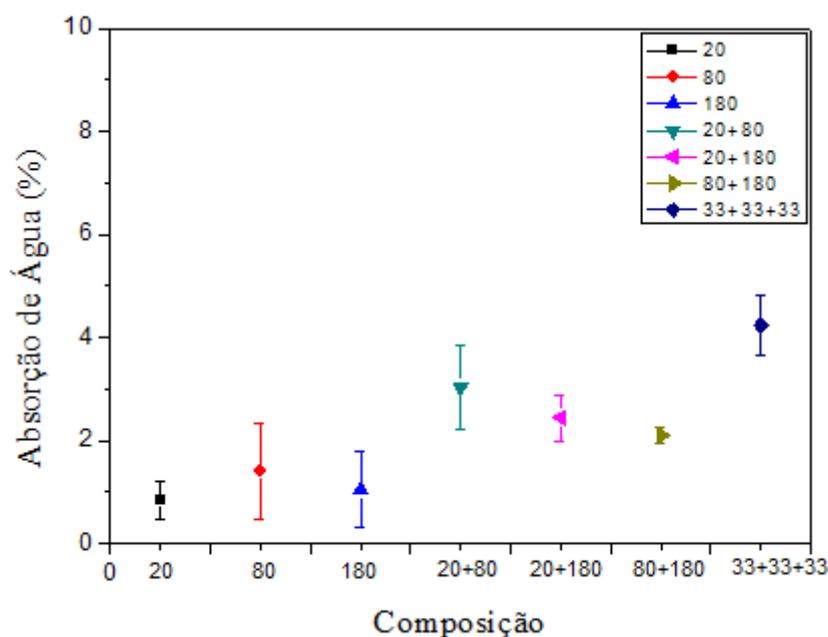


Figura 6.10. Absorção de água das composições - Geopolímero

A Tabela 6.4 apresenta os valores médios e os desvios padrão da absorção de água de todas as composições estudadas. A absorção é um parâmetro utilizado para medir a porosidade aberta do material. As amostras com os geopolímeros tiveram maior absorção de água do que as com resina.

Isso significa que o volume de poros abertos na estrutura da rocha com geopolímero é maior.

Essa porosidade pode ter ocorrido pela viscosidade do material que dificultou a acomodação no molde. Somente a vibração não foi suficiente para fazer o material fechar os vazios, a compressão iria ajudar.

Para as amostras com resina, a absorção de água foi maior para as rochas menos densas, pois quanto menos denso o corpo de prova, menos empacotado está, pois, seus grãos não ficam tão próximos e tendencialmente, terá mais espaços vazios. Para as amostras com geopolímero, as rochas com fração pura tiveram menor absorção de água, em torno de 1%. Isso ocorreu devido a menor viscosidade, levando maior facilidade de moldar.

Tabela 6.4. Absorção de água das composições

Resina		Geopolímero	
20	3,10 ± 0,55	20	0,83 ± 0,37
80	2,08 ± 0,76	80	1,40 ± 0,93
180	3,10 ± 0,40	180	1,06 ± 0,73
20+80	1,56 ± 0,62	20+80	3,03 ± 0,81
20+180	2,38 ± 0,50	20+180	2,45 ± 0,45
80+180	1,30 ± 0,28	80+180	2,10 ± 0,16
33+33+33	0,50 ± 0,21	33+33+33	4,24 ± 0,59

6.3. Propriedades Mecânicas

A resistência mecânica, ou tensão na qual o material se rompe, é a propriedade mais importante para os materiais estruturais. Todos os materiais se rompem ou fraturam quando submetidos a um carregamento com uma força muito elevada, seja ela de tração ou de compressão. O método mais apropriado para a sistematização desse estudo é aquele que utiliza o conceito de tensão.

A tensão de ruptura à flexão das rochas artificiais com resina e geopolímero são apresentadas nas Figuras 6.11 e 6.12.

Segundo a norma ASTM C503 (2003), uma tensão de ruptura à flexão maior que 7 MPa é esperada para uma rocha artificial.

Nos métodos de produção utilizados pelo fabricante de rochas artificiais segundo Alicante (2009) e por Lee et al. (2008), a resina é misturada à carga antes da colocação no molde, o que pode favorecer o recobrimento das partículas pela resina. Além disso, partículas finas foram utilizadas, aumentando a proporção de materiais de maior resistência, o que pela regra das misturas levaria o compósito a uma maior resistência. De forma complementar, os autores utilizaram cargas de maior resistência mecânica e não adicionaram solvente à resina utilizada. No presente trabalho, foi utilizado o mesmo método do fabricante e dos autores. O material é misturado antes de ser colocado no molde.

Pode-se observar nas Figuras 6.11 e 6.12 que as formulações estudadas atingiram a norma com valores altos para a composição da resina, e para o geopolímero perto do limite da norma, apenas as composições com granulometrias de 20 e 180 mesh não se enquadraram. Os resultados obtidos dos geopolímeros nos estudos de Silva (2011), foram em média de 5,8 MPa para 7 e 14 dias de cura e 7,92 MPa para 28 dias de cura, sendo que outros tipos de ativadores alcalinos foram utilizados. Pode-se dizer que o geopolímero de Silva (2011) apresentou a mesma resistência mecânica que o geopolímero deste trabalho, com média de $7,82 \pm 0,42$ MPa.

A resistência mecânica dos corpos de prova foi bem acima da norma e não apresenta um padrão. A norma para fabricação de rochas, NBR 15845 (2010), diz que os corpos de prova devem ser preparados, com formato retangular, com dimensões de (200X100X50)mm. Segundo a norma, quando o material não permitir a obtenção de corpos de prova nessas condições, tomar a espessura escolhida como referência. A largura deve ter o dobro da espessura, e o comprimento três vezes ou maior o valor do diâmetro. No presente trabalho, o tamanho escolhido foi (70X20X10) mm.

A menor resistência do geopolímero pode estar associado, também, a sua natureza e à quantidade de água adicionada na sua fabricação, pois a geopolimerização pode ter ocorrido de forma mais rápida, ocasionando trincas

no material durante a cura. Essas trincas atuam como concentradores de tensão, diminuindo assim, sua resistência.

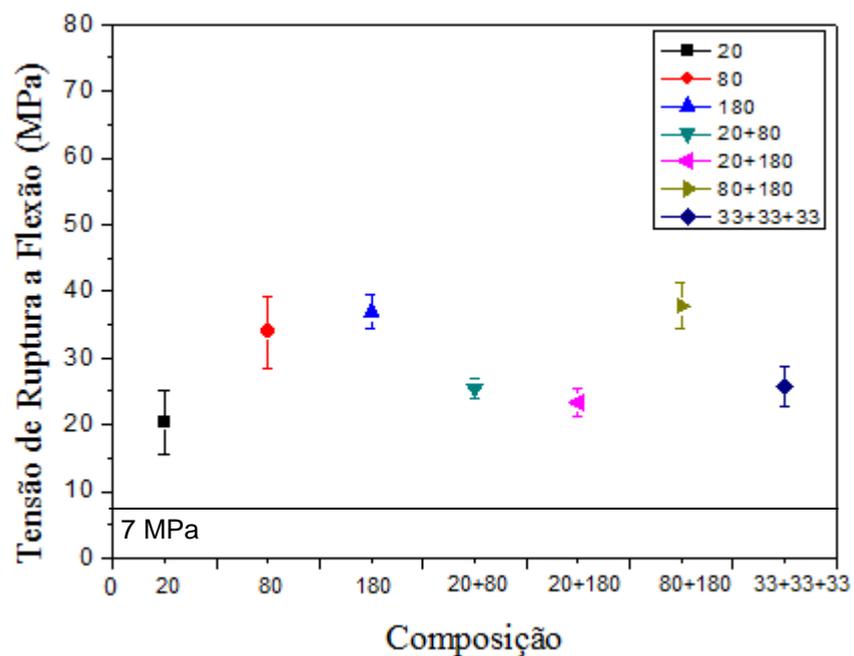


Figura 6.11. Tensão de Ruptura á Flexão das composições - Resina

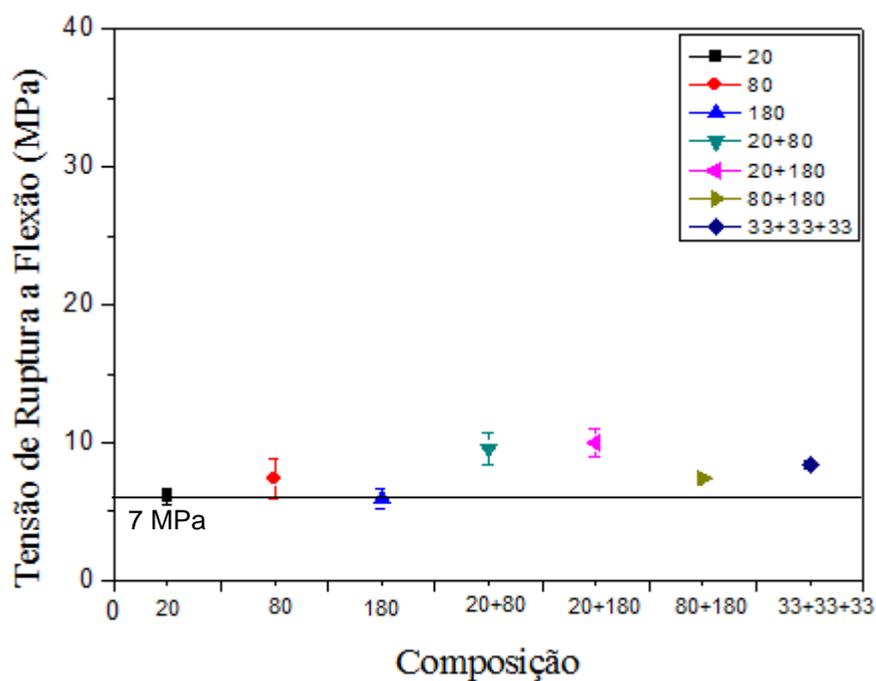


Figura 6.12. Tensão de Ruptura á Flexão das composições - Geopolímero

A Tabela 6.5 apresenta os valores médios e os desvios padrão da resistência mecânica de todas as composições estudadas. Os valores de resistência das misturas não variaram proporcionalmente aos percentuais das matérias-primas com as quais foram elaboradas.

As rochas artificiais com resina obteve a maior resistência mecânica com a menor granulometria, e todos os geopolímeros com as misturas das granulometrias.

Tabela 6.5. Tensão de ruptura à flexão das composições (MPa).

Resina		Geopolímero	
20	20,38 ± 4,88	20	6,10 ± 0,60
80	33,91 ± 5,39	80	7,40 ± 1,45
180	36,94 ± 2,56	180	5,90 ± 0,75
20+80	25,47 ± 1,43	20+80	9,54 ± 1,19
20+180	23,32 ± 2,00	20+180	10,03 ± 1,02
80+180	37,75 ± 3,40	80+180	7,42 ± 0,16
33+33+33	25,64 ± 3,03	33+33+33	8,35 ± 0,29

A resistência à compressão da rocha artificial com resina e geopolímero é apresentada nas Figuras 6.13 e 6.14 e na Tabela 6.6.

Segundo a norma ASTM C503 (2003), a tensão de ruptura em compressão tem que ser maior que 52 MPa para uma rocha artificial.

Lee et al. (2008), apresentam em seu trabalho valores entre 78,70 e 151,30 MPa para diferentes condições de produção, também superior aos valores encontrados.

Segundo Ribeiro (2014) os fabricantes relataram valores para a resistência à compressão de mármore artificiais de 97 a 150 MPa, e para a tensão de ruptura em flexão de 14 a 31 MPa. Desta forma, os valores obtidos para a resistência à compressão das rochas artificiais com resíduos de mármore se mostraram menores que o menor valor relatado pela indústria para

esta propriedade. Isto sugere que, embora estejam acima dos mármore naturais, ainda é necessário aprimorar as rochas artificiais produzidas com resina nesse trabalho, para que fique competitiva no mercado, possivelmente pela melhoria do processamento.

Weng et al. (2005), verificaram que o tamanho e a morfologia dos pós de metacaulim influenciam na resistência à compressão de formulações geopoliméricas. Os pós de metacaulim com elevada área específica aceleraram as reações de polimerização e produziram geopolímeros com elevada resistência à compressão. Segundo os autores, o crescimento da resistência mecânica do geopolímero está associado ao maior conteúdo de Al disponível na matriz e a microestrutura mais homogênea formada. Além disso, encontraram uma resistência a flexão de mais de 50 MPa, em função do aumento da concentração da solução de NaOH, aumentando também a densidade do material.

Nota-se que os corpos de prova fabricados com resina se encontram todos dentro da norma e nenhum dentro da norma para o geopolímero. Isso aconteceu devido às trincas que o geopolímero obteve no seu processo de geopolimerização durante a cura, mostrados mais a frente nas micrografias de MEV, e os poros presentes que atuam como concentrados de tensão.

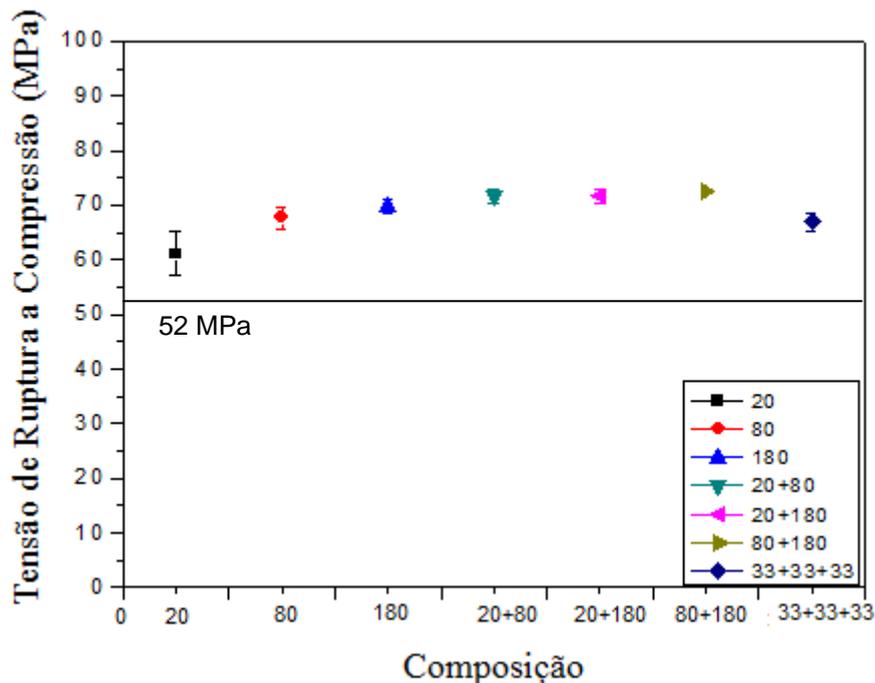


Figura 6.13. Resistência à compressão das composições - Resina

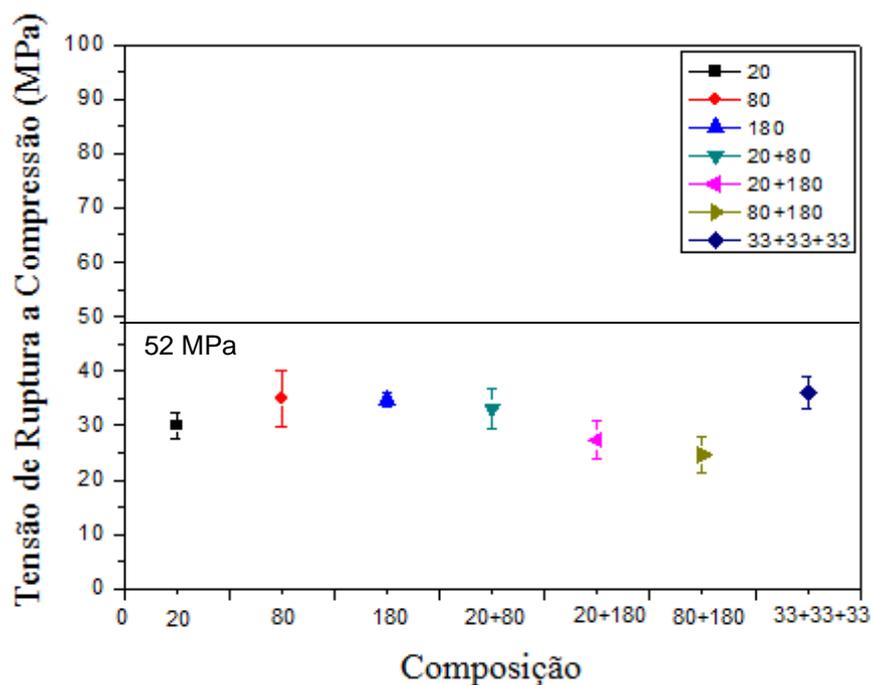


Figura 6.14. Resistência à compressão das composições - Geopolímero

Tabela 6.6. Resistência à compressão das composições (MPa).

Resina		Geopolímero	
20	61,06 ± 4,02	20	29,95 ± 2,43
80	67,70 ± 2,05	80	34,94 ± 5,32
180	69,72 ± 1,35	180	34,76 ± 1,36
20+80	71,62 ± 1,31	20+80	33,15 ± 3,59
20+180	71,62 ± 1,31	20+180	27,39 ± 3,35
80+180	72,47 ± 0	80+180	24,67 ± 3,40
33+33+33	66,88 ± 1,62	33+33+33	35,90 ± 2,90

6.4. Avaliação Microestrutural

6.4.1. Microscopia Confocal

A análise microestrutural por microscopia confocal tem como objetivo observar as diferentes fases e sua forma. As Figuras abaixo 6.15, 6.16, 6.17 e 6.18 apresentam as micrografias das rochas para resina e geopolímero.

Pode-se observar que as estruturas das rochas não apresentam homogeneidade. Alguns pontos brancos identificados na rocha, está associado à aglomeração de partículas de mármore que ocorreu durante a vibração à vácuo, no seu processo de fabricação. No geopolímero, notam-se partículas mais escuras, em tons cinza, referente a cimento usado na sua fabricação.

As regiões circulares com um ponto branco no centro são poros formados por bolhas, representados pelas setas vermelhas, esse ponto branco ocorre por causa da reflexão da luz no fundo do poro. As rochas apresentaram grandes quantidades de poros, por isso a baixa densidade.

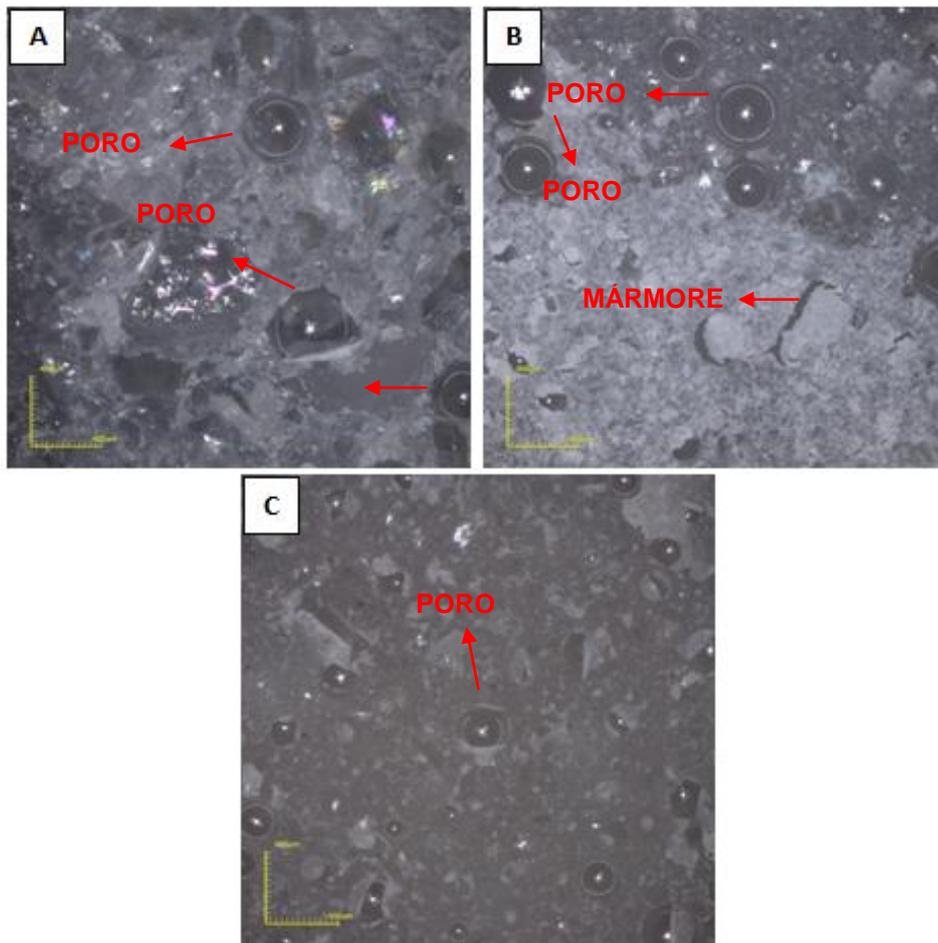


Figura 6.15. Microscopia confocal das rochas artificiais com a utilização de resina e mármore na granulometria de: (A) 20 mesh, (B) 80 mesh, (C) 180 mesh. Aumento de 108X.

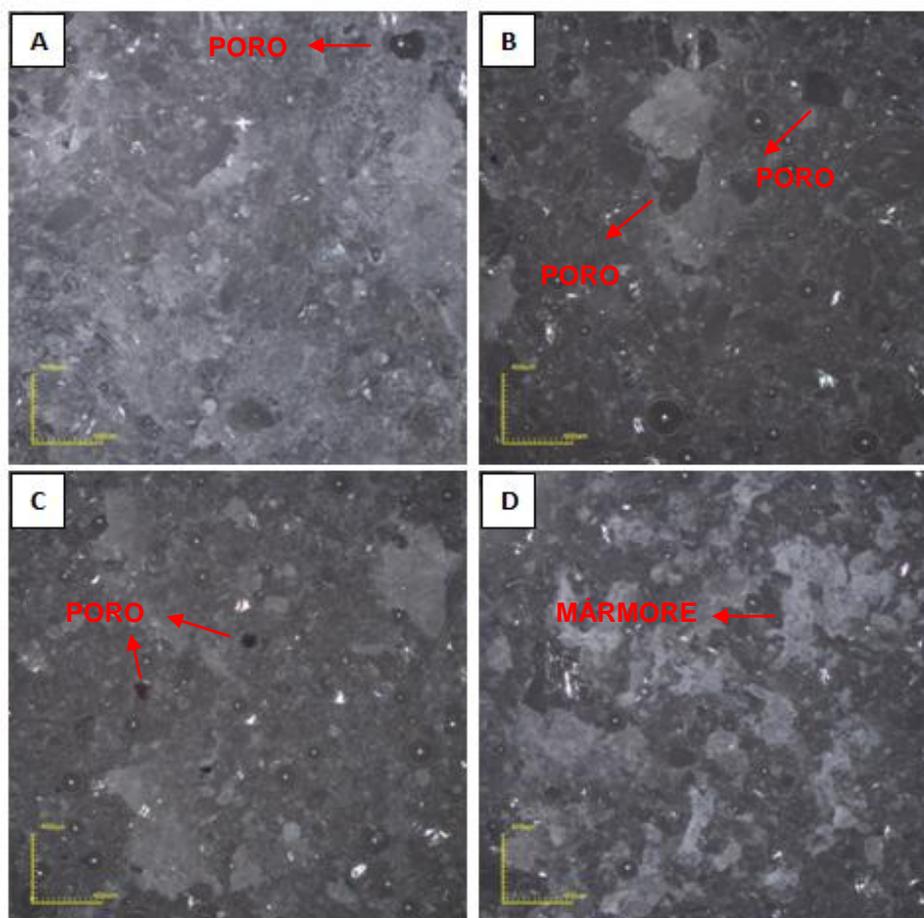


Figura 6.16. Microscopia confocal das rochas artificiais com a utilização de resina e mármore na granulometria de: (A) 20+80 mesh, (B) 20+180 mesh, (C) 80+180 mesh, (D) 33+33+33. Aumento de 108X.

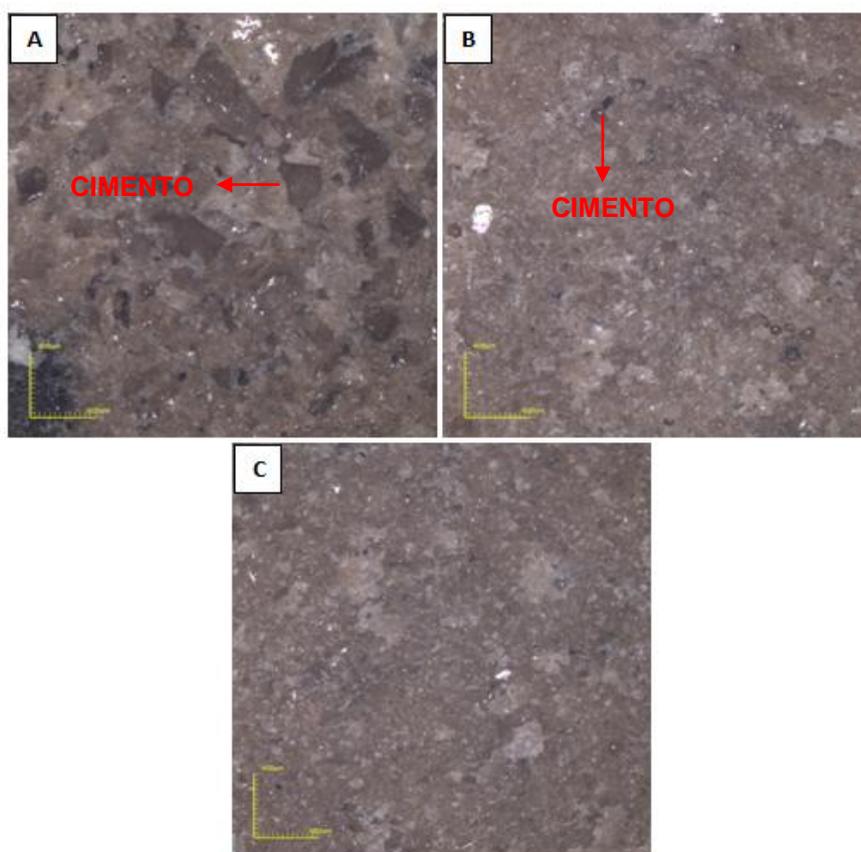


Figura 6.17. Microscopia confocal das rochas artificiais feitas de geopolímero com a utilização do mármore na granulometria de: (A) 20 mesh, (B) 80 mesh, (C) 180 mesh. Aumento de 108X.

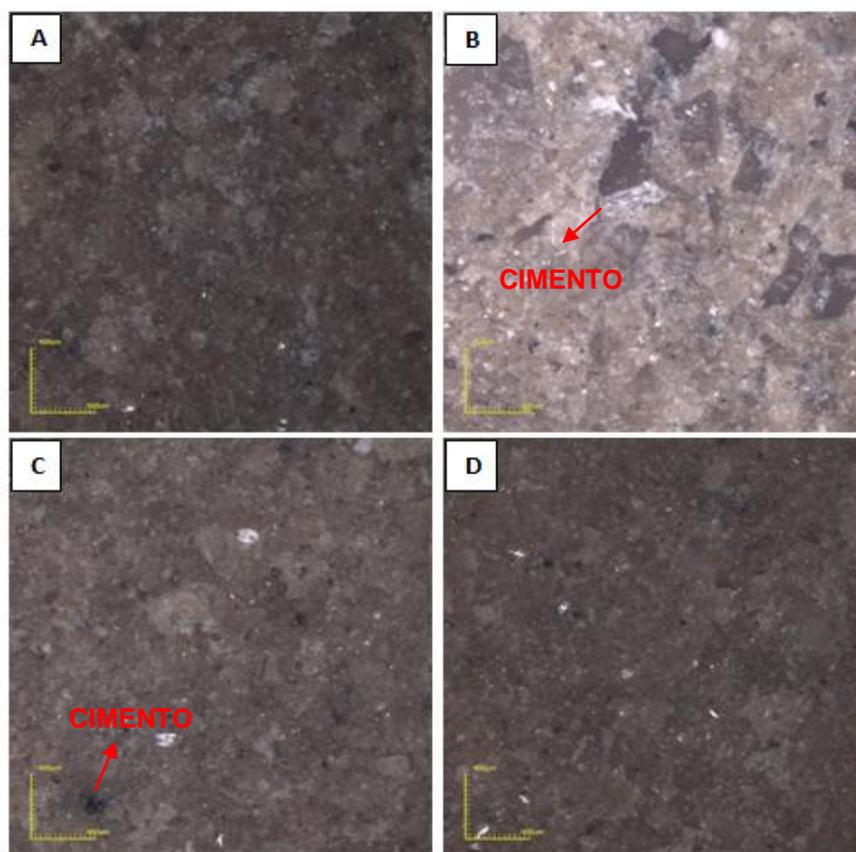


Figura 6.18. Microscopia confocal das rochas artificiais feitas de geopolímero com a utilização do mármore na granulometria de: (A) 20+80 mesh, (B) 20+180 mesh, (C) 80+180 mesh, (D) 33+33+33. Aumento de 108X.

6.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 6.19, 6.20, 6.21, 6.22, 6.23, 6.24 e 6.25 apresentam a microscopia eletrônica de varredura da fratura das composições das rochas para resina e geopolímero.

De acordo com as micrografias apresentadas, verifica-se que foram encontrados cavidades e problemas de homogeneização. Os poros estão relacionados a uma adesão insatisfatória da carga na resina - grãos. Observa-se interface e vazios regulares e vale destacar que os poros evidentes podem ter atuado como concentradores de tensão, acarretando em propriedades mecânicas inferiores.

Com a observação das imagens de micrografia desta proporção (70% resíduo e 30% resina epóxi), identifica-se em algumas composições descolamento dos grãos de resíduos, pois não houve uma adesão eficiente. Poros evidentes também foram identificados. Tais problemas são decorrentes da metodologia diferenciada, faltando compactação. Este método permitiria uma compactação maior do corpo de prova, eliminando e reduzindo ao máximo o surgimento dessas imperfeições indesejáveis, como os poros.

As rochas de geopolímeros apresentaram trincas, conforme mostram as Figuras, ocorrendo uma maior fragilidade do material e assim diminuindo sua resistência mecânica. Essas trincas pode ter ocorrido devido à quantidade de água aplicada na sua formulação.

Ribeiro (2011) analisou a região da fratura em mármore comerciais e o mármore produzido (artificial). Em sua comparação, o mármore artificial apresentou em sua área de fratura, superfície extremamente rugosa, com ocorrência de trincas, fendas e espaços vazios, evidenciando uma baixa adesão das partículas. Esses fatores justificam a alta absorção de água para o compósito produzido. Ribeiro utilizou granulometrias variadas, o que contribuiu para a ocorrência desses defeitos, enquanto que no mármore comercial, observou-se a presença de partículas de pequenos tamanhos e dessa forma menor ocorrência de defeitos.

Silva (2013), analisou a superfície compactada e a superfície de fratura e observou que as três granulometrias de quartzo utilizadas no trabalho se distribuíram de maneira homogênea no material e em decorrência disso, não

foram identificadas grandes falhas de compactação, nem indícios de fendas ou orifícios comprovando a eficiência da vibro-compactação.

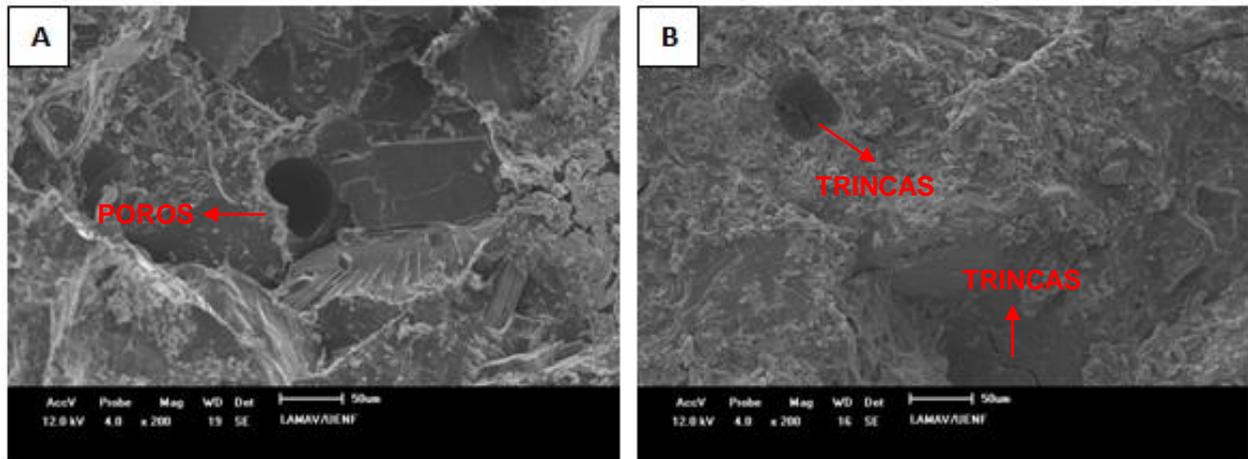


Figura 6.19. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da rocha artificial. (A) 20 mesh (Resina), (B) 20 mesh (Geopolímero). Aumento 200X.

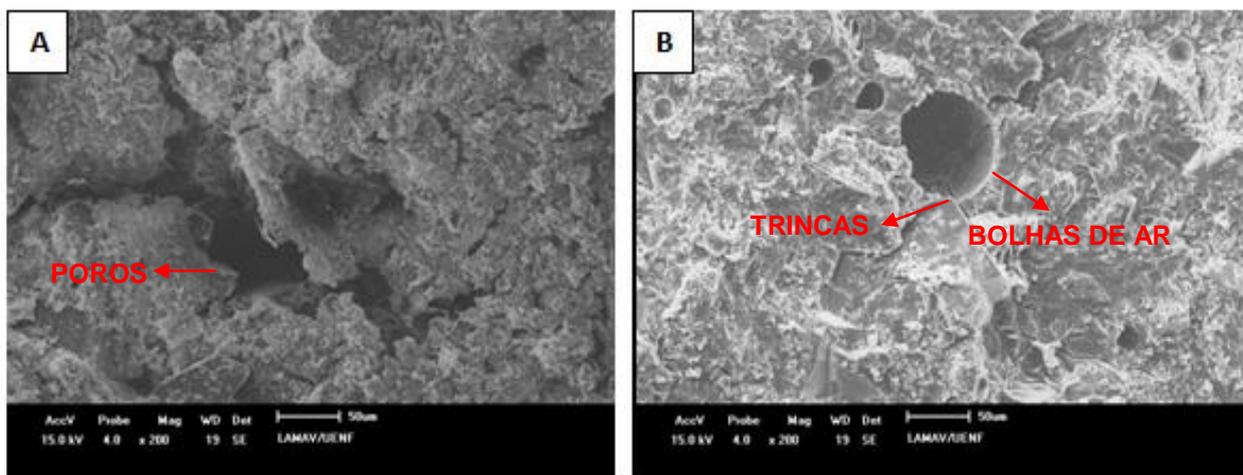


Figura 6.20. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da rocha artificial. (A) 80 mesh (Resina), (B) 80 mesh (Geopolímero). Aumento 200X.

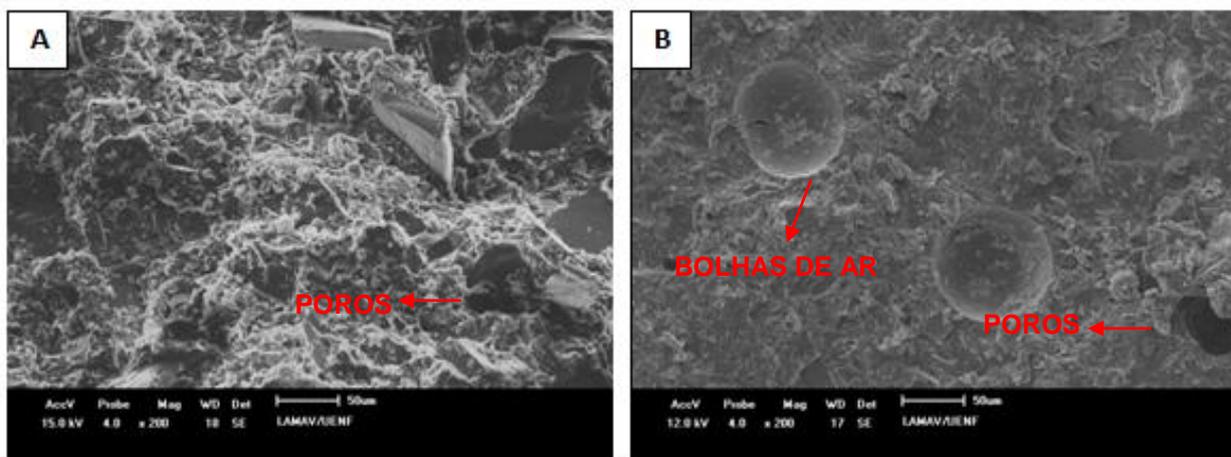


Figura 6.21. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da rocha artificial.
(A) 180 mesh (Resina), (B) 180 mesh (Geopolímero). Aumento 200X.

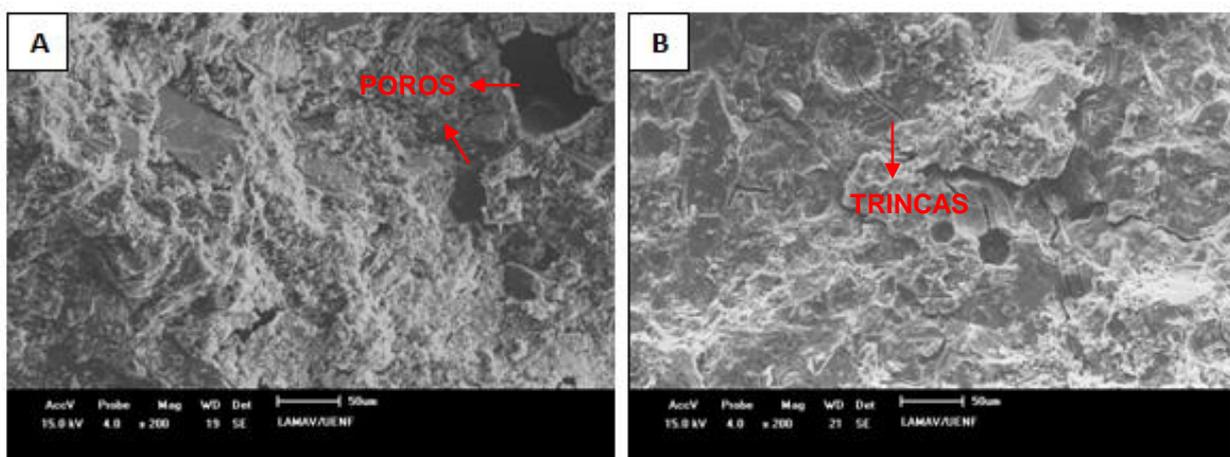


Figura 6.22. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da rocha artificial.
(A) 20 + 80 (Resina), (B) 20 + 80 (Geopolímero). Aumento 200X.

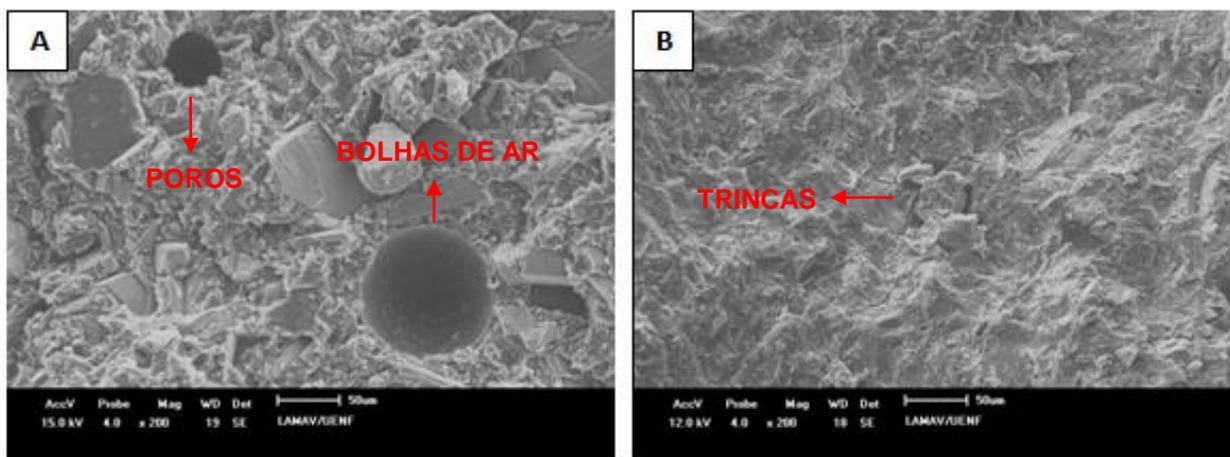


Figura 6.23. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da rocha artificial.
(A) 20 + 180 (Resina), (B) 20 + 180 (Geopolímero). Aumento 200X.

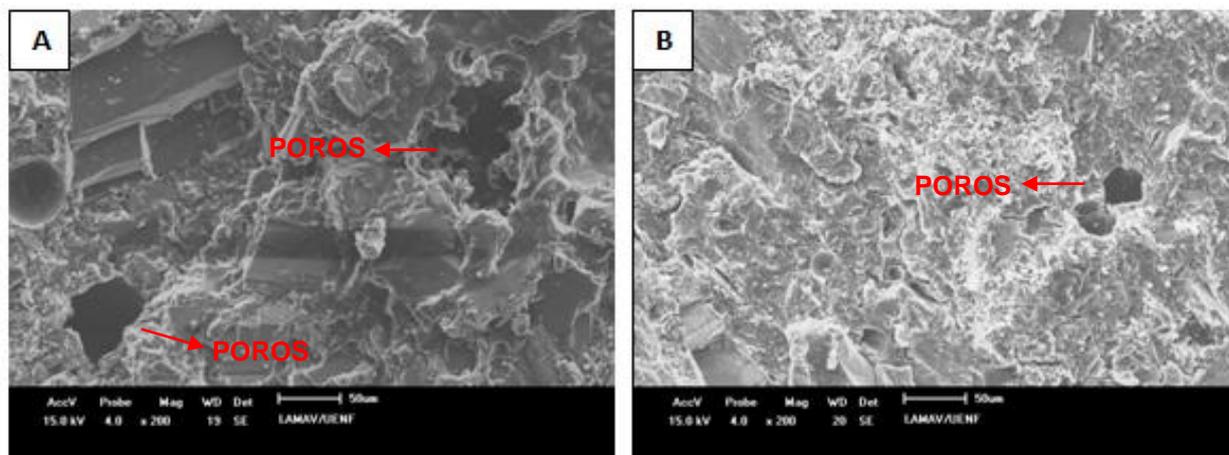


Figura 6.24. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da rocha artificial. (A) 80 + 180 (Resina), (B) 80 + 180 (Geopolímero). Aumento 200X.

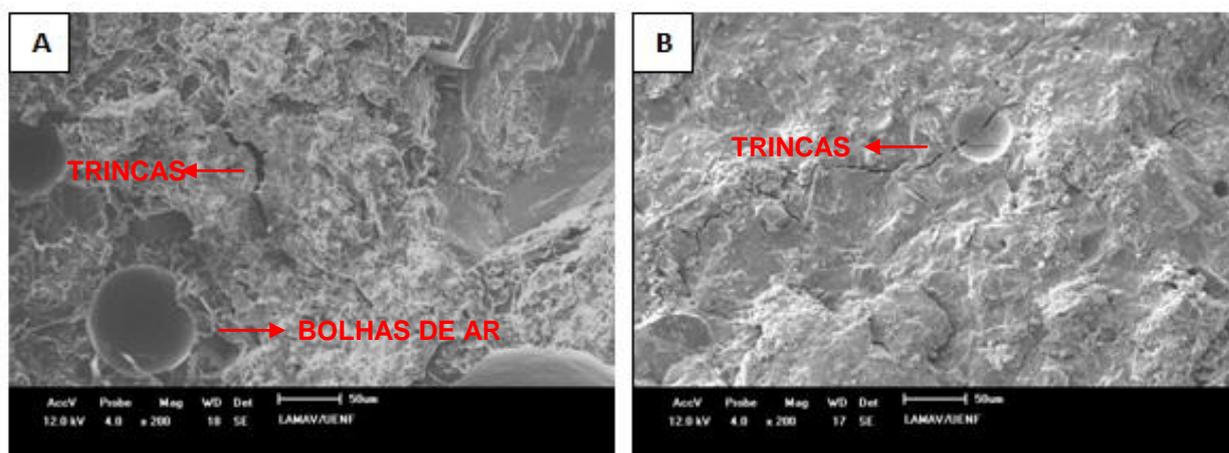


Figura 6.25. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da rocha artificial. (A) 33+33+33R, (B) 33+33+33G. Aumento 200X.

6.5. Planejamento de Experimento – Rede Simplex

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

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

Após o uso do modelo matemático para a determinação do comportamento da propriedade de interesse: densidade e resistência mecânica. O próximo passo dado foi realizar uma análise do modelo por meio de uma comprovação experimental.

A seguir serão discutidos os resultados obtidos pelo planejamento de experimentos da rocha artificial com a incorporação do mármore nas granulometrias de 20, 80 e 180 mesh e nas misturas das granulometrias em 20+80, 20+180, 80+180, 33+33+33. Os três modelos estudados serão discutidos e analisados sequencialmente. Primeiramente serão apresentadas as propriedades da densidade e posteriormente a de resistência mecânica.

6.5.1 Análise quanto à densidade - Resina

6.5.1.1. Modelo linear

Para a formulação do Modelo Linear são necessários apenas três experimentos, que são posicionados nos vértices do triângulo. Em cada ponto do modelo foram feitas três repetições, a fim de que se tivesse uma maior representatividade dos resultados. Os pontos do modelo são os mostrados na Tabela 6.7.

Tabela 6.7. Pontos experimentais do Modelo Linear.

Pontos	Componentes		
	x_1	x_2	x_3
y_1	1	0	0
y_2	0	1	0
y_3	0	0	1

Sendo x_1 o resíduo de mármore na granulometria de 20 mesh, x_2 o resíduo de mármore na granulometria de 80 mesh e x_3 o resíduo de mármore

na granulometria de 180 mesh. Então, a Equação 6.1, representa todos os pontos da região experimental estimados por esse modelo.

$$\hat{y} = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 \quad (6.1)$$

Sendo:

\hat{y} = resposta estimada pelo modelo

b_i = parâmetros do modelo

x_i = proporção de matéria-prima utilizada na mistura

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

$$X^t.X.b = X^t.y \quad (6.2)$$

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

$$b = (X^t X)^{-1}. X^t .y \quad (6.3)$$

y = resultados dos ensaios

b = matriz dos parâmetros

X = matriz das variáveis (proporção dos componentes)

Esta equação dá a solução geral para o ajuste por mínimos quadrados, independente do número de observações ou o número de parâmetros que sejam necessários para caracterizar o modelo. Após os cálculos dos coeficientes por meio da Equação 5.3, obtém-se a Equação 6.4 que dará as respostas do modelo.

$$\hat{y} = 1,66x_1 + 1,65x_2 + 1,51x_3 \quad (6.4)$$

Intervalos de confiança

Admitindo-se que os erros se distribuem normalmente, empregou-se então, a distribuição de *Student* utilizando a Equação 5.8 para testar a significância estatística dos parâmetros (b_i 's) do modelo ao nível de 95% de confiança.

Sendo:

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

$n = 9$ ensaios

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

erro padrão: $b_1 = 0,11$; $b_2 = 0,14$; $b_3 = 0,08$.

A Tabela 6.8 mostra que os parâmetros do Modelo Linear pertencem aos intervalos de confiança, e os mesmos são significativos, pois os limites dos intervalos de confiança têm sinais iguais, portanto, não há evidência estatística de que algum parâmetro seja zero.

Tabela 6.8. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Linear.

	Parâmetros	Intervalos de confiança	
b_1	1,66	1,390	1,929
b_2	1,65	1,307	1,992
b_3	1,51	1,314	1,705

Análise do Modelo Linear

Pode-se avaliar a eficiência do modelo, após obter-se a Equação 5.4. Como previsto no planejamento inicial, uma série de ensaios foi realizada com misturas em pontos estratégicos, de modo que vários modelos pudessem ser avaliados. Aproveitando-se os resultados dessas misturas, testes nos modelos podem ser feitos com os pontos que excederam aos que foram necessários para calculá-los.

A Tabela 6.9 mostra o resultado de sete respostas obtidas pelo modelo (\hat{y}) e os sete pontos médios de observações em triplicata, obtidas nos ensaios (\bar{y}).

Tabela 6.9. Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações feitas para densidade

Misturas	\hat{y}	\bar{y}
x ₁	1,66	1,56
x ₂	1,65	1,48
x ₃	1,51	1,37
x ₁₂	1,66	1,62
x ₂₃	1,58	1,58
x ₁₃	1,59	1,58
x ₁₂₃	1,61	1,58

Considerando a diferença evidente entre os resultados obtidos pelo modelo linear (\hat{y}) e os resultados obtidos experimentalmente (\bar{y}), foi feita uma análise de variância (ANOVA), considerando os sete pontos experimentais, com três repetições cada um, no interior da superfície de resposta. A Tabela 6.10 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 6.10. ANOVA do Modelo Linear para densidade

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	0,050661	2	0,025330
Resíduos	0,020453	18	0,001136
Falta de Ajuste	0,007053	4	0,001763
Erro Puro	0,13400	14	0,000957
Total	0,071114	20	0,003556

Varição explicada: $R^2 = 71,24\%$

Máxima de variação explicável: 68,04%

O coeficiente R^2 representa o ajuste do modelo aos resultados reais, que é a razão entre as somas quadráticas devido à regressão e a soma quadrática total. No caso do modelo em análise, a percentagem é de 71,24%. Esse valor, entretanto, não é comparado a 100%, por causa da contribuição devido ao erro puro. Desse modo, como a porcentagem da máxima variação explicável é igual a 68,04%, pode-se concluir que a % máxima explicada pela regressão é alta.

Critério de Fisher

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

Adotando-se 95% de probabilidade pelo critério de Fisher, tem-se que $F_{2,18} = 3,55$. E para $MQ_R/MQ_r = 22,29$.

$$MQ_R/MQ_r > 5 \cdot F_{2,18} \quad \rightarrow \quad 22,29 > 17,75$$

De acordo com o resultado apresentado, segundo o critério Fisher, o modelo em questão obteve uma regressão significativa, tornando sua utilização possível.

Falta de ajuste e erro puro

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

Para o nível de confiança de 95% o valor de $F_{14,20} = 2,20$

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{14,20} \quad \rightarrow \quad 0,269 < 2,20$$

O resultado indica que o modelo tem ajuste significativo.

Superfície de resposta

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

A superfície de resposta gerada pelo modelo linear e os pontos de ensaios são representados na Figura 6.26. Na superfície do triângulo estão distribuídas as faixas de densidade correspondentes aos valores indicados pelas cores na coluna à esquerda. Dentro dessa região pode-se inferir o valor da densidade para quaisquer misturas em pontos que se queira.

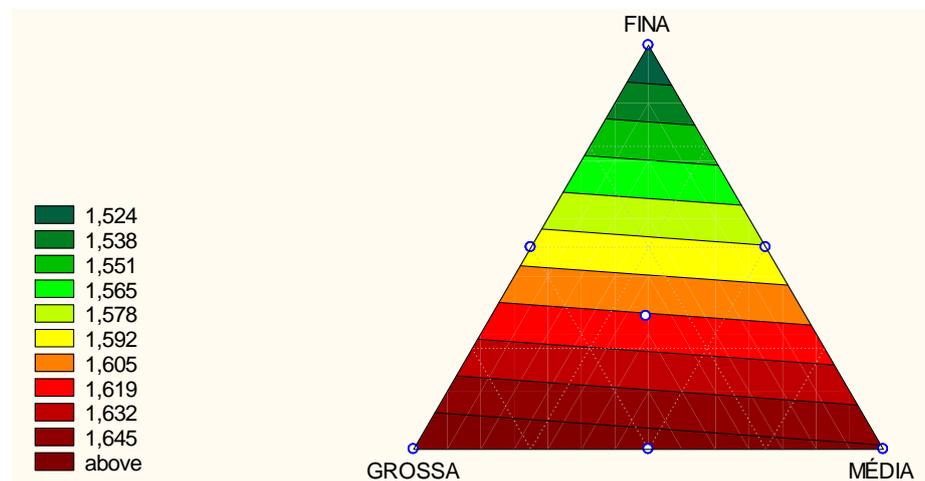


Figura 6.26. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Linear para densidade

6.5.1.2. Modelo Quadrático

O modelo quadrático considera, além dos pontos do modelo linear, pontos que descrevem as interações entre dois componentes, isto é, os pontos médios das arestas do triângulo. Os pontos do modelo são os mostrados na Tabela 6.11, para cada ponto foram feitas três repetições.

Tabela 6.11. Pontos experimentais do Modelo Quadrático.

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

Para o Modelo Quadrático, além dos três parâmetros ($b_{i's}$) do Modelo Linear, a Equação (6.5) possui mais três parâmetros ($b_{ij's}$) das misturas binárias. Após o cálculo dos parâmetros estimam-se as respostas desta região experimental por meio da Equação 6.6.

$$\hat{y} = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{23} x_2 x_3 + b_{13} x_1 x_3 \quad (6.5)$$

$$\hat{y} = 1,66x_1 + 1,64x_2 + 1,49x_3 - 0,534x_1x_2 + 0,167x_2x_3 + 0,086x_1x_3 \quad (6.6)$$

Intervalos de confiança

Sendo:

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

$n = 18$ ensaios

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

erro padrão: $b_1 = 0,11$; $b_2 = 0,14$; $b_3 = 0,08$; $b_{12} = 0,04$; $b_{23} = 0,05$; $b_{13} = 0,04$.

A Tabela 6.12 mostra que os parâmetros do Modelo Quadrático pertencem aos intervalos de confiança, e os mesmos são significativos, pois os limites dos intervalos de confiança têm sinais iguais, portanto, não há evidência estatística de que algum parâmetro seja zero.

Tabela 6.12. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Quadrático.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
b_1	1,66	1,420	1,899
b_2	1,64	1,334	1,945
b_3	1,49	1,315	1,664
b_{12}	-0,534	-0,621	-0,446
b_{23}	0,167	0,058	0,275
b_{13}	0,086	0,001	0,173

Análise do Modelo Quadrático

A Tabela 6.13 mostra o resultado de sete respostas obtidas pelo modelo (\hat{y}) e os sete valores médios de observações em triplicata, obtidas nos ensaios (\bar{y}), e os valores da ANOVA estão na Tabela 5.17.

Tabela 6.13. Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitas para densidade

Misturas	\hat{y}	\bar{y}
x_1	1,66	1,56
x_2	1,64	1,48
x_3	1,46	1,37
x_{12}	1,52	1,62
x_{23}	1,59	1,58
x_{13}	1,58	1,58
x_{123}	1,56	1,58

Tabela 6.14. ANOVA do Modelo Quadrático, para densidade

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	0,056146	5	0,011229
Resíduos	0,014968	15	0,000998
Falta de Ajuste	0,001568	1	0,001568
Erro Puro	0,013400	14	0,000957
Total	0,071114	20	0,003556

Varição explicada: $R^2 = 78,95\%$

Máxima de variação explicável: 71,94%

Observa-se na Tabela 6.14 que o coeficiente R^2 do Modelo Quadrático é de 78,95% que é comparado à máxima variação explicável de 71,94%. Neste caso, a percentagem de variação explicada pela regressão do modelo é maior que 68,04% do modelo linear, o que evidencia o maior ajuste desse modelo.

Critério de Fisher

Adotando-se 95% de probabilidade pelo critério de Fisher, tem-se que $F_{5,15} = 2,90$. E para $MQ_R/MQ_r = 11,25$.

$$MQ_R/MQ_r > 5. F_{5,15} \quad \rightarrow \quad 11,25 < 14,50$$

Pelo critério de Fisher tal modelo deveria ser desconsiderado. Entretanto, por se tratar de materiais de origem natural e a metodologia Simplex por ser um método empírico na predição de seus resultados, tal resultado não deve ser determinante na exclusão do modelo. Para ALEXANDRE (2000), tal decisão deve ser tomada levando-se em conta o grau de dificuldade encontrado para obtenção dos parâmetros de resposta do modelo e da precisão que o modelo pode alcançar, comparando a outros modelos de regressão.

Falta de ajuste e erro puro

Para o nível de confiança de 95% o valor de $F_{14,20} = 2,20$ e $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 0,269$.

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{14,20} \quad \rightarrow \quad 0,269 < 2,20$$

O resultado indica que o modelo tem ajuste significativo.

Superfície de resposta

A superfície de resposta gerada pelo Modelo Quadrático e os pontos de ensaios são representados na Figura 6.27. Nota-se um ligeiro desnivelamento das linhas das faixas da densidade, que seria uma correção nos valores e pontos, em resposta ao melhor ajuste do modelo Quadrático em relação ao Linear.

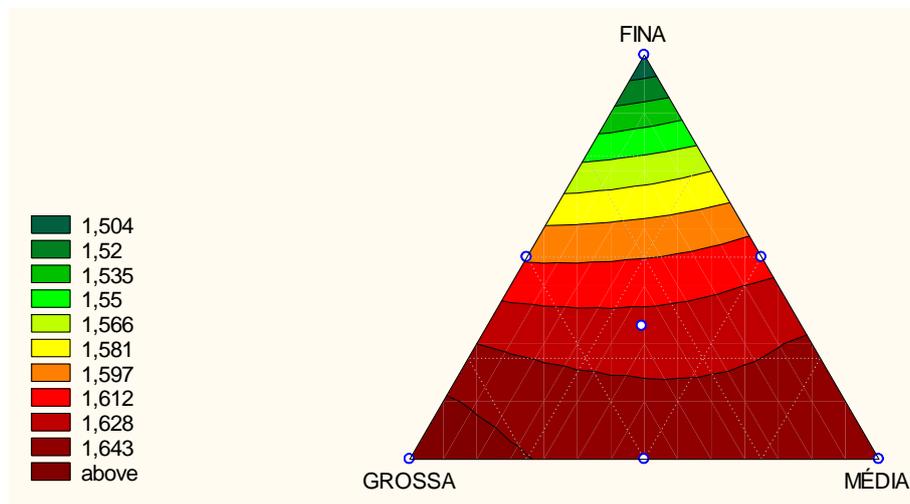


Figura 6.27. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para densidade

6.5.1.3. Modelo Cúbico Especial

O Modelo Cúbico especial considera, além dos pontos usados nos Modelos Linear e Quadrático, mais um ponto no centróide da região triangular experimental, totalizando sete pontos. Os pontos do modelo são os mostrados na Tabela 6.15, para cada ponto foram feitas três repetições.

Tabela 6.15. Pontos experimentais do Modelo Cúbico especial.

Pontos	Componentes		
	x ₁	x ₂	x ₃
y ₁	1	0	0
y ₂	0	1	0
y ₃	0	0	1
y ₁₂	1/2	1/2	0
y ₂₃	0	1/2	1/2
y ₁₃	1/2	0	1/2
y ₁₂₃	1/3	1/3	1/3

A Equação 6.7 representa o Modelo Cúbico especial que inclui o termo b_{123} , e com o cálculo dos parâmetros, as respostas deste modelo são estimadas pela Equação 6.8.

$$\hat{y} = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{23} x_2 x_3 + b_{13} x_1 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (6.7)$$

$$\hat{y} = 1,65x_1 + 1,63x_2 + 1,48x_3 - 0,133x_1x_2 + 0,206x_2x_3 + 0,126x_1x_3 + -0,788x_1x_2x_3 \quad (6.8)$$

Intervalos de confiança

Sendo:

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

$n = 21$ ensaios

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

Erro padrão: $b_1 = 0,11$; $b_2 = 0,14$; $b_3 = 0,08$; $b_{12} = 0,04$; $b_{23} = 0,05$; $b_{13} = 0,04$; $b_{123} = 0,04$.

A Tabela 6.16 mostra os parâmetros com seus respectivos intervalos de confiança do Modelo Cúbico especial. Nota-se que os intervalos de confiança tem sinais iguais, portanto, não há evidência estatística de que algum parâmetro seja zero.

Tabela 6.16. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Cúbico especial.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
b_1	1,65	1,41	1,88
b_2	1,63	1,32	1,93
b_3	1,48	1,30	1,65
b_{12}	-0,133	-0,047	-0,218
b_{23}	0,206	0,098	0,313
b_{13}	0,126	0,040	0,211
b_{123}	-0,788	-0,702	-0,873

Análise do Modelo Cúbico especial

Para a análise do modelo Cúbico Especial, foram testados os pontos necessários para a geração do modelo. Os resultados e a análise encontram-se na Tabela 6.17 e 6.18.

Tabela 6.17. Valores previstos pelo Modelo Cúbico especial e valores médios de observações feitas para densidade (Resina).

Misturas	\hat{y}	\bar{y}
x ₁	1,65	1,56
x ₂	1,63	1,48
x ₃	1,48	1,37
x ₁₂	1,61	1,62
x ₂₃	1,61	1,58
x ₁₃	1,60	1,58
x ₁₂₃	1,58	1,58

Tabela 6.18 ANOVA do Modelo Cúbico Especial, para densidade (Resina)

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	0,057714	6	0,009619
Resíduos	0,013400	14	0,000957
Falta de Ajuste	0,000000	0	0,000000
Erro Puro	0,013400	14	0,000957
Total	0,071114	20	0,003556

Varição explicada: $R^2 = 81,16\%$

Máxima de variação explicável: 73,08%

Observa-se na Tabela 6.18 que o coeficiente R^2 do Modelo Cúbico especial é de 81,16% que é comparado à máxima variação explicável de 73,04%. Neste caso, a percentagem de variação explicada pela regressão do modelo é ligeiramente maior que 71,94% do Modelo Quadrático, o que indica maior ajuste desse modelo.

Critério de Fisher

Adotando-se 95% de probabilidade pelo critério de Fisher, tem-se que $F_{6,14} = 2,85$. E para $MQ_R/MQ_r = 10,05$.

$$MQ_R/MQ_r > 5. F_{6,14} \quad \rightarrow \quad 10,05 < 14,25$$

Logo, temos que o modelo não apresentou uma regressão significativa, não sendo aconselhado, portanto sua utilização.

Falta de ajuste e erro puro

Para o nível de confiança de 95% o valor de $F_{14,20} = 2,20$ e $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 0,269$

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{14,20} \quad \rightarrow \quad 0,269 < 2,20$$

O Modelo Cúbico especial não apresentou uma falta de ajuste igual aos demais modelos.

Superfície de resposta

A superfície de resposta gerada pelo Modelo Cúbico especial e os pontos de ensaios são representados na Figura 6.28. Nota-se o arqueamento das linhas das faixas de densidade, que seria uma maior correção nos valores em resposta ao melhor ajuste do Modelo Cúbico especial em relação ao Linear e Quadrático.

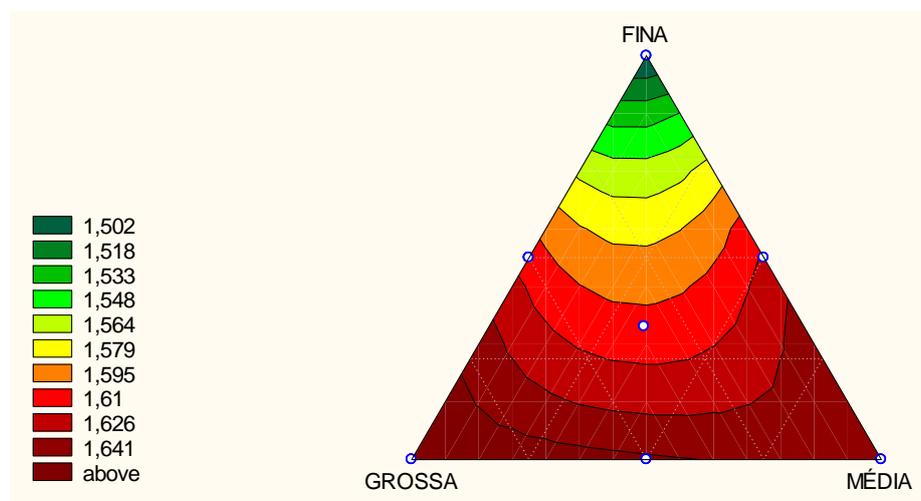


Figura 6.28. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Cúbico Especial para densidade

6.5.1.4. Comparativo entre os modelos para a densidade - Resina

Pode-se obter uma estimativa geral dos erros gerados pelos modelos calculados fazendo um comparativo entre os mesmos. A Tabela 5.22 mostra os valores médios de todos os pontos experimentais (\bar{y}) usados nessa pesquisa, bem como as estimativas (\hat{y}) dos modelos matemáticos. A soma dos resíduos deixados pelos modelos são os valores que não entraram no cálculo do modelo.

Analisando-se a Tabela 6.19 conclui-se que, para a densidade, o Modelo Cúbico especial se ajusta melhor aos resultados experimentais, que se permite estimar respostas estatisticamente mais precisas, reduzindo os resíduos experimentais.

Tabela 6.19. Comparação entre os valores médios observados (\bar{y}) e os valores previstos pelos modelos (\hat{y}).

Misturas	\bar{y} Observado	\hat{y} Linear	\hat{y} Quadrático	\hat{y} Cúbico especial
x_1	1,56	1,66	1,66	1,65
x_2	1,48	1,65	1,64	1,63
x_3	1,37	1,51	1,46	1,48
x_{12}	1,62	1,66	1,52	1,61
x_{23}	1,58	1,58	1,59	1,61
x_{13}	1,58	1,59	1,58	1,60
x_{123}	1,58	1,61	1,56	1,58
Soma dos resíduos deixados pelos modelos	$\sum e$	0,49	0,48	0,41
Média dos resíduos	\bar{e}	0,07	0,068	0,058

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

Para facilitar a compreensão do leitor, os resultados seguintes serão apresentados de forma sucinta. A construção dos modelos matemáticos, por meio de tabelas que mostram os pontos e das equações de cada modelo, as previsões do modelo e a comparação com os valores reais, bem como a análise estatística das respostas mantiveram a mesma estrutura das análises anteriores como dos Itens 6.4.1.1 a 6.4.1.4.

6.5.2. Análise quanto à densidade - Geopolímero

6.5.2.1. Modelo linear

Após os cálculos dos parâmetros a Equação 6.9 dará as respostas do modelo.

$$\hat{y} = 2,07x_1 + 2,10x_2 + 2,00x_3 \quad (6.9)$$

Intervalos de confiança

Sendo:

$n = 9$ ensaios

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

erro padrão: $b_1 = 0,11$; $b_2 = 0,13$; $b_3 = 0,10$.

Tabela 6.20. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Linear.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
b_1	2,07	1,80	2,33
b_2	2,10	1,78	2,41
b_3	2,00	1,75	2,24

Análise do Modelo Linear

Tabela 6.21. Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações feitas para densidade

Misturas	\hat{y}	\bar{y}
x ₁	2,07	2,07
x ₂	2,10	2,06
x ₃	2,00	2,02
x ₁₂	2,09	2,00
x ₂₃	2,05	1,97
x ₁₃	2,04	1,99
x ₁₂₃	2,06	1,98

Tabela 6.22. ANOVA do Modelo Linear para densidade

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	0,017288	2	0,008644
Resíduos	0,140807	18	0,007823
Falta de Ajuste	0,061807	4	0,015452
Erro Puro	0,079000	14	0,005643
Total	0,158095	20	0,007905
Variação explicada: $R^2 = 10,94\%$			
Máxima de variação explicável: 01,04%			

O modelo linear apresentou como índice de ajuste do modelo (R^2) um valor de 10,94%, apresentado na Tabela 6.22, que se considera um ajuste muito baixo. Desse modo o modelo foi descartado e em virtude do baixo ajuste para o modelo linear, não foi aplicado o critério Fisher.

Superfície de resposta

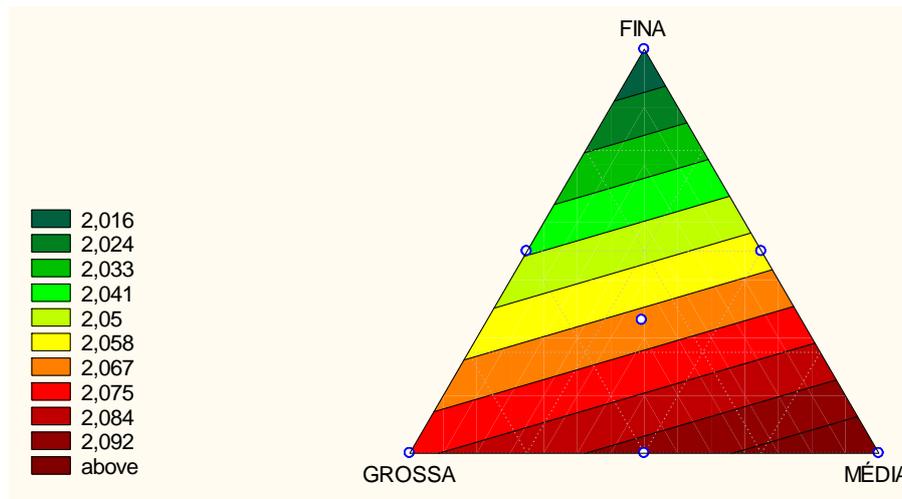


Figura 6.29. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Linear para densidade

6.5.2.2. Modelo Quadrático

$$\hat{y} = 2,13x_1 + 2,17x_2 + 2,05x_3 - 0,510x_1x_2 - 0,378x_2x_3 - 0,243x_1x_3 \quad (6.10)$$

Intervalos de confiança

Sendo:

$n = 18$ ensaios

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

erro padrão: $b_1 = 0,11$; $b_2 = 0,13$; $b_3 = 0,10$; $b_{12} = 0,03$; $b_{23} = 0,05$; $b_{13} = 0,02$.

Tabela 6.23. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Quadrático.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
b_1	2,13	1,89	2,37
b_2	2,17	1,88	2,45
b_3	2,05	1,83	2,27
b_{12}	-0,510	-0,444	-0,575
b_{23}	-0,378	-0,269	-0,486
b_{13}	-0,243	-0,199	-0,286

Análise do Modelo Quadrático

Tabela 6.24. Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitas para densidade

Misturas	\hat{y}	\bar{y}
x ₁	2,07	2,07
x ₂	2,06	2,06
x ₃	2,02	2,02
x ₁₂	2,57	2,00
x ₂₃	2,53	1,97
x ₁₃	2,54	1,99
x ₁₂₃	2,71	1,98

Tabela 6.25. ANOVA do Modelo Quadrático para densidade

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	0,078592	5	0,015719
Resíduos	0,079502	15	0,0053
Falta de Ajuste	0,000502	1	0,000502
Erro Puro	0,079	14	0,005643
Total	0,158095	20	0,007905
Variação explicada: $R^2 = 49,71\%$			
Máxima de variação explicável: 32,94%			

O modelo quadrático apresentou como índice de ajuste do modelo (R^2) um valor de 49,71% que é comparado à máxima variação explicável de 32,94%, apresentado na Tabela 6.25. A regressão é muito baixa e isso quer dizer que o modelo não é o mais adequado para o caso, e que um novo modelo pode ser postulado. Em virtude do baixo ajuste para o modelo quadrático, não foi aplicado o critério Fisher.

Superfície de resposta

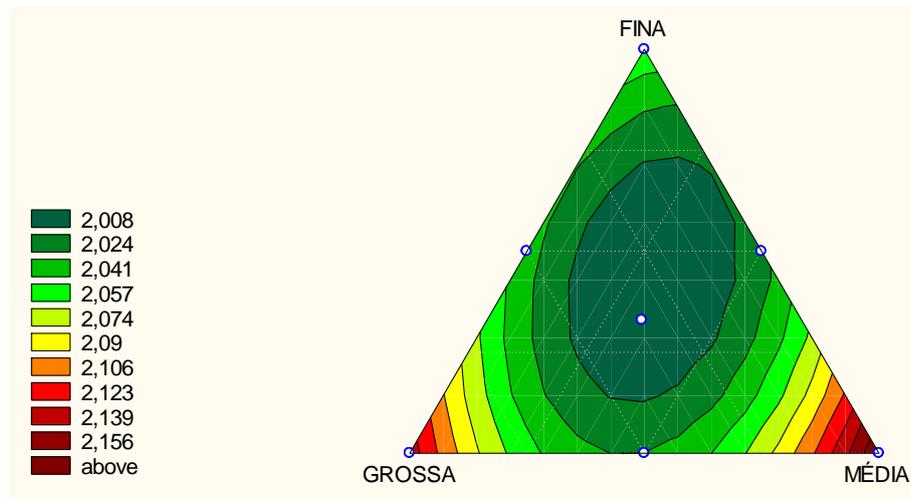


Figura 6.30. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para densidade

6.5.2.3. Modelo Cúbico especial

$$\hat{y} = 2,13x_1 + 2,17x_2 + 2,05x_3 - 0,533 x_1x_2 - 0,266x_2x_3 - 0,4x_1x_3 + 0,446x_1x_2x_3 \quad (6.11)$$

Intervalos de confiança

$n = 21$ ensaios

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

erro padrão: $b_1 = 0,11$; $b_2 = 0,13$; $b_3 = 0,10$; $b_{12} = 0,03$; $b_{23} = 0,05$; $b_{13} = 0,05$;

$b_{123} = 0,02$.

Tabela 6.26. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Cúbico especial.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
b_1	2,13	1,89	2,36
b_2	2,17	1,89	2,45
b_3	2,05	1,83	2,26
b_{12}	-0,533	-0,468	-0,597
b_{23}	-0,4	-0,293	-0,507
b_{13}	-0,266	-0,159	-0,373
b_{123}	0,446	0,403	0,489

Análise do Modelo Cúbico especial

Tabela 6.27. Valores previstos pelo Modelo Cúbico especial e valores médios de observações feitas para densidade

Misturas	\hat{y}	\bar{y}
x ₁	4,68	4,87
x ₂	3,58	3,57
x ₃	1,89	1,84
x ₁₂	3,54	3,42
x ₂₃	1,22	1,41
x ₁₃	1,84	2,03
x ₁₂₃	0,32	0,47

Tabela 6.28. ANOVA do Modelo Cúbico Especial para densidade

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	0,079095	6	0,013183
Resíduos	0,079000	14	0,005643
Falta de Ajuste	0,000000	0	0,000000
Erro Puro	0,079000	14	0,005643
Total	0,158095	20	0,007905
Variação explicada: $R^2 = 50,03\%$			
Máxima de variação explicável: 28,61%			

Observa-se na Tabela 6.28 que o coeficiente R^2 do Modelo Cúbico especial é de 50,03% que é comparado à máxima variação explicável de 28,31%. Neste caso, a percentagem de variação explicada pela regressão do modelo, não apresenta melhor ajuste comparado ao modelo linear e ao quadrático.

Superfície de resposta

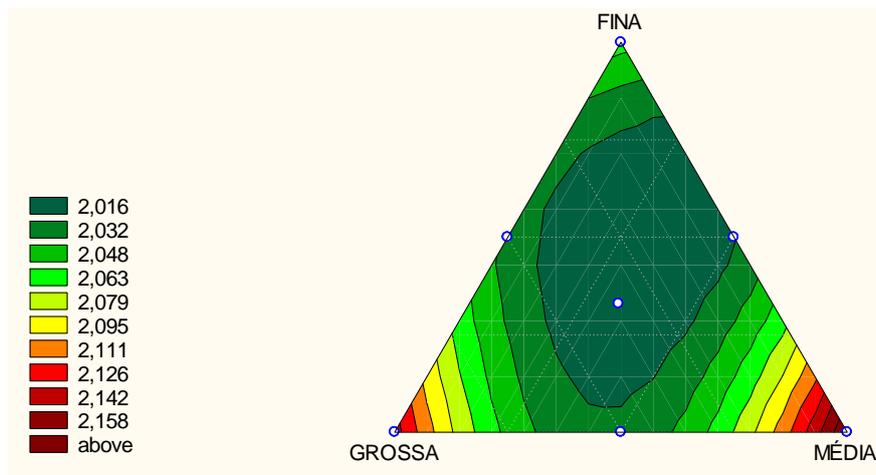


Figura 6.31. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Cúbico Especial para densidade

6.5.2.4. Comparativo entre os modelos para densidade - Geopolímeros

A Tabela 6.29 mostra os valores médios de todos os pontos experimentais (\bar{y}) usados, bem como as estimativas (\hat{y}) dos modelos matemáticos. Analisando-a pode-se concluir que, para a densidade do geopolímero o Modelo Cúbico especial se ajusta melhor aos resultados experimentais.

Tabela 6.29 Comparação entre os valores médios observados (\bar{y}) e os valores previstos pelos modelos (\hat{y}).

Misturas	\bar{y} Observado	\hat{y} Linear	\hat{y} Quadrático	\hat{y} Cúbico especial
X ₁	4,87	3,78	4,89	4,68
X ₂	3,57	2,59	3,79	3,58
X ₃	1,84	0,39	2,11	1,89
X ₁₂	3,42	3,19	3,16	3,54
X ₂₃	1,41	1,49	0,74	1,22
X ₁₃	2,03	2,09	1,46	1,84
X ₁₂₃	0,47	2,25	1,18	0,32
Soma dos resíduos deixados pelos modelos	Σe	5,67	2,72	0,9
Média dos resíduos	\bar{E}	0,81	0,388	0,128

6.5.3. Análise quanto à Resistência Mecânica - Resina

6.5.3.1. Modelo Linear

Após os cálculos dos parâmetros a Equação 6.12 dará as respostas do modelo.

$$\hat{y} = 17,47x_1 + 34,09x_2 + 35,66x_3 \quad (6.12)$$

Intervalos de confiança

Sendo:

$n = 9$ ensaios

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

erro padrão: $b_1 = 4,88$; $b_2 = 5,39$; $b_3 = 2,56$.

Tabela 6.30. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Linear.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
b_1	17,47	5,53	29,41
b_2	34,09	20,09	47,28
b_3	35,66	29,39	41,92

Análise do Modelo Linear

Tabela 6.31. Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações feitas para resistência mecânica

Misturas	\hat{y}	\bar{y}
x_1	17,47	20,38
x_2	34,09	33,91
x_3	35,66	36,94
x_{12}	25,78	25,47
x_{23}	34,88	37,75
x_{13}	26,57	23,32
x_{123}	29,07	25,64

Tabela 6.32. ANOVA do Modelo Linear para Resistência Mecânica

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	762,214	2	381,1072
Resíduos	292,949	18	16,2749
Falta de Ajuste	119,867	4	29,9667
Erro Puro	173,082	14	12,3630
Total	1055,163	20	52,7581

Varição explicada: $R^2 = 72,24\%$

Máxima de variação explicável: 69,15%

Observa-se na Tabela 6.32 que o coeficiente R^2 do Modelo Linear é de 72,24% que é comparado a máxima variação explicável 69,15%. Neste caso o modelo apresentou um bom ajuste, portanto, o modelo pode ser considerado.

Critério de Fisher

Adotando-se 95% de probabilidade, tem-se que $F_{2,18} = 3,55$. E para $MQ_R/MQ_r = 23,42$.

$$MQ_R/MQ_r > 5 \cdot F_{2,18} \quad \rightarrow \quad 23,42 > 17,75$$

O resultado indica regressão.

Falta de ajuste e erro puro

Para o nível de confiança de 95% o valor de $F_{14,20} = 2,20$ e $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 0,234$.

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{14,20} \quad \rightarrow \quad 0,234 < 2,20$$

O resultado mostra que o modelo apresenta ajuste.

Superfície de resposta

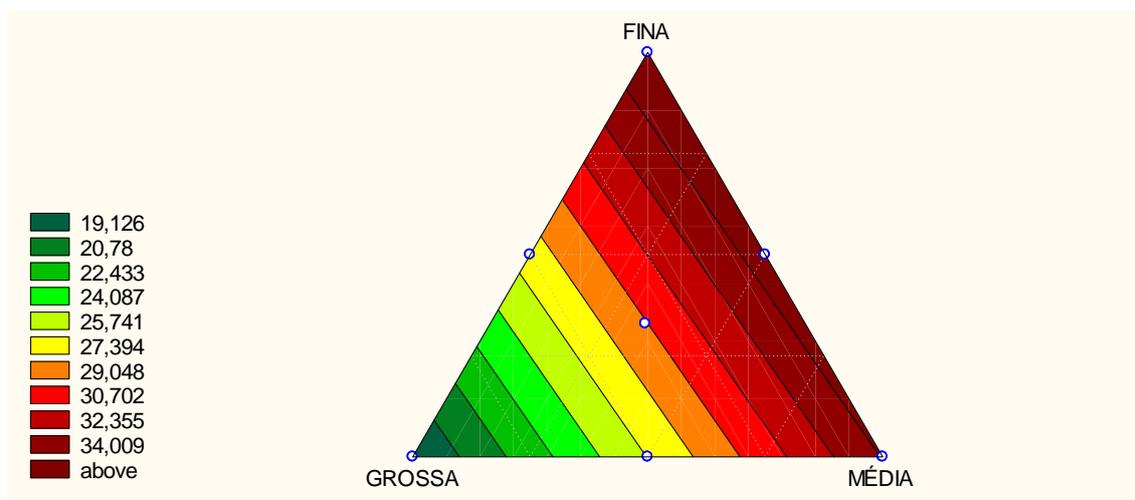


Figura 6.32. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Linear para Resistência mecânica

6.5.3.2. Modelo Quadrático

$$\hat{y} = 20,54x_1 + 34,08x_2 + 37,11x_3 - 10,17x_1x_2 + 5,88x_2x_3 - 24,81x_1x_3 \quad (6.13)$$

Intervalos de confiança

Sendo:

$n = 18$ ensaios

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

erro padrão: $b_1 = 4,88$; $b_2 = 5,39$; $b_3 = 2,56$; $b_{12} = 1,43$; $b_{23} = 3,40$; $b_{13} = 2,00$.

Tabela 6.33. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Quadrático.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
b_1	20,54	9,90	31,17
b_2	34,08	22,33	45,82
b_3	37,11	31,53	42,69
b_{12}	-10,17	-7,05	-13,28
b_{23}	5,88	1,53	13,29
b_{13}	-24,81	20,45	29,17

Análise do Modelo Quadrático

Tabela 6.34. Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitas para resistência mecânica

Misturas	\hat{y}	\bar{y}
x ₁	24,54	20,38
x ₂	34,08	33,91
x ₃	37,11	36,94
x ₁₂	24,77	25,47
x ₂₃	37,07	37,75
x ₁₃	22,62	23,32
x ₁₂₃	27,34	25,64

Tabela 6.35. ANOVA do Modelo Quadrático, para Resistência Mecânica

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	870,252	5	174,0504
Resíduos	184,911	15	12,3274
Falta de Ajuste	11,829	1	11,8294
Erro Puro	173,082	14	12,3630
Total	1055,163	20	52,7581

Varição explicada: $R^2 = 82,48\%$
Máxima de variação explicável: 76,63%

Observa-se na Tabela 6.35 que o coeficiente R^2 do Modelo quadrático é de 82,48% que é comparado a máxima variação explicável 76,63%. Neste caso, a percentagem de variação explicada pela regressão do modelo é ligeiramente maior que do Modelo Linear, o que indica melhor ajuste desse modelo.

Critério de Fisher

Adotando-se 95% de probabilidade, tem-se que $F_{5,15} = 2,90$. E para $MQ_R/MQ_r = 14,11$.

$$MQ_R/MQ_T > 5. F_{5,42} \quad \rightarrow \quad 14,11 < 14,50$$

O resultado indica que o modelo não apresentou regressão significativa.

Falta de ajuste e erro puro

Para o nível de confiança de 95% o valor de $F_{14,20} = 2,20$ e $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 0,285$.

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{14,20} \quad \rightarrow \quad 0,285 < 2,20$$

O resultado mostra que o modelo apresentou ajuste.

Superfície de resposta

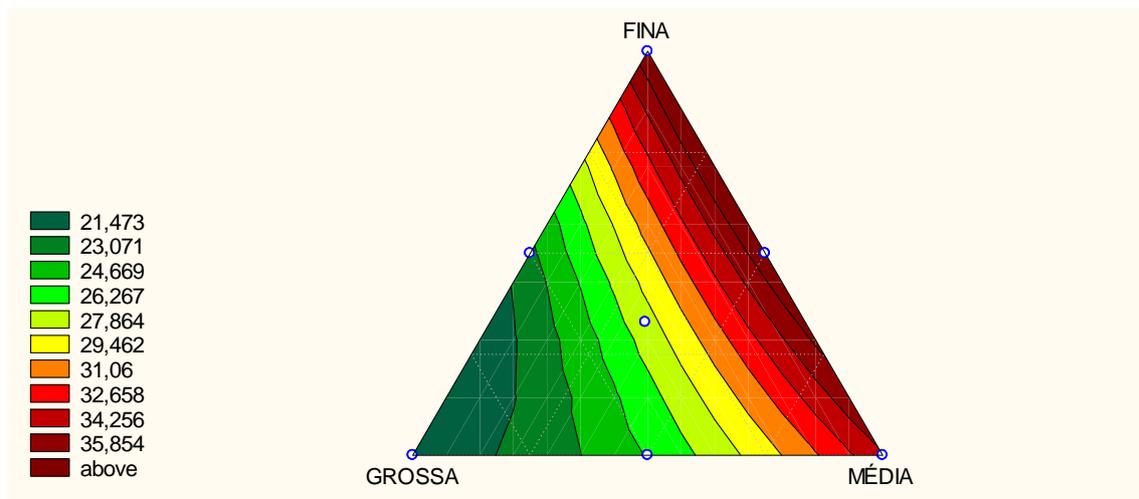


Figura 6.33. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para Resistência mecânica

6.4.3.3. Modelo Cúbico Especial

$$\hat{y} = 20,37x_1 + 33,91x_2 + 36,94x_3 - 6,68x_1x_2 + 9,29x_2x_3 - 21,33x_1x_3 - 68,46x_1x_2x_3 \quad (6.14)$$

Intervalos de confiança

$n = 21$ ensaios

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

erro padrão: $b_1 = 4,88$; $b_2 = 5,39$; $b_3 = 2,56$; $b_{12} = 1,43$; $b_{23} = 3,40$; $b_{13} = 2,00$; $b_{123} = 3,03$.

Tabela 6.36. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Cúbico especial.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
b_1	20,37	9,90	30,84
b_2	33,91	22,35	45,47
b_3	36,94	31,44	42,43
b_{12}	-6,68	-3,61	-9,75
b_{23}	9,29	1,99	16,58
b_{13}	-21,33	-17,04	-25,62
b_{123}	-68,46	-61,96	-74,96

Análise do Modelo Cúbico especial

Tabela 6.37. Valores previstos pelo Modelo Cúbico especial e valores médios de observações feitas para resistência mecânica

Misturas	\hat{y}	\bar{y}
x_1	20,37	20,38
x_2	33,91	33,91
x_3	36,94	36,94
x_{12}	25,47	25,47
x_{23}	37,75	37,75
x_{13}	23,32	23,32
x_{123}	25,79	25,64

Tabela 6.38. ANOVA do Modelo Cúbico Especial, para Resistência Mecânica

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	882,081	6	147,0135
Resíduos	173,082	14	12,3630
Falta de Ajuste	0,000	0	0,0000
Erro Puro	173,082	14	12,3630
Total	1055,163	20	52,7581

Varição explicada: $R^2 = 83,60\%$
Máxima de variação explicável: 76,57%

Observa-se na Tabela 6.38 que o coeficiente R^2 do Modelo Cúbico especial é de 83,60% que é comparado à máxima variação explicável de 76,57%. Neste caso, a percentagem de variação explicada pela regressão do modelo é ligeiramente maior que 82,48% do Modelo Quadrático, o que indica um maior ajuste desse modelo.

Critério de Fisher

Adotando-se 95% de probabilidade tem-se que $F_{6,14} = 2,85$. E para $MQ_R/MQ_r = 11,89$.

$$MQ_R/MQ_r > 5. F_{6,14} \quad \rightarrow \quad 11,89 < 14,25$$

O resultado não indica uma regressão.

Falta de ajuste e erro puro

Para o nível de confiança de 95% o valor de $F_{14,20} = 2,20$ e $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 0,234$.

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{9,32} \quad \rightarrow \quad 0,234 < 2,20$$

O resultado mostra que o modelo apresentou ajuste.

Superfície de resposta

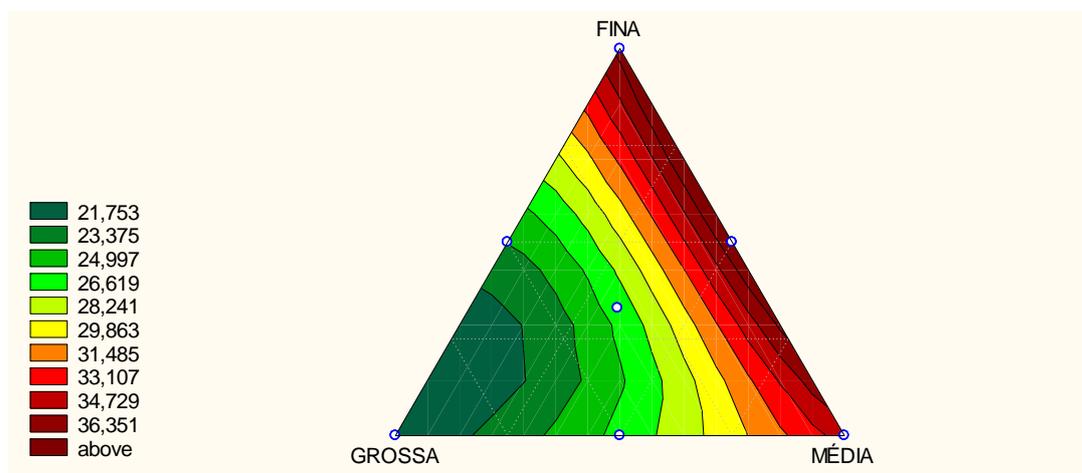


Figura 6.34. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Cúbico Especial para Resistência mecânica

6.5.3.4. Comparativo entre os modelos para Resistência Mecânica - Resina

A Tabela 6.39 mostra os valores médios de todos os pontos experimentais (\bar{y}) usados, bem como as estimativas (\hat{y}) dos modelos matemáticos. Comparando os valores da média dos resíduos experimentais dos modelos matemáticos juntamente com a análise de variância e os testes estatísticos, pode-se concluir que, o Modelo Cúbico Especial é o que se ajusta melhor aos resultados reais.

Tabela 6.39. Comparação entre os valores médios observados (\bar{y}) e os valores previstos pelos modelos (\hat{y}).

Misturas	\bar{y} Observado	\hat{y} Linear	\hat{y} Quadrático	\hat{y} Cúbico especial
x ₁	20,38	17,47	24,54	20,37
x ₂	33,91	34,09	34,08	33,91
x ₃	36,94	35,66	37,11	36,94
x ₁₂	25,47	25,78	24,77	25,47
x ₂₃	37,75	34,88	37,07	37,75
x ₁₃	23,32	26,57	22,62	23,32
x ₁₂₃	25,64	29,07	27,34	25,79
Soma dos resíduos deixados pelos modelos	$\sum e$	14,80	8,28	0,16
Média dos resíduos	\bar{E}	2,11	1,18	0,02

6.5.4. Análise quanto à Resistência Mecânica - Geopolímero

6.5.4.1. Modelo Linear

Após os cálculos dos parâmetros a Equação 5.21 dará as respostas do modelo.

$$\hat{y} = 8,16x_1 + 8,15x_2 + 7,14x_3 \quad (6.15)$$

Intervalos de confiança

Sendo:

$n = 9$ ensaios

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

erro padrão: $b_1 = 0,60$; $b_2 = 1,45$; $b_3 = 0,76$.

Tabela 6.40. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Linear

	Parâmetros	Intervalos de confiança	
b_1	8,16	6,69	9,63
b_2	8,15	4,60	11,69
b_3	7,14	5,28	8,99

Análise do Modelo Linear

Tabela 6.41. Valores previstos pelo Modelo Linear e valores médios de observações feitas para resistência mecânica

Misturas	\hat{y}	\bar{y}
x_1	8,16	6,10
x_2	8,15	7,40
x_3	7,14	5,90
x_{12}	8,16	9,54
x_{23}	7,65	7,42
x_{13}	7,65	10,03
x_{123}	7,82	8,35

Tabela 6.42. ANOVA do Modelo Linear, para Resistência Mecânica

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	2,58488	2	1,29244
Resíduos	54,14585	18	3,00810
Falta de Ajuste	42,82285	4	10,70571
Erro Puro	11,32300	14	0,80879
Total	56,73072	20	2,83654

Varição explicada: $R^2 = 04,56\%$

Máxima de variação explicável: 0,00%

Observa-se na Tabela 6.42 que o coeficiente R^2 do Modelo Linear é de 04,56%. A % da regressão é muito baixa e isso quer dizer que o modelo não é adequado para o caso, e que um novo modelo deve ser postulado.

Superfície de resposta

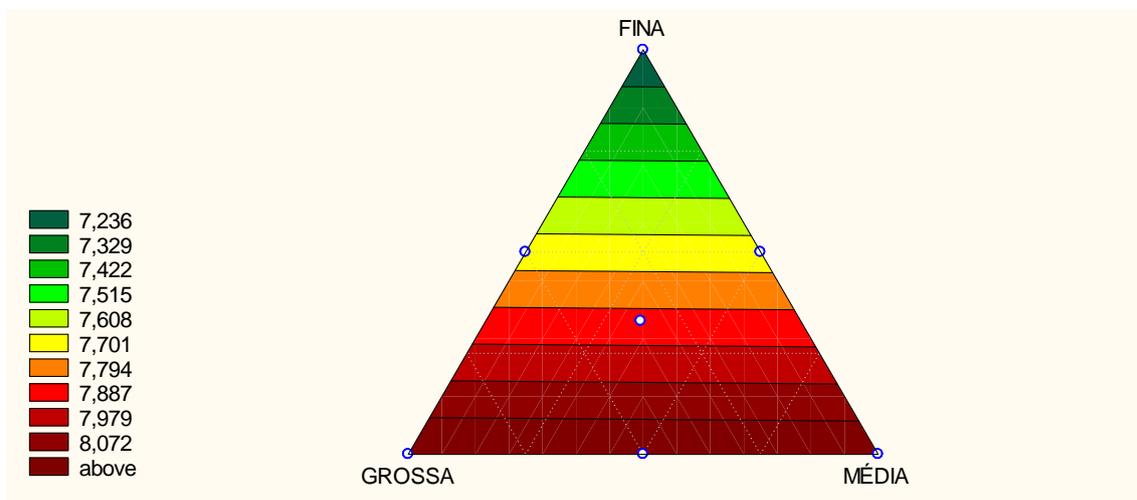


Figura 6.35. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Linear para Resistência mecânica

6.5.4.2. Modelo Quadrático

$$\hat{y} = 6,20x_1 + 7,50x_2 + 6,00x_3 + 9,11x_1x_2 + 1,04x_2x_3 + 14,05x_1x_3 \quad (6.16)$$

Intervalos de confiança

Sendo:

$n = 18$ ensaios

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

erro padrão: $b_1 = 0,60$; $b_2 = 1,45$; $b_3 = 0,76$; $b_{12} = 1,19$; $b_{23} = 0,16$; $b_{13} = 1,02$.

Tabela 6.43. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Quadrático.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
b_1	6,20	4,89	7,51
b_2	7,50	4,34	10,66
b_3	6,00	4,34	7,65
b_{12}	9,11	6,51	11,70
b_{23}	1,04	0,69	1,39
b_{13}	14,05	11,83	16,27

Análise do Modelo Quadrático

Tabela 6.44. Valores previstos pelo Modelo Quadrático e valores médios de observações feitas para resistência mecânica

Misturas	\hat{y}	\bar{y}
x_1	6,20	6,10
x_2	7,50	7,40
x_3	6,00	5,90
x_{12}	9,13	9,54
x_{23}	7,01	7,42
x_{13}	9,61	10,03
x_{123}	9,26	8,35

Tabela 6.45. ANOVA do Modelo Quadrático, para Resistência Mecânica

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	41,24494	5	8,248989
Resíduos	15,48578	15	1,032385
Falta de Ajuste	4,16278	1	4,162781
Erro Puro	11,32300	14	0,808786
Total	56,73072	20	2,836536

Varição explicada: $R^2 = 72,70\%$

Máxima de variação explicável: 63,60%

Com ajuste de 72,70% mostrado na Tabela 6.45, o modelo apresentou um bom ajuste, principalmente se comparado ao modelo anterior, que não apresentou um bom ajuste. Com isso será aplicado o critério Fisher.

Critério de Fisher

Adotando-se 95% de probabilidade, tem-se que $F_{5,15} = 2,90$. E para $MQ_R/MQ_r = 7,99$.

$$MQ_R/MQ_r > 5. F_{5,15} \quad \rightarrow \quad 7,99 < 14,50$$

O modelo não apresentou regressão significativa.

Falta de ajuste e erro puro

Para o nível de confiança de 95% o valor de $F_{14,20} = 2,20$ e $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 0,285$.

$$MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{14,20} \quad \rightarrow \quad 0,265 < 2,20$$

O resultado mostra que o modelo apresentou ajuste significativo.

Superfície de resposta

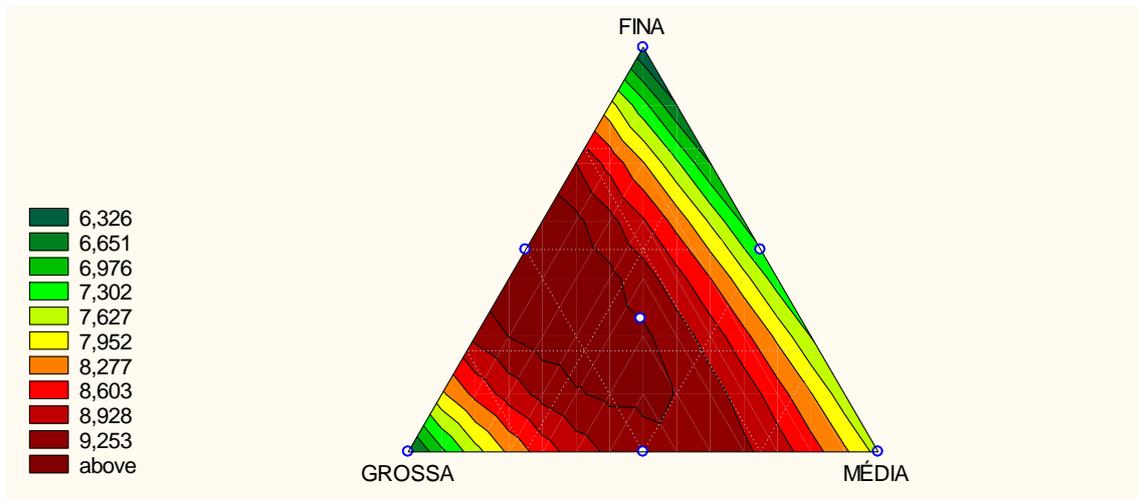


Figura 6.36. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Quadrático para Resistência Mecânica

6.5.4.3. Modelo Cúbico Especial

$$\hat{y} = 6,10x_1 + 7,40x_2 + 5,89x_3 + 11,17x_1x_2 + 3,06x_2x_3 + 16,12x_1x_3 - 40,61x_1x_2x_3 \quad (6.17)$$

Intervalos de confiança

$n = 21$ ensaios

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

erro padrão: $b_1 = 0,60$; $b_2 = 1,45$; $b_3 = 0,76$; $b_{12} = 1,19$; $b_{23} = 0,16$; $b_{13} = 1,02$;

$b_{123} = 0,29$.

Tabela 6.46. Intervalos de confiança dos parâmetros do Modelo Cúbico especial.

Parâmetros	Intervalos de confiança		
b_1	6,10	4,81	7,39
b_2	7,40	4,29	10,51
b_3	5,89	4,26	7,52
b_{12}	11,17	8,62	13,72
b_{23}	3,06	2,72	3,40
b_{13}	16,12	13,93	18,31
b_{123}	-40,61	-39,98	-41,23

Análise do Modelo Cúbico especial

Tabela 6.47. Valores previstos pelo Modelo Cúbico especial e valores médios de observações feitas para resistência mecânica

Misturas	\hat{y}	\bar{y}
x ₁	6,10	6,10
x ₂	7,40	7,40
x ₃	5,89	5,90
x ₁₂	9,54	9,54
x ₂₃	7,41	7,42
x ₁₃	10,03	10,03
x ₁₂₃	8,33	8,35

Tabela 6.48. ANOVA do Modelo Quadrático, para Resistência Mecânica

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	45,40772	6	7,567954
Resíduos	11,32300	14	0,808786
Falta de Ajuste	0,00000	0	0,000000
Erro Puro	11,32300	14	0,808786
Total	56,73072	20	2,836536

Varição explicada: $R^2 = 80,04\%$
Máxima de variação explicável: 71,49%

Observa-se na Tabela 6.48 que o coeficiente R^2 do Modelo Cúbico especial é de 80,04% que é comparado à máxima variação explicável de 71,49%. Neste caso, a percentagem de variação explicada pela regressão do modelo é maior que 72,70% do Modelo Quadrático, o que indica um maior ajuste desse modelo.

Critério de Fisher

Adotando-se 95% de probabilidade tem-se que $F_{6,14} = 2,85$. E para $MQ_R/MQ_r = 9,36$.

$$MQ_R/MQ_r > 5. F_{6,14} \rightarrow 9,36 < 14,25$$

O modelo não apresentou regressão significativa.

Falta de ajuste e erro puro

Para o nível de confiança de 95% o valor de $F_{14,20} = 2,20$ e $MQ_{fa}/MQ_{ep} = 0,285$.

$$MQ_{fa}/MQ_{ep} < F_{14,20} \rightarrow 0,285 < 2,20$$

O Modelo Cúbico especial apresentou ajuste significativo igual aos demais modelos.

Superfície de resposta

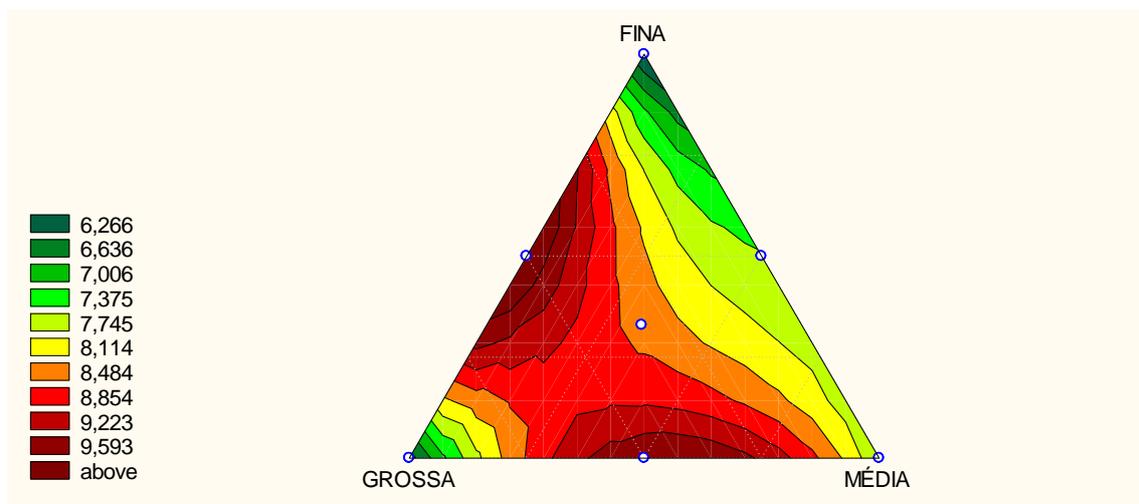


Figura 6.37. Superfície de resposta em curvas de nível do Modelo Cúbico Especial para Resistência Mecânica

6.5.4.4. Comparativo entre os modelos para Resistência Mecânica-Geopolímero

A Tabela 6.49 mostra os valores médios de todos os pontos experimentais (\bar{y}) usados, bem como as estimativas (\hat{y}) dos modelos

matemáticos. Pode-se concluir que, para resistência mecânica do geopolímero, o Modelo Cúbico Especial se ajusta melhor aos resultados experimentais.

Tabela 6.49. Comparação entre os valores médios observados (\bar{y}) e os valores previstos pelos modelos (\hat{y}).

Misturas	\bar{y} Observado	\hat{y} Linear	\hat{y} Quadrático	\hat{y} Cúbico especial
x_1	6,10	8,16	6,20	6,10
x_2	7,40	8,15	7,50	7,40
x_3	5,90	7,14	6,00	5,89
x_{12}	9,54	8,16	9,13	9,54
x_{23}	7,42	7,65	7,01	7,41
x_{13}	10,03	7,65	9,61	10,03
x_{123}	8,35	7,82	9,26	8,33
Soma dos resíduos deixados pelos modelos	$\sum e$	8,57	2,45	0,04
Média dos resíduos	\bar{E}	1,22	0,35	0,005

7. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos nesta pesquisa conclui-se que:

- As rochas artificiais apresentaram melhores resultados para as rochas fabricadas com resina, com resistência mecânica superior indicada pela norma. As rochas fabricadas com geopolímero não foi viável, pois apresentou uma resistência muito baixa.

- Tanto para as rochas feitas com resina e geopolímero à formulação na granulometria de 180 mesh apresentou melhor resultado. Com a menor granulometria menor a quantidade de espaços vazios no material. Essa composição apresentou maior densidade que as demais, obtendo menor quantidade de poros e maior resistência.

- O resíduo do mármore apresenta composição tipicamente de um mármore dolomítico-calcítico. E seus minerais presentes são: Calcita (CaCO_3) e Dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$).

- A absorção de água encontrada para as rochas artificiais apresentou um valor médio de $2,00 \pm 0,19\%$ para a resina e $2,15 \pm 0,26\%$ para o geopolímero. Os valores informados pelos fabricantes de rocha artificial encontram-se na faixa de 0,09 a 0,40%, ou seja, apresentaram uma alta absorção de água que está relacionada à porosidade aberta formada durante o processo de fabricação.

- A provável causa das baixas propriedades mecânicas nas rochas fabricadas com o geopolímero reside na porosidade elevada, resultado do processo produtivo. Para melhorar tal aspecto, deve-se buscar a tecnologia de compressão a vácuo para evitar o aprisionamento de gases durante a produção do compósito.

- Quanto à microestrutura, observou-se que os materiais apresentaram problemas de homogeneização. A falta de compactação promoveu um menor

adensamento das partículas, fazendo com que os materiais apresentassem vazios interfaciais na resina e no geopolímero e trincas no geopolímero.

- A metodologia SIMPLEX de superfície de resposta, utilizada na previsão do melhor empacotamento em misturas ternárias de partículas, mostrou-se eficiente para alguns modelos, permitindo a determinação de composições granulométricas com empacotamentos mais elevados para as partículas de mármore utilizadas.

- Os resultados obtidos no planejamento de misturas mostram que para as três regiões experimentais propostas, o Modelo Cúbico especial foi o que mais se ajustou aos resultados reais. O modelo quadrático envolve os produtos x_1x_2 , o modelo cúbico $x_1x_2x_3$. Isso significa que há influência cruzada entre os fatores (teor de cada fração granulométrica) e não apenas da presença de uma dada fração na mistura (modelo linear). Ou seja, a presença de dois pares (modelo quadrático) de granulometrias juntas influenciam as propriedades, assim como a presença de três frações juntas (modelo cúbico).

- Pelos coeficientes das frações $x_1x_2x_3$, bem como dos pares x_1x_2 , observa-se que a maior influência é da fração pura. Para o caso da resina e da densidade, a fração grossa x_1 é a que mais influencia, seguida pela fração média x_2 . Os pares x_1x_2 , x_1x_3 , x_2x_3 e o termo $x_1x_2x_3$ influenciam bem menos. Às vezes aumentam, e às vezes diminuem. O par x_1x_2 diminui a densidade (coeficiente negativo), mas o par x_1x_3 aumenta (coeficiente positivo). Observa-se no modelo cúbico, que para aumentar a densidade, devemos ter mais da fração grossa. Se for colocar outra fração, terá que ser a fração fina, não a média. Juntar grosso e médio diminui a densidade nos termos quadrático e cúbico.

Por fim, os resultados indicaram que o uso do resíduo do mármore para a produção de rocha artificial é viável para as rochas fabricadas com resina e uma alternativa ambientalmente correta de dar um destino para esse resíduo gerado na ordem de milhões de toneladas que representa um sério problema ambiental.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilização da técnica vibro compressão a vácuo.
- Avaliar valores econômicos para produção em grande escala;
- Avaliar como o efeito da metodologia de vibro compressão a vácuo pode influenciar a microestrutura e como pode afetar as propriedades físicas e mecânicas
- Avaliar o comportamento da rocha artificial mediante os ataques químicos.
- Otimizar o processo industrial.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. (2008) “ Situação Atual e Perspectivas Brasileiras no Setor de Rochas Ornamentais”, Informe n° 02.

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. Rochas Ornamentais no Século XXI. (2015). Disponível: www.abirochas.com.br

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. (2016) “ Balanço das exportações Brasileiras de rochas ornamentais.

ABNT NBR 10004 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (2004) Resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro.

ABNT NBR 10007 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (2004) Amostragem de resíduos. Rio de Janeiro.

ABNT - NBR 15845. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2010. Rochas para revestimento: método de ensaio. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1984). Solo: análise granulométrica. - NBR 7181, 13p.

AIGUEIRA; RAFAELA B., FILGUEIRA; MARCELO. **Mecanismo e Resistência à Abrasão de Compósitos à Base de Poliéster-SiC para Uso em Coroas de Polimento de Rochas Ornamentais.** Artigos Técnicos Científicos. Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, n° 3, p. 187-192, 2006.

ALICANTE. Aglostone: mármore composto. 2015. Disponível em: <<http://www.alicante.com.br/aglostone-2/>>. Acesso em: 09 dez. 2015.

ALMEIDA, J.R.M.D., MONTEIRO. S.N. Efeito da Variação da Razão Resina / Endurecedor sobre a resistência ao impacto de uma resina epóxi. *Polímero: Ciência e Tecnologia*. 44-49. 1996.

ALMEIDA, S.L.M. CHAVES, A.P. Aproveitamento de rejeitos de pedreiras de Santo Antônio de Pádua-RJ. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. 35p. 2002.

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

Alessandro Godi, Pierpaolo Tassone. US Patent EP1358235A1. Curable compositions comprising an epoxidised unsaturated polyester and mineral fillers, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1972). Water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired whiteware products - ASTM 1972, 2p.

American Society for Testing and Materials, 2003. Standard specification for marble dimension stone (exterior) – C 503. West Conshohocken.

AMICO, S.C. Materiais compósitos poliméricos. Curso aberto na UDESC. Joinville-SC. LAPOL/UFRGS. 2006.

AQUINO. R.C.M.P. (2003). Desenvolvimento de compósitos de fibra de piaçava da espécie *attalea funifera* mart e matriz de resina poliéster. 140 f. Doutorado (Doutorado em Engenharia e Ciência Dos Materiais), - Campos Dos Goytacazes, RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense.

BABISK, M. P. (2015). Incorporação de lama vermelha em cerâmica vermelha. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Campos dos GoytacazesRJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense. 196f.

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

BARBIERI, L.; CORRADI, A.; LANCELLOTTI, A. (2000). Alkaline and alkaline-earth silicate glasses and glass-ceramics from municipal and industrial waste. *Journal of the European Ceramic Society*, Amsterdam, 20: 2477-2483.

BARBOSA, V. F. F. Síntese e caracterização de polissilatos. Tese (Doutorado). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro. 150 p. 1999.

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

BLASS, A., Processamento de Polímeros, 2ª ed., Editora da UFSC, 1988.

BOX, G. E. P., WETZ, J. Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function. University of Wisconsin Technical Report. 9. 1973.

BRETON COMPANY. (2006) Plants for Manufacturing Natural Stone Surfaces by Breton Technology. Disponível em: <<http://www.breton.it/dynamic/en/azienda/filosofia.php?PHPSESSID=7589075f46902f6787a285ee1fd4a116>>. Acesso em mar. 2015.

CALLISTER, W. D. Jr. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 705p. 2008.

CAESARSTONE. **CaesarStone Quartz Surfaces**. Disponível em <<http://www.caesarstoneus.com/catalog/technical-specs.cfm>>. Acesso em Janeiro 2013.

CAVALCANTI, W.S Compósitos poliéster / tecidos tramados vegetal – vidro: Caracterização mecânica e simulação da sorção de água. Tese de doutorado (Doutorado em Engenharia de Processos) – Campina Grande, Universidade Federal de Campina Grande-Paraíba, 2006.

CHIODI FILHO, C. (2011). ***Síntese das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais e de Revestimento em 2010***. São Paulo: ABIROCHAS. 38p. (Informe 01/2011).

COMPAC MARMOL E QUARTZ. **El Cuarzo Tecnológico**. Disponível em: <http://www.compacmq2.com/web/portugues/producto/mc_prodv.php?link=abe1d2d1>. Acesso em janeiro de 2013

COOK, W.D., MEHRABI, M., EDWARD, G. Ageing and Yielding in Model Epóxy Thermoset. **Polymer**. v.40, pp. 1209-1218. 1999.

Cornell, J. A. (1990). *Experiments With Mixtures: Designs, Models, and The Analysis of Mixtures Data* - 2nd ed.

CRUZ, J., 2003. Patente ES 2187313: Procedimiento para fabricar tablonos de piedra artificial especialmente aplicables a decoracion. Disponível em: http://www.espatentes.com/pdf/2187313_a1.pdf. Acessado em: 13/01/2016.

CUNHA, M.F; FORTI, B.A; SILVA, B.I. Tendências da Normalização de Metacaulim para uso em Concretos. In:Raunião anual do Ibracon 52-Novas Tecnologias do Concreto para o crescimento sustentável. Anais IBRACON, p.46. 2010.

Davidovits, J. (2002) 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs. Keynote Conference on Geopolymer Conference Melbourne, Australia, 2002.

Davidovits, J. (2008) Geopolymer Chemistry and Applications. 3rd Edition. Institut Géopolymère, Saint Quentin, France. Duxson,

DAVIDOVITS, J. Geopolymers Inorganic Polymeric New Materials. *Journal of Thermal Analysis*, v. 37, p. 1633–1656, 1991.

DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements, *Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, V. 1, SRIBM, Kiev, Ukraine , p. 131-149. 1994.

DAVIDOVITS, J. Geopolymeric Reactions in Archaeological Cements and in Modern Blended Cements. Paper presented at the Geopolymer '88, First European Conference on Soft Mineralurgy, Compiègne, France. 1988.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers of the First Generation: SILIFACE-Process. In: *Geopolymer '88 – First European Conference on Soft Mineralurgy*. Compiègne, France. V. 1, p. 49-68. 1988b.

DAVIDOVITS, Joseph. Geopolymer Chemistry and Properties. In: *Geopolymer '88 – First European Conference on Soft Mineralurgy*. Compiègne, França. V. 1, p. 25-48. 1988a.

DONDI, M.; MARSIGLI, M; FABRI, B. (1997a) Recycling of industrial and urban waste in brick production – A Review. ***Tile & Brick International***, v. 13, n°3, 218-225p.

DONDI, M.; MARSIGLI, M; FABRI, B. (1997b) Recycling of industrial and urban waste in brick production – A Review (Part 2). ***Tile & Brick International***, v. 13, n°4,302-308p.

DIEZ; SERGIO GARCIA. ***Metodologia de la Colada Directa Aplicada a La Escultura***. *Revista Iberoamericana de Polímero – Garcia – Colada Directa*. Volumen 7(4), Diciembre de 2006.

DUXSON, P. et al. *Geopolymer Technology: the Current State of the Art*. ***ADVANCES IN GEOPOLYMER SCIENCE & TECHNOLOGY***, Springer Science+Business, 2006.

FLETCHER, R.; MACKENZIE, K.; NICHOLSON, C.; SHIMADA S. (2005). **The composition range of aluminosilicate geopolymers**. Journal of the European ceramic society. V. 25, p. 1471 – 1477.

Gorni, A.A. A evolução dos materiais poliméricos ao longo do tempo; www.gorni.eng.br/hist_pol.html . Acesso em: 18 de janeiro de 2013.

HAGE JÚNIOR, E. Introdução aos materiais compósitos. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 1990.

HULL, D. Na Introduction to Composite Materials. Cambridge Univ. Press. Cambridge, UK, ed 1, 1981.

HULL, D.; CLYNE, T. W. An Introduction to Composite Materials, Cambridge Solid State Science Series, Second Edition, Cambridge, 1996.

KOMMITSAS K., ZAHARAKI D., Geopolymerisation: A Review and Prospects for the Minerals Industry. Minerals Engineering, 20 (2007) 1261–1277.

LAPIQUE, F., REDFORD, K. `` Curing effects on viscosity and mechanical properties of a commercial epoxy resin adhesive``. International Journal of Adhesion & Adhesives, v.22, pp. 337-346. 2002.

LEE, M.Y.; KO, C.H.; CHANG, F.C.; LO, S.L.; LIN, J.D.; SHAN, M.Y.; LEE, J.C. (2008) - Artificial stone slab production using waste glass, stone fragments and vacuum vibratory compaction - Cement & Concrete Composites, 30, pp.583–587.

LIMA, F.T. Caracterização micro e nano estrutural de compósitos geopoliméricos metacauliníticos. 2004. 162f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.

Lima, J.A.T., 2009. Geologia do Espírito Santo. 1 ed. Clube de Autores, 172 p.

LINTZ; ROSA CRISTINA CECHE. **Estudo de Materiais Alternativos para Fabricação de Estruturas de Máquinas-Ferramenta. Campinas - SP.** Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Mecânica, 2003.

MANO, E.B. Polímeros Como Materiais de Engenharia. Editora Edgard Blücher Ltda. 1º Edição. São Paulo – SP. 1991.

MANO, E.B. Polímeros como materiais de engenharia. São Paulo: Editora Edgard Blucher LTDA, 2000.

Martins, J.G.; Pereira, M.E. Rochas artificiais (aglomerados de pedra natural). Série MATERIAIS. 2ª Ed. 2010.

MONTANI, C. Dossiê Brasil 2013. Brasília: Aldus, 2013.

MARTINS, L.B.S. (2016). Produção de rocha artificial utilizando resíduo de etapa de laminação de vidro plano em matriz de resina polimérica. 108 f. Mestrado (Mestrado em Engenharia e Ciência Dos Materiais), - Campos Dos Goytacazes, RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense.

MEDINA, E.A. Pozolanicidade do Metacaulim em Sistemas Binários com Cimento Portland e hidróxido de cálcio. (Dissertação) Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 134p. 2011.

METHA. P.K.; MONTEIRO. P.J.M. Concreto: Estrutura, propriedades e materiais. São Paulo-SP. 1994.

Ministério das minas e energias. (2011) <<http://www.mme.gov.br/mme>>. [acessado em: 10 de Setembro de 2014].

Montgomery, D. C. (1997). Design and analysis of experiments, 4 th edition. New York, Wiley.

MOLINARI, E.J. Reutilização dos resíduos de rochas naturais para o desenvolvimento de compósitos poliméricos com matriz termofixa na

manufatura de pedras industriais. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Florianópolis – SC, Universidade Federal de Santa Catarina–UFSC,132p.2007.

MONTANO, L.; BIANCHINI, N.; RINCÓN, J.M.; ROMERO, M. (2001). Sintering behavior of pressed red wastes from zinc hydrometallurgy. **Ceramics International**, Oxford, 27: 29-37.

RIBEIRO, C. E. G. Desenvolvimento de um mármore artificial alternativo com resíduo da indústria de mármore e poliéster insaturado. 2015. 109 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2015.

NETO, F.L., PARDINI, L.C. Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia, 1 ed. São Paulo. Editora Edgard Blucher. 2006.

PEDRA ARTIFICIAL. Disponível em: < www.pedraartificial.com.br>. Acesso em fevereiro 2016.

Palomo, A., Fernandez-Jimenez, A., Kavalchuk, G., Ordoñez, L.M., Naranjo, M.C. (2007) Opc Fly Ash Cementitious Systems: study of gel binders produced during alkaline hydration, *Journal of Materials Science*, V. 42. p. 2958-2966.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M.w.; BLANCO, M.t.. Alkali-Activated Fly Ashes a Cement for the Future. *Cement and Concrete*, Elsevier A ciencia Ltda, 1323-1329p, 1999.

PANIAS, D.; GIANNOPOULOU, I. P.. Development of Inorganic Polymeric Materials Based on Fired Coal Fly Ash. *Acta Metallurgica Slovaca*, 12 (321 - 327), 2006.

PILATO, L.A., MICHNO, M.J. **Advanced Composite Materials**, New York, Springer - Velag. 1994.

Pinto, A. T. (2006). Introdução ao estudo dos geopolímeros. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Vila Real, p. 92.

PINTO, A. T. Sistemas Ligantes Obtidos por Ativação Alcalina do Metaucalino. Tese (Doutorado) - Universidade do Minho, Escola de Engenharia Portugal, 456 p. 2004.

RATTANASAK U.,CHINDAPRASIR P.T.,Influence of NaOH Solution on the Synthesis of Fly Ash Geopolymer. Minerals Engineering, Vol.22, No. 12, 2009.

RIBEIRO, C. E. G. (2011). Produção de rocha artificial utilizando resíduo da indústria de mármore em matriz poliéster. 91 f. Mestrado (Mestrado em Engenharia e Ciência Dos Materiais), - Campos Dos Goytacazes, RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 91 p.

RÊGO, José Maria. O potencial das rochas carbonáticas do Rio Grande do Norte. Natal, 2005. Disponível em: <http://www.abceram.org.br/asp/13emc/pdf/sedec-rn.pdf> (capturado em 15 jul. 2015).

SABRAH, B.A.; EBIED, E.A. (1987). Utilization of cement-dust a substitute of some Clay content in Clay-sand. **Freiburg**, 1: 5129-5137.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas – 2ª edição revisada e ampliada. Editora Edgard Blücher Ltda. Vol. 1, 340 p.,1989.

SANTOS, E.A. Avaliação mecânica e estrutural de compósitos de matriz de poliéster com adição de cargas minerais e resíduos industriais. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Natal-RN, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, 103p. 2007.

SAKAI; TSUYOSHI. **Artificial Stone Composition and Method of Manufacturing Artificial Stone**. Patent Number 6,127,458. Appl. N° 08/836,105. United States Patent. Oct. 3, 2000.

SILVA, F.S. (2016). Desenvolvimento e caracterização de um mármore artificial produzido a partir do aproveitamento do resíduo de mármore calcítico e resina epóxica. 105 f. Mestrado (Mestrado em Engenharia e Ciência Dos Materiais), - Campos Dos Goytacazes, RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense.

Santa R. A. A. B. (2012) Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sinterizado a partir do resíduo da indústria de papel. 2012. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

SILVA, M.L.S. Ca, Na, K-PSS como revestimento anticorrosivo em aço. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Riberio – UENF. 2011.

SILVA, F. J. Reforço e Fratura em Compósitos de Matriz Álcali-Ativada. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 271 p. 2000.

SILVA, R. A.; VERONEZI, A. M.; MANTOVANI, R. A.; ZOREL, H. E.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Identificação e quantificação de resinas, cargas e pigmentos em tinta látex branca. *Eclética Química* v. 25. n. 1. 2005.

Siqueira, L.V.M. (2008) Laboratório de Materiais de Construção – 1 a Parte – Cimento. Universidade do Estado de Santa Catarina, JoinvilleSC.

SOBRINHO, L.L. Desenvolvimento de tubos compósitos para possíveis aplicações como Rivers. Doutorado. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

THAKUR, R. N.; GHOSH, S. Effect of Mix Composition on Compressive Strength and Microstructure of Fly Ash Based Geopolymer Composites. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. Asian Research Publishing Network (ARPN), VOL. 4, NO. 4, JUNE 2009.

TAWFIK; M. E., ESKANDER; S. B. **Polymer Concrete from Marble Wastes and Recycled Poly(ethylene terphthalate)**. SAGE Publication. Journal of Elastomers and Plastics, Vol. 38, 2006.

Marcello Toncelli. Us Patent 19874698010, Process for the formation of blocks of any material by means of the contemporaneous action of vibration, compression and vacuum intended for cutting into slabs and apparatus adapted to carry out the said process, 1987.

Vas Jaarsveld, J. G. S.; Van Deventer, J. S. J. (1999) Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 38, p. 3932-3941.

VIEIRA, C.M.F.; MONTEIRO, S.N. (2009) Incorporation of solid waste in red ceramics – na updated review. **Revista Matéria**, v.14, n°3, p.881-905. Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo11097>.

WIEBECK, H., HARADA, J. Plásticos de engenharia: tecnologia e aplicações. 1ed. São Paulo: Artliber, 350p. 2005.

Weng, L.; Sagoe-Crentsil, K.; Brown, T.; Song, S. (2005) Effects of aluminates on the formation of geopolymers. Materials Science and Engineering. V. 17, p. 163-168.

YAMINI, S. YOUNG, R.J. "Stability of crack propagation in epoxy resins". Polymer. Vol 18, n. 10, pp. 1075-1080, 1977.

Tabela A1: Pontos da distribuição F, 5%.

v_1/v_2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.4	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.691	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.80	3.77	3.74	3.70	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.76	2.73	2.79	2.75	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.42	2.34	2.30	2.25	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.24	2.15	2.19	2.15	2.06
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.03	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.22	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.50	1.43	1.35	1.25
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00

ν	0.4	0.25	0.1	0.05	0.025	0.01	0.005	0.0025	0.001	0.0005
1	0.325	1.000	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	127.32	318.31	636.62
2	0.289	0.816	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	14.089	22.326	31.598
3	0.277	0.765	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	7.453	10.213	12.924
4	0.271	0.741	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	5.598	7.173	8.610
5	0.267	0.727	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	4.473	5.893	6.869
6	0.265	0.718	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	4.317	5.208	5.959
7	0.263	0.711	1.415	1.895	2.365	2.998	3.449	4.029	4.785	5.408
8	0.262	0.706	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	3.833	4.501	5.041
9	0.261	0.703	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	3.690	4.297	4.781
10	0.260	0.700	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	3.581	4.144	4.587
11	0.260	0.697	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	3.497	4.025	4.437
12	0.259	0.695	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.428	3.930	4.318
13	0.259	0.694	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.372	3.852	4.212
14	0.258	0.692	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.326	3.737	4.140
15	0.258	0.691	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.286	3.733	4.073
16	0.258	0.690	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.252	3.685	4.015
17	0.257	0.689	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.222	3.646	3.965
18	0.257	0.688	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.197	3.610	3.922
19	0.257	0.688	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.174	3.597	3.883
20	0.257	0.687	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.153	3.572	3.850
21	0.257	0.686	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.135	3.527	3.819
22	0.256	0.686	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.119	3.505	3.792
23	0.256	0.685	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.104	3.485	3.767
24	0.256	0.685	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.091	3.487	3.745
25	0.256	0.684	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.078	3.450	3.725
26	0.256	0.684	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.067	3.435	3.707
27	0.256	0.684	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.057	3.421	3.690
28	0.256	0.683	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.047	3.408	3.674
29	0.256	0.683	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.038	3.396	3.659
30	0.256	0.683	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.030	3.385	3.646
40	0.255	0.681	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	2.971	3.307	3.551
60	0.254	0.679	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	2.915	3.232	3.460
120	0.254	0.677	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	2.860	3.160	3.373
∞	0.253	0.674	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	2.807	3.090	3.291