



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**ESCOLA POLITÉCNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

**GESSIVALDO OLIVEIRA CARNEIRO**

**CIMENTOS ÁLCALI-ATIVADOS PREPARADOS COM RESÍDUOS DE  
CIMENTO-AMIANTO INERTIZADOS**

Salvador  
2021



**GESSIVALDO OLIVEIRA CARNEIRO**

**CIMENTOS ÁLCALI-ATIVADOS PREPARADOS COM RESÍDUOS DE  
CIMENTO-AMIANTO INERTIZADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Cleber Marcos Ribeiro Dias

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Strozi Cilla

Agência Financiadora: CNPQ

Salvador

2021

Oliveira Carneiro, Gessivaldo  
CIMENTOS ÁLCALI-ATIVADOS PREPARADOS COM RESÍDUOS  
DE CIMENTO-AMIANTO INERTIZADOS / Gessivaldo Oliveira  
Carneiro. -- Salvador, 2021.  
153 f. : il

Orientador: Cleber Marcos Ribeiro Dias.  
Coorientador: Marcelo Strozi Cilla.  
Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Civil) -- Universidade Federal da Bahia,  
Escola Politécnica, 2021.

1. Resíduo de cimento-amianto. 2. Cimento álcali-  
ativado. 3. Fibras de amianto. 4. Tratamento térmico.  
5. Projeto estatístico de mistura. I. Marcos Ribeiro  
Dias, Cleber. II. Strozi Cilla, Marcelo . III. Título.

**GESSIVALDO OLIVEIRA CARNEIRO**

**CIMENTOS ÁLCALI-ATIVADOS PREPARADOS COM RESÍDUOS DE CIMENTO-AMIANTO INERTIZADOS**

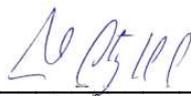
Dissertação de mestrado apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia.

**BANCA EXAMINADORA:**



---

Prof. Dr. Cleber Marcos Ribeiro Dias - Orientador  
Doutor em Engenharia de Construção Civil e Urbana pela USP  
PPEC – UFBA



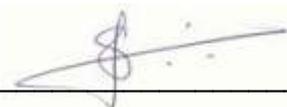
---

Prof. Dr. Marcelo Strozi Cilla - Coorientador  
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar  
PPEC - UFBA



---

Prof. Dra. Leila Aparecida de Castro Motta  
Doutora em Engenharia de Construção Civil e Urbana pela USP  
PPGEC - UFU



---

Prof. Dr. Sergio Francisco dos Santos  
Doutor em Ciência e Engenharia dos Materiais pela UFSCar  
Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica – UNESP



---

Prof. Dr. Francisco Gabriel Santos Silva  
Doutor em Energia e Ambiente pela UFBA  
PPEC – UFBA



*Dedico esta dissertação aos meus pais JUCIVALDO e IRENE pelas várias vezes que abdicaram de seus sonhos em favor dos meus, suportando minha ausência, por serem presentes na minha vida. Sem o amor, carinho, incentivo e o cuidado incondicional dos meus amores, não seria possível essa conquista!*

*Muito obrigado por tudo, amo muito vocês.*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, meu Criador, por ser presente na minha vida, pelos momentos boas e ruins na minha trajetória, dando-me a sabedoria necessária para vencer os desafios. Obrigado meu Deus pelos ensinamentos e por ter me permitido concluir mais uma etapa, com saúde, integridade e gratidão, amo muito o Senhor.

À minha família, registro aqui um agradecimento extraordinário aos meus pais Jucivaldo e Irene, aos meus irmãos Ismael e Samuel, as minhas cunhadas Edicleia e Brenda, ao meu sobrinho Samuel Júnior e a minha namorada Beatriz por todo amor, conselhos, ensinamento e por não desistirem de mim, incentivando a seguir em busca dos meus objetivos, amo vocês.

Gostaria de agradecer ao Professor Dr. Cleber Dias pela orientação e por ter sugerido um tema de estudo desafiador, pelas conversas e ensinamentos, por ter sido paciente comigo e me ajudado a superar minha dificuldade. Não poderia esquecer de registrar minha admiração pelo profissional e ser humano.

Agradeço ao Professor Dr. Marcelo Cilla pela coorientação, por ter depositado sua confiança e oportunidade na minha pessoa. Reconheço que seus ensinamentos e suportes foram essenciais durante todo o mestrado.

Agradeço também ao professor Dr. Daniel Ribeiro pela estrutura disponibilizada (LEDMa) e pelo apoio e oportunidade a mim confiada.

Gostaria de agradecer ao meu amigo Tiago Assunção que o mestrado me presenteou, pela companhia, amizade, risadas, conselhos, os momentos de discórdia e respeito mútuo. Enfrentamos muitos desafios e dificuldades, mas conseguimos vencer, muito obrigado meu irmão.

Sou muito grato a Silas e Marianna Luna, pelos conselhos e orientações para o processo seletivo do PPEC, por ter acreditado no meu sonho, pela amizade e companheirismo.

Agradeço ao meu amigo Henrique pelo apoio, atenção e respeito cultivado ao longo do mestrado, sei falar nos ensinamentos, conselhos, risadas, parcerias, enfim, tenho certeza que ganhei um amigo para a vida.

Ao LEDMa e aos colegas Ruan, Tatiana, Fernanda, Igor Brumano, Igor Parente, Igor Moraes, João Paulo, Mariana, Ana Lúcia, Gabriela, Catherine, Ellen, Edigard, Gabriel pelo apoio, companheirismo, a troca de experiências e conhecimentos e momentos de descontração. E em especial aos amigos José, Nilson, Bruna e Thais pela amizade, pelos ensinamentos e orientação nas diversas etapas da dissertação. Tenho certeza que o conhecimento adquirido no convívio com vocês, dificilmente seria contemplado por uma disciplina.

Ao bolsista de iniciação científica João Paim pelo companheirismo e por ter se tornado um amigo. Espero também ter contribuído no seu desenvolvimento profissional.

Ao professor George Simonelli por suas importantes colaborações e sugestões ao trabalho, pela sua atenção e disponibilidade para conversar, muito obrigado.

Agradeço ao CNPQ pelo financiamento durante o mestrado.

Registro aqui meus agradecimentos ao técnico Paulo por todo apoio, pelas várias conversas e ensinamentos e ao CETA pela disponibilização dos equipamentos e espaço para realização dos experimentos.

Sou muito grato ao técnico Clementino, pela amizade, conselhos e orientações, por ter acreditado no meu sonho. A oportunidade que o senhor me confiou, sem dúvidas, foi um divisor de águas para a minha vida acadêmica, obrigado chefe.

Agradeço também a técnica Carina e ao IFBA por toda assistência e disponibilidade em realizar ensaios fundamentais para essa pesquisa.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma nesta dissertação, muito obrigado.

## FORMAÇÃO DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia Civil, formado pela Faculdade de Ciências e Tecnologias –  
Área 1 (2018)

“...pois a sabedoria é muito mais proveitosa que a prata e o lucro que ela  
proporciona é maior que o acúmulo de ouro fino.”

Provérbios 3:14. Bíblia Sagrada, King James, atualizada (2012)



## RESUMO

A reciclagem de matérias primas secundárias, como os resíduos de cimento-amianto (RCA) tornou-se uma prioridade em virtude do seu potencial carcinogénico. Dessa forma, a busca por tecnologias que viabilizem a reutilização dos RCA é vista como uma forma de minimizar os impactos ambientais e os riscos de doenças. Nesse sentido, foram desenvolvidos métodos que permitissem a inertização dos RCA, com destaque para os tratamentos térmicos, que são os mais empregados. Entretanto, observa-se a ausência de estudos direcionados a otimização deste procedimento, já que se trata de uma tarefa dispendiosa. Assim, este trabalho propõe definir os parâmetros ótimos de tratamento térmico do RCA para, simultaneamente, inertizar a crisotila e de forma embrionária, avaliar a aplicação do RCA tratado como precursor à produção de cimento álcali-ativado (CAA) de uma parte. Para o tratamento térmico do RCA, a otimização foi realizada aplicando-se um projeto fatorial  $2^k$  com ponto central tendo como fatores a temperatura (600 °C e 800 °C), o tempo de calcinação (1 e 3 h) e a massa de RCA (1 e 5 kg), considerando níveis mínimos e máximos. Onze experimentos serviram para a elaboração de modelos que relacionam as respostas: teor de calcita (% *calcita*), teor de crisotila (% *crisotila*), teor de belita (%  $C_2S$ ) obtidas por meio de análise termogravimétrica (TG) e difratometria de raios X (DRX). A otimização simultânea foi utilizada para identificar os níveis ótimos dos fatores para que ocorra a completa desidroxilação da crisotila, se minimize o gasto energético e a emissão de  $CO_2$ , e se maximize o teor de belita ( $C_2S$ ) no RCA tratado. Em seguida, empregou-se os RCA tratados ( $RCA_T$ ) como precursor à produção de CAA de uma parte. As misturas foram preparadas utilizando-se  $RCA_T$ , metassilicato de sódio sólido (MSS) ( $SiO_2/Na_2O$  igual a 0,98) e água. Onze formulações estabelecidas empregando-se o *I-Optimal design*, serviram como formulações de base para o delineamento estatístico de mistura. As formulações estabelecidas no planejamento estatístico foram caracterizadas quanto às propriedades físico-mecânicas, análises térmica e mineralógica. Os resultados de tratamento térmico mostram a completa desidroxilação da crisotila, com o aumento do teor de belita ( $C_2S$ ) e emissão de  $CO_2$ , para temperaturas iguais ou superiores a 700 °C. Observou-se que, as condições ótimas à realização do tratamento foram 5 kg de RCA, 800 °C, durante 1 h. Utilizando estes parâmetros, a crisotila foi completamente eliminada, e o resíduo tratado apresentou 40,42% de belita, o que confere ao material a capacidade aglomerante, com emissão de  $CO_2$  estimada em 175,6 g $CO_2$ /kg de resíduo tratado. Na dosagem da pastas álcali-ativadas, as formulações com concentração de MSS em torno de 5% e molaridades próximas a 1M, apresentaram as melhores propriedades mecânicas. O acréscimo de MSS teve forte influência na taxa calor acumulado, o que pode estar associado à velocidade de dissolução das ligações Si - O e Al - O. As formulações ativadas apresentaram comportamento mecânico superior em relação as misturas sem ativador. Ademais, as pastas sem ativador tiveram uma menor retração por secagem e retração química. Foi possível constatar que os  $RCA_T$  podem ser aplicado para a produção de CAA e o delineamento estatístico de mistura é um método eficiente na previsão das propriedades avaliadas.

Palavras-chave: Resíduo de cimento-amianto, cimento álcali-ativado, fibras de amianto, tratamento térmico, projeto estatístico de mistura.



## ABSTRACT

The recycling of secondary raw materials, such as asbestos-cement waste (ACW) has become a priority due to its carcinogenic potential. Thus, the search for technologies that make the reuse of ACWs feasible is seen as a way to minimize environmental impacts and disease risks. In this sense, methods were developed to allow the ACW inertization, with emphasis on heat treatments, which are the most used. However, there is a lack of studies aimed at optimizing this procedure, since it is an expensive task. Thus, this work proposes to define the optimal parameters of ACW heat treatment to simultaneously inertize chrysotile and embryonically, to evaluate the application of ACW treated as a precursor to the production of alkali-activated cement (CAA) of a part. For the thermal treatment of the ACW, the optimization was performed by applying a  $2^k$  factorial design with a central point having as factors the temperature (600 °C and 800 °C), the calcination time (1 and 3 h) and the mass of ACW (1 and 5 kg), considering minimum and maximum levels. Eleven experiments were used to elaborate models that relate the answers: calcite content (% calcite), chrysotile content (% chrysotile), belite content (%  $C_2S$ ) obtained through thermogravimetric analysis (TG) and X-ray diffraction. (XRD). Simultaneous optimization was used to identify the optimal levels of the factors for complete chrysotile dehydroxylation, to minimize energy expenditure and  $CO_2$  emissions, and to maximize the content of belite ( $C_2S$ ) in the treated ACW. Then, the treated ACW ( $ACW_T$ ) was used as a precursor to the production of CAA of a part. The mixtures were prepared using  $ACW_T$ , solid sodium metasilicate (MSS) ( $SiO_2 / Na_2O$  equal to 0.98) and water. Eleven formulations established using the I-Optimal design, served as basic formulations for the statistical design of the mixture. The formulations established in the statistical planning were characterized in terms of physical-mechanical properties, thermal and mineralogical analysis. The results of heat treatment show the complete dehydroxylation of chrysotile, with an increase in the content of belite ( $C_2S$ ) and  $CO_2$  emission, for temperatures equal to or higher than 700 °C. It was observed that the optimal conditions for the treatment were 5 kg of ACW, 800 °C, for 1 h. Using these parameters, the chrysotile was completely eliminated, and the treated waste showed 40.42% of belite, which gives the material the agglomerating capacity, with an estimated  $CO_2$  emission of 175.6 g $CO_2$ /kg of treated waste. In the dosage of alkali-activated pastes, formulations with an MSS concentration of around 5% and molarities close to 1M, showed the best mechanical properties. The addition of MSS had a strong influence on the accumulated heat rate, which may be associated with the speed of dissolution of the Si - O and Al - O bonds. The activated formulations showed superior mechanical behavior in relation to the mixtures without activator. Furthermore, pastes without activator have less shrinkage due to drying and chemical shrinkage. It was found that the  $ACW_T$  can be applied to the production of CAA and the statistical design of the mixture is an efficient method in the prediction of the evaluated properties.

**Keywords:** Asbestos-cement waste, alkali-activated cement, asbestos fibers, heat treatment, statistical mixing design.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Fibras de amianto crisotila <i>in natura</i> . .....	7
Figura 2 - Representação esquemática da estrutura tubular da crisotila, em camadas octaédricas de Mg na superfície da seção transversal sobrepondo a camada de Si tetraédrica. ....	8
Figura 3 – Principais etapas químicas do processo de decomposição térmica da crisotila e cristalização da forsterita e enstatita. ....	12
Figura 4 – Exemplos de aplicação cimentos álcali-ativados e geopoliméricos (a) edifício residencial em Lipersk (b) aeroporto Brisbane West Wellcamp na Austrália, respectivamente. ....	15
Figura 5 – Diagrama ternário das fases hidratadas ou resultantes da ativação alcalina em relação aos teores de CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e SiO <sub>2</sub> . ....	16
Figura 6 – Produtos das reações localizados no sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> representação da morfologia do gel C-A-S-H (a) e do gel (N, C)-A-S-H (b). ....	17
Figura 7 – Modelo teórico do mecanismo de reação de uma escória de alto forno álcali-ativada. ....	22
Figura 8 – Esquema demonstrando o modelo estrutural para gel C-S-H contendo alumínio em rede linear. ....	24
Figura 9 – Modelo estrutural para gel C-S-H contendo alumínio em rede linear com eventual cruzamento, constituindo planos. ....	25
Figura 10 - Procedimento geral de preparação de álcali-ativado de duas partes. ....	27
Figura 11 – Procedimento geral de preparação de álcali-ativado de uma parte. ....	28
Figura 12 – Representação geométrica dos tratamentos do planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> em um cubo. ....	31

Figura 13 - Representação geométrica correspondente aos a) efeitos principais, b) interação entre dois fatores e c) interação entre três fatores. ....	32
Figura 14 – Região triangular (Simplex) que abrange todos os pontos cujas somas das frações dos ingredientes ( $X_i$ ) são iguais a 1.....	35
Figura 15 - Sistema hipotético de coordenadas simplex para geração de modelos: a) lineares; b) quadráticos; c) cúbicos simples; d) cúbicos completos. ....	36
Figura 16 - Exemplos de funções desejabilidade para: (a) maximização de uma variável, (b) minimização de uma variável, (c) tendo um valor da variável como alvo e (d) valores para a variável dentro de uma faixa pré-estabelecida.....	42
Figura 17 – Fluxograma do programa experimental.....	45
Figura 18 – Programa experimental fatorial $2^k$ referente ao tratamento térmico RCA. ....	48
Figura 19 – Fluxograma do programa experimental à dosagem dos CAA de uma parte. ....	51
Figura 20 – Região experimental no diagrama que atende às restrições nas proporções de cada material.....	53
Figura 21 – Aparato para realização do ensaio de variação dimensional: leitura do corpo de prova (a); calibração com barra padrão (b). ....	57
Figura 22 – Representação esquemática do aparato para realização do ensaio de retração química.....	58
Figura 23 – Difratoograma de raios X do $RCA_{nat}$ com a identificação e quantificação das fases cristalinas.....	64
Figura 24 – Análise de microscopia eletrônica de varredura: (a) micrografia de uma seção fraturada da telha de cimento-amianto, mostrando as fibras de amianto, (b) análise química obtida por EDS (%). ....	66

Figura 25 – Análise termogravimétrica (TG e DTG) do RCA <sub>nat</sub> . .....	67
Figura 26 - Difrátogramas de raios X das amostras dos RCA <sub>T</sub> . .....	69
Figura 27 - Superfície de resposta para a crisotila. Observa-se na superfície de resposta a indicação do sentido de crescimento para M igual a 3 kg. ....	77
Figura 28 - Superfície de resposta para a calcita. Observa-se na superfície de resposta a indicação do sentido de crescimento para t igual a 2 h. ....	77
Figura 29 - Superfície de resposta para os polimorfos da belita: a) $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$ ; b) $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ; c) $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ . Observa-se nas superfícies de respostas a indicação do sentido de crescimento para M igual a 3 kg (b e c) e t igual a 2 h (a). ....	78
Figura 30 - Desejabilidade global para o a) temperatura, b) tempo, c) massa, d) calcita, (e) $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , (f) $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$ , (g) CaO, (h) teor de amorfo, (i) CO <sub>2</sub> , (j) Con <sub>ener</sub> . e (k) crisotila. ....	79
Figura 31 – Difrátograma de raios X do RCA <sub>T</sub> , com a identificação e quantificação das fases cristalinas. ....	82
Figura 32 - Fluxo de calor das pastas álcali-ativadas de uma parte, e pasta RCA <sub>T</sub> mais água, apresentando dois picos distintos: a) pico acentuado das reações iniciais e; b) pico característico da precipitação dos produtos de reação nas pastas álcali-ativadas. ....	85
Figura 33 - Curvas de calor acumulado das pastas álcali-ativadas de uma parte durante 72 h de reação. ....	86
Figura 34 - Difrátograma das pastas álcali-ativadas de uma parte (F: 1, 3, 4, 5, 7, 11, 16 e 17), e as pastas sem ativador (F: 6, 13 e 15) aos 91 dias. ....	87
Figura 35 - Retração por secagem das pastas álcali-ativadas de uma parte curadas a 25 °C. ....	89

Figura 36 – Retração química das pastas álcali-ativadas de uma parte durante os primeiros sete dias de hidratação.....	91
Figura 37 – Correlação linear entre a retração química e a retração por secagem....	91
Figura 38 - Caracterização mecânica das pastas ativadas com metassilicato de sódio, curadas em câmara úmida: (a) resistência à compressão axial.....	92
Figura 39 – Resistência à compressão das misturas versus densidade das pastas.	93
Figura 40 - Diagramas ternários para a $R_C$ das misturas. Observar nos diagramas a indicação dos sentidos de crescimento das frações dos ingredientes. ....	95
Figura 41 - Diagramas ternários para a $T_C$ das misturas. Observar nos diagramas a indicação dos sentidos de crescimento das frações dos ingredientes. ....	96
Figura 42 - Desejabilidade para a) fração mássica $X_{RCAT}$ , b) $X_{MSS}$ , c) $X_{H_2O}$ , e das respostas d) $R_C$ e e) $T_C$ . ....	97

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Desenvolvimento histórico do cimento álcali-ativado. ....	18
Tabela 2 – Produtos precipitados após hidratação e/ou reação de cimento Portland e cimentos álcali-ativados. ....	23
Tabela 3 – Matriz de planejamento do experimento fatorial $2^3$ .....	31
Tabela 4 – Representação dos experimentos randomizados do projeto fatorial $2^3$ ...50	
Tabela 5 – Ingredientes e limites adotados no projeto de mistura em fração mássica. ....	52
Tabela 6 – Formulações do projeto de mistura com as principais razões molares e demais parâmetros de dosagem. ....	54
Tabela 7 – Composição química do $RCA_{nat}$ na forma de óxidos (% em massa).....	63
Tabela 8 – Análise quantitativa das fases cristalinas e do teor de material amorfo presente no $RCA_{nat}$ , obtidas pelo método de Rietveld. ....	65
Tabela 9 – Matriz experimental do projeto fatorial completo $2^3$ com as respectivas respostas.....	72
Tabela 10 - Correlações lineares ( $r$ ) entre os fatores e as variáveis experimentais. .73	
Tabela 11 - Efeitos dos fatores nas respostas: teores de calcita, crisotila, dos $RCA_T$ . ....	74
Tabela 12 – Valores previstos e medidos das variáveis respostas no estudo do tratamento térmico RCA calcinado a 800 °C, 1 h e 5 kg. ....	80
Tabela 13 – Composição química do $RCA_T$ na forma de óxidos (% em massa).....	81
Tabela 14 - Formulações do projeto de mistura e propriedades das misturas no estado endurecido.....	83
Tabela 15 - Valores previstos e medidos das propriedades em estudo às pastas álcali-ativadas de uma parte.....	98



**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AA	Álcali-ativado
BET	Brunauer, Emmet e Teller
CAA	Cimento álcali-ativado
CSA	Clínquer de sulfoaluminato de cálcio
DRX	Difratometria de raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTG	Termogravimetria derivada
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
IARC	International cancer research agency
LAA	Ligante álcali-ativado
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MRFA	Materiais reforçados com fibras de amianto
RCA	Resíduo de cimento-amianto
RCA <sub>T</sub>	Resíduo de cimento-amianto tratado
R <sub>c</sub>	Resistência à compressão axial
R <sub>q</sub>	Retração química
R <sub>s</sub>	Retração por secagem
SS	Solução de silicato de sódio
TG	Termogravimetria
T <sub>c</sub>	Taxa de calor acumulado



## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	<b>xiii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xv</b>
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b> .....	<b>xvii</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>xxi</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	<b>xxiii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 OBJETIVOS.....	3
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>5</b>
2.1 RESÍDUOS DE CIMENTO-AMIANTO (RCA) .....	5
2.1.1 <b>Características das fibras de amianto</b> .....	7
2.1.2 <b>Aplicações das fibras de amianto em compósitos</b> .....	8
2.2 TRATAMENTO DOS RESÍDUOS DE CIMENTO-AMIANTO .....	9
2.2.1 <b>Reutilização do RCA na produção de ligantes</b> .....	12
2.3 LIGANTES ÁLCALI-ATIVADOS.....	14
2.3.1 <b>Conceito de ligante álcali-ativado</b> .....	14
2.3.2 <b>Matérias-primas</b> .....	19
2.3.2.1 <i>Precursores</i> .....	19
2.3.2.2 <i>Ativadores</i> .....	20
2.3.3 <b>Mecanismo de reação nos cimentos álcali-ativados</b> .....	21
2.3.4 <b>Principais relações molares</b> .....	25
2.3.5 <b>Dosagem dos ligantes álcali-ativados</b> .....	27
2.4 PROJETO ESTATÍSTICO DE EXPERIMENTOS .....	29
2.4.1 <b>Planejamento fatorial</b> .....	29
2.4.1.1 <i>Planejamento fatorial 2<sup>k</sup></i> .....	30
2.4.1.2 <i>Análises estatísticas do projeto fatorial 2<sup>K</sup></i> .....	33
2.4.2 <b>Planejamento estatístico de mistura</b> .....	34
2.4.2.1 <i>Conceitos e aplicações</i> .....	34

2.4.2.2	<i>Análises estatísticas do planejamento experimental de mistura</i> .....	38
2.4.3	<b>Otimização múltipla</b> .....	40
2.5	CONSIDERAÇÕES .....	42
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>45</b>
3.1	MATERIAIS E REAGENTES .....	45
3.2	PROCEDIMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	46
3.3	PROCEDIMENTO PARA A OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO do RCA .....	48
3.4	METODOLOGIA DE DOSAGEM DOS CIMENTOS ÁLCALI-ATIVADOS .....	51
3.4.1	<b>Caracterização das pastas álcali ativadas</b> .....	55
3.4.1.1	<i>Análise calorimétrica das pastas</i> .....	55
3.4.1.2	<i>Análise mineralógica das pastas</i> .....	56
3.4.1.3	<i>Análise de retração por secagem das pastas</i> .....	56
3.4.1.4	<i>Análise de retração química das pastas álcali-ativadas</i> .....	57
3.4.1.5	<i>Caracterização mecânica das pastas endurecidas</i> .....	59
3.5	ANÁLISE DOS DADOS .....	60
3.5.1	<b>Projeto fatorial 2<sup>k</sup></b> .....	60
3.5.2	<b>Projetos de mistura</b> .....	61
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>63</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO RCA <sub>nat</sub> .....	63
4.2	OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO .....	67
4.2.1	<b>Principais transformações observadas</b> .....	67
4.2.2	<b>Efeitos dos fatores e suas interações</b> .....	73
4.2.3	<b>Modelos de previsão das respostas experimentais</b> .....	75
4.2.4	<b>Otimização múltipla e validação dos modelos</b> .....	78
4.2.5	<b>Caracterização do RCA<sub>T</sub></b> .....	81
4.3	DOSAGEM DE PASTAS ÁLCALI-ATIVADAS DE UMA PARTE.....	82
4.3.1	<b>Análise calorimétrica</b> .....	84

4.3.2	<b>Análise mineralógica</b> .....	86
4.3.3	<b>Análise de retração das pastas</b> .....	88
4.3.4	<b>Avaliação das propriedades mecânicas das pastas</b> .....	92
4.3.5	<b>Modelos de previsão das propriedades</b> .....	94
4.3.6	<b>Otimização múltipla e validação dos modelos</b> .....	96
5	<b>CONCLUSÕES</b> .....	99
6	<b>SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS</b> .....	101
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	102
	<b>APÊNDICE A</b> .....	121
	<b>APÊNDICE B</b> .....	12525
	<b>APÊNDICE C</b> .....	127
	<b>APÊNDICE D</b> .....	1299



## 1 INTRODUÇÃO

No advento dos materiais reforçados com fibras de amianto, os silicatos fibrosos foram amplamente utilizados mediante à versatilidade de suas propriedades mecânicas, baixo custo e baixa condutividade térmica, bem como seu desempenho satisfatório frente as principais ações (agentes químicos, físicos e biológicos) (BLOISE, CATALANO e GUALTIERI, 2018; BIANCHI e BIANCHI, 2015), conferindo maior durabilidade aos materiais (HARRIS e KAHWA, 2003; JO, JANG e JO, 2017).

Nesse sentido, foram produzidos mais de 3000 produtos diferentes, com destaque à produção de artefatos na indústria da construção civil, como por exemplo as telhas de fibrocimento, tubos e reservatórios (BIANCHI e BIANCHI, 2015). Para tanto, a forma polimórfica do silicato fibroso natural mais utilizada foi as fibras de amianto crisotila, pela abundância na natureza e sua forma flexível, sedosa e fina (VALENTIM, 2006), o que resultou na extração de mais de 210 milhões de toneladas em todo mundo entre os anos de 1900 e 2015 (SPASIANO e PIROZZI, 2017). De acordo com Flanagan (2019) e Virta (2006), no Brasil, país que teve o uso e exploração do amianto vetado em 2017, estima-se que foram industrializadas cerca de 8,8 milhões de toneladas de fibras de amianto entre 1940 e 2018, produzindo mais de 100 milhões de toneladas de manufaturados.

No entanto, a descoberta de seu potencial carcinogênico (STAYNER; WELCH; LEMEN, 2013), resultou na proibição da exploração em mais de 75 países (ABREA, 2019). Atualmente, a extração de amianto se concentra na China, Rússia, Cazaquistão e Zimbábue, com mais de um milhão de toneladas em 2019 (FLANAGAN, 2019). Estima-se que cerca de 100 mil pessoas morrem todos os anos, vítimas das fibras de amianto (IWASZKO *et al.*, 2018), sendo que, no Brasil, estima-se a morte de 3700 no período de 1980 a 2010 (ABREA, 2019).

Ademais, grande parte dos resíduos de cimento-amianto (RCA) são dispostos em aterros sanitários especiais, o que não possibilita a degradação das fibras. Diversas pesquisas têm sido realizadas no intuito de desenvolver métodos que permitam eliminar a crisotila e reutilizar o RCA, a partir de tratamentos físicos, químicos, biológicos e térmicos (GUALTIERI *et al.*, 2008; LIGABUE *et al.*, 2020; OBMIŃSKI e JANECEK, 2020; SPASIANO *et al.*, 2019; VIANI e GUALTIERI, 2013; WITEK e KUSIOROWSKI, 2017). Desse modo, seu processamento resultaria na

conversão de resíduos perigosos em materiais com valor agregado (BERNAL *et al.*, 2016).

Inicialmente, o RCA foi utilizado em estudo desenvolvido por Gleichmar *et al.* (1997), empregando-o para produção de cimento. Gualtieri *et al.* (2008) e Ligabue *et al.* (2020) aplicaram este resíduo tratado termicamente na fabricação de grés porcelanato. Gualtieri *et al.* (2011) utilizaram como matéria-prima suplementar para a produção de tijolos cerâmicos. O RCA também foi utilizado como fonte alternativa  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$  na preparação de clínquer de sulfoaluminato de cálcio (VIANI e GUALTIERI, 2013). Gualtieri *et al.* (2012) aplicaram o resíduo de cimento-amianto tratado termicamente ( $\text{RCA}_T$ ) como matéria-prima secundária na produção de geopolímero.

Mohajerani *et al.* (2019) relatam que o geopolímero e o ligante álcali-ativado apresentam um menor impacto ambiental em relação ao cimento Portland, visto que estes podem reduzir a emissão de  $\text{CO}_2$  em até 80%, apresentando desempenho mecânico equivalente.

Lecomte *et al.* (2006) descrevem que os ligantes álcali-ativados representam os sistemas ricos em  $\text{CaO}$ , enquanto os geopolímeros configuram os sistemas com baixo teor de cálcio, com a predominância de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Em geral, os ligantes álcali-ativados e geopolímeros são produzidos a partir da reação entre um precursor e um ativador alcalino, sendo usualmente denominados de uma ou de duas partes (PROVIS e DEVENTER, 2009; DUXSON *et al.*, 2007; PROVIS e BERNAL, 2014; LUUKKONEN *et al.*, 2018).

Os principais precursores utilizados para produzir estes ligantes álcali-ativados incluem o metacaulim, escórias de alto forno, escória de aciaria, cinzas volantes (PROVIS e BERNAL, 2014), além dos resíduos agroindustriais, que eventualmente, apresentam uma composição química e mineralógica adequada. No entanto, ainda são incipientes as pesquisas utilizando os resíduos de cimento-amianto tratados ( $\text{RCA}_T$ ) como precursores para a produção de cimento álcali-ativado (CAA).

Esta dissertação parte de uma solução inovadora frente aos problemas gerados pelos resíduos de cimento-amianto, à medida que este resíduo tratado se apresenta como alternativa à produção de pastas álcali-ativado de uma parte. Considerando as condições ótimas de tratamento térmico e aplicação dos RCA, tais iniciativas podem

promover a remoção do meio ambiente deste resíduo perigoso, tendo a perspectiva de agregar valor por meio da produção de ligantes alternativos.

## 1.1 OBJETIVOS

O objetivo principal desta dissertação é avaliar a desidroxilação da crisotila presente nos resíduos de cimento-amianto, aplicando-o como precursor na produção de pastas álcali-ativadas de uma parte.

Para alcançar este objetivo, esta pesquisa propõe, de forma embrionária, definir os parâmetros ótimos de tratamento térmico dos RCA aplicando o planejamento fatorial  $2^k$ , a fim de eliminar as fibras de amianto com menor emissão de  $\text{CO}_2$  e consumo de energia. Investiga os efeitos dos resíduos de cimento-amianto tratados ( $\text{RCA}_T$ ) como precursor na produção de pastas álcali-ativadas de uma parte e explora o delineamento estatístico de mistura aliado à otimização simultânea à escolha da formulação com resistência à compressão axial igual a 20 MPa e minimização a taxa de calor acumulado nas pastas produzidas.



## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo inicia com uma breve revisão das principais características relacionadas aos resíduos de cimento-amianto, além de apresentar os principais métodos empregados em seu tratamento. Além disso, os fundamentos relativos aos cimentos álcali-ativados são apresentados com o objetivo de auxiliar a compreensão dos estudos realizados no item 3.4. Por fim, serão apresentados também os conceitos dos projetos estatísticos de experimentos utilizados nas seções 3.3 e 3.4.

### 2.1 RESÍDUOS DE CIMENTO-AMIANTO (RCA)

Segundo Bianchi e Bianchi (2015), os materiais reforçados com fibras de amianto foram utilizados desde 4000 a.C. com a produção de artefatos cerâmicos na Finlândia. A partir deste momento, as fibras de amianto foram aplicadas em mais de 3000 produtos diferentes (BLOISE, CATALANO e GUALTIERI, 2018; HARRIS e KAHWA, 2003), com destaque para a indústria de manufaturados de fibrocimento (telhas, tubos e reservatórios). Dentre as propriedades favoráveis dos artefatos de fibrocimento, Marques, Gomes e Kern (2016) relatam que a vida útil das telhas de fibrocimento com amianto pode chegar a cerca de 50 anos.

Nesse sentido, a indústria mundial de amianto apresentou um crescimento exponencial nas décadas de 60 e 70, período de maior popularidade do amianto (IWASZKO, 2019) e, como resultado, a produção de amianto atingiu seu pico em 1977, alcançando cerca de 4,8 milhões de toneladas em 25 países (PARK *et al.*, 2012).

No Brasil, somente em 1971 com os incentivos gerados pelo governo federal, a extração de amianto atingiu cerca de 20 mil toneladas. Tais investimentos resultaram em uma produção de 237 mil toneladas de fibras de amianto em 1991, o que resultou em um acréscimo de 1.085% nesse período (VIRTA, 2006).

Ao longo dos anos, a industrialização das fibras de amianto no mundo chegou a 210 milhões de toneladas entre 1900 e 2015 (SPASIANO e PIROZZI, 2017), ilustrando o elevado volume de material e, posteriormente, resíduos a serem destinados aos aterros. No Brasil, estima-se que foram industrializadas cerca de 8,8 milhões de

toneladas de fibras de amianto entre 1940 e 2018, baseando-se nos dados de Flanagan (2019) e Virta (2006).

No entanto, com a descoberta do caráter carcinogênico das fibras de amianto e proibição em alguns países, sua comercialização foi reduzida drasticamente (STAYNER, WELCH e LEMEN, 2013). Entretanto, dado o elevado consumo de fibras de amianto e, o período de latência, as doenças associadas a este mineral se disseminaram facilmente, mediante à maior exposição da população dos países que utilizaram amianto (SPASIANO e PIROZZI, 2017).

A Organização Mundial de Saúde (OMS) estimou em 2006 que cerca de 125 milhões de pessoas estavam expostas às fibras amianto em seus locais de trabalho em todo mundo (ORGANIZATION, 2006), e segundo Iwaszko *et al.* (2018), cerca de 100 mil pessoas morrem todos os anos no mundo pelo mesmo motivo. No Brasil, uma pesquisa da Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz) estimou que entre 1980 a 2010 foram registradas 3700 mortes provocadas pelo amianto, com a possibilidade de ocorrer um acréscimo no número de óbitos a partir de 2021, mediante ao período de latência (ABREA, 2019). Atualmente, mais de 60 países proibiram a produção e consumo de todas as formas de amianto (KAZAN-ALLEN, 2019).

No Brasil, a produção, exportação e uso das fibras de amianto foram proibidas no final de 2017. Flanagan (2019) relata que em 2017 a produção de amianto no Brasil representava cerca de 14% da produção mundial e o consumo das fibras no país representava 7% do consumo mundial.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em sua resolução 307 Art. 2º e a norma NBR 10004 (ABNT, 2004), classificou os resíduos de cimento-amianto como perigosos promovendo a poluição do meio ambiente. Assim, na ausência de um plano de gerenciamento e reutilização nos países que utilizaram os minerais asbestiformes, os impactos podem ser agravados.

Baseando-se na quantidade de fibras de amianto extraídas para o consumo interno no Brasil, foi possível estimar que atualmente existem aproximadamente 100 milhões de toneladas de artigos manufaturados com a incorporação das fibras de amianto, que após sua vida útil se tornarão resíduos perigosos.

### 2.1.1 Características das fibras de amianto

Os minerais de amianto são silicatos fibrosos naturais que podem ser classificados quanto a sua composição química e estrutura cristalina, como anfibólios ou serpentinas (IWASZKO, 2019). O primeiro grupo, dos anfibólios, representa os silicatos fibrosos de composição química rica em ferro, com fibras retas e duras, apresentando-se em algumas formas polimórficas como: antofilita, amosita, crocidolita, actinolita e tremolita. O segundo grupo, constituído pelas serpentinas, apresenta, por outro lado, as fibras flexíveis, finas, sedosas, que podem ser encontradas na forma polimórfica “crisotila” (Figura 1). Estas fibras propagam-se no meio facilmente mediante seu reduzido tamanho e, quando respiradas pelos seres humanos, provocam anomalias no sistema respiratório (VALENTIM, 2006).

Ainda, considerando a produção mundial de materiais contendo amianto, a utilização da crisotila representa mais de 95% das aplicações (KANAREK, 2011; LIU, CHERESH e KAMP, 2013; MENDES, 2001; RAEIS-ABDOLLAHI *et al.*, 2019).

Figura 1- Fibras de amianto crisotila *in natura*.

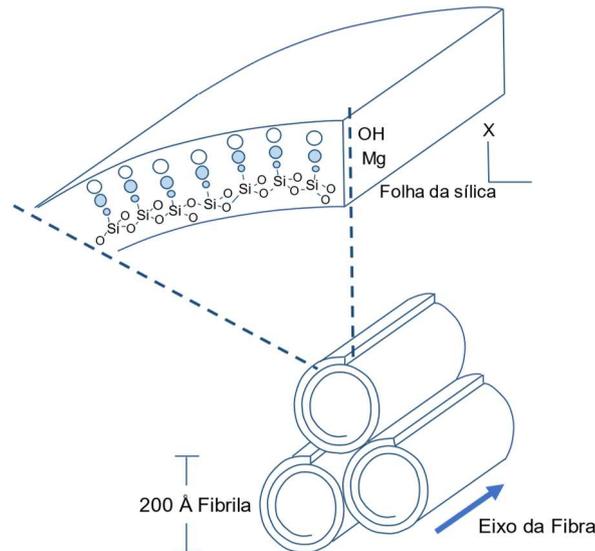


Fonte: (CAVALLO e RIMOLDI, 2013)

A Figura 2 apresenta a forma polimórfica mais utilizada industrialmente, o silicato hidratado de magnésio fibroso crisotila [ $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ], com uma estrutura cristalina formada por espirais de silicatos ( $(SiO_4)_2$ ), na forma de folhas tetraédricas e o hidróxido de magnésio [ $Mg(OH)_2$ ] nas camadas internas e externas, respectivamente.

Além disso, apresenta uma morfologia tubular das fibras, bem como, comprimento superior a 5  $\mu\text{m}$ , diâmetro inferior a 3  $\mu\text{m}$ , com uma relação 3:1 (DONALDSON e TRAN, 2004; IWASZKO, 2019).

Figura 2 - Representação esquemática da estrutura tubular da crisotila, em camadas octaédricas de Mg na superfície da seção transversal sobrepondo a camada de Si tetraédrica.



Fonte: Adaptado de (ANASTASIADOU, AXIOTIS e GIDARAKOS, 2010).

### 2.1.2 Aplicações das fibras de amianto em compósitos

Dentre as principais aplicações das fibras de amianto em compósitos, o setor da construção civil representa a maior diversidade de produtos, já que grande parte das fibras industrializadas foram destinadas para este setor. Com isso, a fabricação de tubos de pressão, painéis de fachada, telhas de fibrocimento, reservatórios, calhas etc., configura tal cenário (BLOISE, CATALANO e GUALTIERI, 2018; HARRIS e KAHWA, 2003). No Brasil, essa indústria respondeu por mais de 98,21% do consumo interno de fibras de amianto. O restante destina-se à fabricação de materiais de fricção, tecidos especiais e produtos de vedação, cloro-soda, papéis e papelões (SILVA e ETULAIN, 2010).

Iwaszko (2019) assinala uma adição entre 10 e 18% em massa na matriz cimentícia em materiais reforçados com fibras de amianto, a depender da finalidade do produto. Para Witek e Kusiorowski (2017), o cimento-amianto é constituído de cimento Portland e fibras de amianto, com teor entre 5 e 20% em massa de fibras,

observando-se também a finalidade do produto. Ademais, as indústrias do setor de fibrocimento passaram a utilizar adições como o fíler calcário e a sílica ativa, além de empregar fibras de celulose para auxiliar na processabilidade.

## 2.2 TRATAMENTO DOS RESÍDUOS DE CIMENTO-AMIANTO

O consumo mundial de amianto sofreu uma redução de aproximadamente 50% entre 2010 e 2018, partindo de 2 milhões de toneladas em 2010 para 1,1 milhão de toneladas em 2018 (SURVEY, 2019), o que mostra a tendência mundial de coibir a utilização deste tipo de mineral. No entanto, a redução do seu consumo não foi suficiente para eliminar os riscos de doenças, o que pode ser justificado pelo acúmulo de resíduos no meio ambiente (SPASIANO e PIROZZI, 2017).

Apesar das mudanças no padrão de consumo, grande parte do RCA é destinado para aterros sanitários especiais, o que não representa a inertização desses resíduos, já que suas estruturas fibrosas ainda são mantidas, conferindo um risco para os seres humanos, além da contaminação do meio ambiente (RAMOS-BONILLA *et al.*, 2019; WITEK e KUSIOROWSKI, 2017). No Brasil, parte do RCA ainda é disposto de forma inadequada, o que mostra que as políticas públicas ainda são pouco efetivas neste cenário.

Dessa forma, alguns estudos (GUALTIERI *et al.*, 2008; LIGABUE *et al.*, 2020; VIANI e GUALTIERI, 2014) foram dedicados ao desenvolvimento de tecnologias que permitissem a reutilização do RCA. Dentre os métodos, a solidificação e estabilização, vitrificação, tratamentos biológicos, mecânicos, químicos e térmicos representam as metodologias mais efetivas (SPASIANO e PIROZZI, 2017). Desse modo, as presentes técnicas possibilitam a conversão de resíduos perigosos como os RCA, em materiais com valor agregado (BERNAL *et al.*, 2016). Contudo, o processo de inertização do RCA é uma tarefa complexa e dispendiosa, mas, fundamental para a destinação nobre deste material (IWASZKO *et al.*, 2018).

Assim, faz-se necessário compreender a metodologia correspondente a cada tratamento, o que resultará em soluções alternativas para o descarte dos resíduos perigosos, mediante a reutilização dessas matérias-primas, inclui:

1. A utilização do tratamento de solidificação e estabilização é considerada uma estratégia segura e apropriada para os resíduos perigosos destinados aos

aterros. No entanto, essa prática não resulta na inativação do amianto presente nos produtos, já que, os resíduos são encapsulados por meio de estabilizadores orgânicos e inorgânicos empregando equipamentos de pulverização, reduzindo a liberação das fibras de amianto (SPASIANO e PIROZZI, 2017).

2. Já o método de vitrificação baseia-se na transformação do RCA em um silicato por meio de tratamento térmico levando-o à fusão dos compostos. Normalmente, as temperaturas utilizadas nesse processo, entre 1200 e 1600 °C, permitem a eliminação completa da crisotila, resultando em um produto vitrificado (COLOMBO *et al.*, 2003). Esse processo além de destruir o mineral fibroso nocivo, reduz o volume de resíduos em aterros, uma vez que parte dos produtos podem ser reutilizados (SPASIANO e PIROZZI, 2017). Dentre as principais desvantagens, está o elevado consumo energético para seu tratamento e, além disso, a emissão de CO<sub>2</sub> oriundo dos carbonatos presentes nos RCA (GOMEZ *et al.*, 2009).
3. No tratamento mecânico do RCA, as transformações na estrutura da crisotila são inerentes à transferência de energia mecânica com a moagem dos resíduos. Com isso, a amorfização é iniciada por meio da quebra das ligações entre OH<sup>-</sup> com as folhas de sílica (SiO<sub>2</sub>) e brucita [Mg(OH)<sub>2</sub>]. Assim, com a transformação da estrutura cristalina do amianto, seu potencial carcinogênico pode ser eliminado, podendo ser reutilizado em inúmeras aplicações na construção civil, como fíler na produção de cimento ou argamassa (SPASIANO e PIROZZI, 2017). Além disso, Colangelo *et al.* (2011) produziram argamassa a partir de cal e 30%, 40% e 50% do material inertizado, encontrando resultados de propriedades mecânicas superiores àquelas a base de cal e pozolanas naturais.
4. O tratamento biológico, por sua vez, se fundamenta na degradação das fibras de amianto com a introdução de fungos, líquens e bactérias capazes de reduzir sua toxicidade. Spasiano e Pirozzi (2017) relataram que o tratamento biológico dos RCA ainda não é consolidado, já que, os métodos desenvolvidos não removem completamente as fibras de amianto no compósito, as quais, normalmente estão ligados a materiais inorgânicos, como a matriz cimentícia, o que reduz a eficiência da degradação.

5. O método de tratamento químico consiste na dissolução da estrutura fibrosa do amianto por meio de ácidos inorgânicos e orgânicos. Diversos métodos por ataque químico foram propostos, como a dissolução completa das fibras de crisotila em solução aquosa contendo ácido fluorossulfônico ( $\text{FSO}_3\text{H}$ ) ou o emprego de reagentes não tóxicos como o ácido oxálico resultando na destruição de sua estrutura fibrosa. Outro método utilizado para inertização do RCA consiste em uma solução aquosa de ácido sulfúrico, associado a um processo termoquímico (NAM, JEONG e LIM, 2014).
6. O tratamento térmico representa o método mais utilizado na inertização do RCA, com a possibilidade de se reutilizar posteriormente. Dentre as várias fontes de calor, o micro-ondas, plasma, arco elétrico ou aquecimento resistivo configuram as mais usuais (BOCCACCINI *et al.*, 2007; LEONELLI *et al.*, 2006; KUSIOROWSKI *et al.*, 2012; KUSIOROWSKI *et al.*, 2015). Temperaturas acima de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  provocam alterações significativas na estrutura do mineral fibroso, levando à eliminação das fibras. Alguns autores (GUALTIERI e TARTAGLIA, 2000) demonstraram que o tratamento térmico permite a reciclagem dos resíduos contendo amianto, transformando-os em fases cristalinas sem características carcinogênicas (IWASZKO, ZAWADA e LUBAS, 2018).

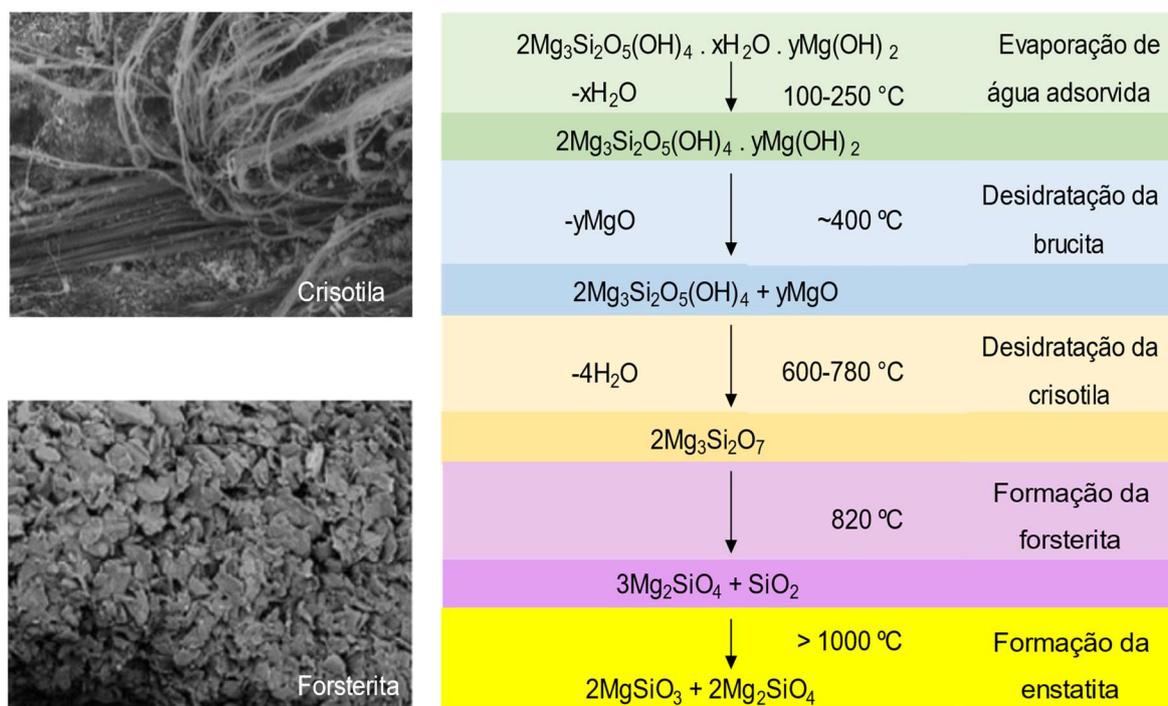
Spasiano e Pirozzi (2017) observaram que as fibras de amianto são instáveis em altas temperaturas. Entre  $500$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , começa a perda dos grupos hidroxila da crisotila [ $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ], e com o aumento da temperatura ocorre a formação de silicatos anidros ricos em magnésio, tais como forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) e a enstatita ( $\text{MgSiO}_3$ ) (GUALTIERI *et al.*, 2008). Vale ressaltar que esses dois minerais não apresentam estrutura fibrosa ou propriedades carcinogênicas (GUALTIERI *et al.*, 2008).

As reações que ocorrem com o aquecimento da crisotila são mostradas na Figura 3. Em particular, entre  $100$  e  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , a água adsorvida ( $x\text{H}_2\text{O}$ ) evapora, gerando uma perda de 1 a 2% de seu peso. Em aproximadamente  $400\text{ }^\circ\text{C}$  ocorre a decomposição térmica do hidróxido de magnésio (brucita). Em temperaturas acima de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , a crisotila sofre desidroxilação, levando a perda de quase 13% da sua massa. Nessa etapa, se obtém um anidrido amorfo denominado metacrisotila ( $\text{Mg}_3\text{SiO}_7$ ). Um aumento adicional da temperatura leva à cristalização de forsterita e enstatita,

respectivamente, nas temperaturas de 820 °C e acima de 1000 °C (SPASIANO e PIROZZI, 2017).

Gualtieri *et al.* (2008) avaliaram a sequência das reações a partir da decomposição térmica dos resíduos de cimento-amianto até 1200 °C, observando que os principais constituintes químicos são SiO<sub>2</sub> e CaO (aproximadamente 40% em peso cada), com uma composição química semelhante a um clínquer de baixa temperatura, com excesso de alumínio, ferro e magnésio.

Figura 3 – Principais etapas químicas do processo de decomposição térmica da crisotila e cristalização da forsterita e enstatita.



Fonte: Adaptado de (LEONELLI *et al.*, 2006; SPASIANO e PIROZZI, 2017).

### 2.2.1 Reutilização do RCA na produção de ligantes

Kusiorowski *et al.* (2016) relatam que as características mineralógicas e químicas dos RCA podem ser interessantes à indústria da construção civil. Com isso, os RCA foram utilizados como matéria-prima para a produção de clínquer (GLEICHMAR *et al.*, 1997; YVON e SHARROCK, 2011), porém, os autores perceberam que a produção seria limitada tendo em vista os elevados custos associados à inertização dos resíduos.

Viani e Gualtieri (2013) estudaram a produção de clínquer sulfoaluminato de cálcio (CSA) com a substituição de até 29% em massa do calcário pelo RCA. Após a dosagem e mistura, os pellets foram submetidos às temperaturas de 1250 °C e 1300 °C, obtendo-se a composição das fases semelhantes a um clínquer sem adição de RCA.

Ademais, os resíduos de cimento-amianto tratados termicamente (RCA<sub>T</sub>) foram empregados na produção de concreto convencional, a fim de investigar os efeitos deste material nas propriedades do concreto (GUALTIERI e BOCCALETTI, 2011). Os autores perceberam que tal aplicação, tecnicamente seria muito promissora, uma vez que, após tratamento térmico, o RCA pode ser utilizado como fíler, em substituição ao calcário, reduzindo assim seu consumo. Percebeu-se que a substituição em até 20% em massa de cimento Portland por RCA<sub>T</sub> possibilitou uma redução significativa do custo do concreto, apresentando uma resistência à compressão similar ao concreto sem adição de RCA<sub>T</sub> após longo período de cura.

Gualtieri *et al.* (2012) aplicaram o RCA<sub>T</sub> como matéria-prima secundária na produção de geopolímero, contendo diferentes quantidades de RCA<sub>T</sub> (0, 2,5 e 5% em peso) utilizando metahalosita como aluminossilicato. Os autores perceberam que a introdução RCA<sub>T</sub> superiores a 2,5% contribuíram negativamente para o desempenho dos geopolímeros. Assim, o estudo mostrou que a substituição de 2,5% de metahalosita por RCA tratados termicamente permitiu o aumento das propriedades físicas e mecânicas, além de permitir economizar cerca de 9,5 € / ton.

Em outro estudo, Kusiorowski, Zaremba e Piotrowski (2014) avaliaram a reutilização do RCA<sub>T</sub> como matéria-prima secundária para produção de tijolos cerâmicos, adicionando RCA<sub>T</sub> (0-10% em peso). Os resultados mostraram que os RCA<sub>T</sub> podem ser empregados como matéria-prima para a produção de tijolos cerâmicos, por meio da substituição parcial da areia de quartzo ou argila. Os materiais cerâmicos tiveram propriedades satisfatórias, como a absorção de água e resistência à compressão, sendo ligeiramente inferiores aos materiais de referência, porém, sem influências significativas.

Viani e Gualtieri (2013) relataram que os resíduos de cimento-amianto tratados termicamente podem apresentar boa hidraulicidade, já que, formam fases mineralógicas semelhantes ao do clínquer, como aluminoferrita de cálcio [Ca<sub>2</sub>(Al,Fe)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>], mayenita (Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>), silicato dicálcico (belita, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) e tricálcico

( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ), podendo ser aplicado como matéria-prima secundária na indústria da construção civil.

## 2.3 LIGANTES ÁLCALI-ATIVADOS

### 2.3.1 Conceito de ligante álcali-ativado

Shi, Krivenko e Roy (2006) relatam que os estudos pioneiros sobre ligantes álcali-ativados foram desenvolvidos por Kuhl (1908), Chassevent (1937) e Pundon (1940), cuja avaliação fundamentou-se na ativação alcalina de escórias granuladas de alto forno utilizando ativadores como o hidróxido de sódio ou o hidróxido de potássio, descrevendo as reações provocadas no material posteriormente denominado de precursor, nesse caso a escória granulada de alto forno (TORGAL e JALALI, 2009).

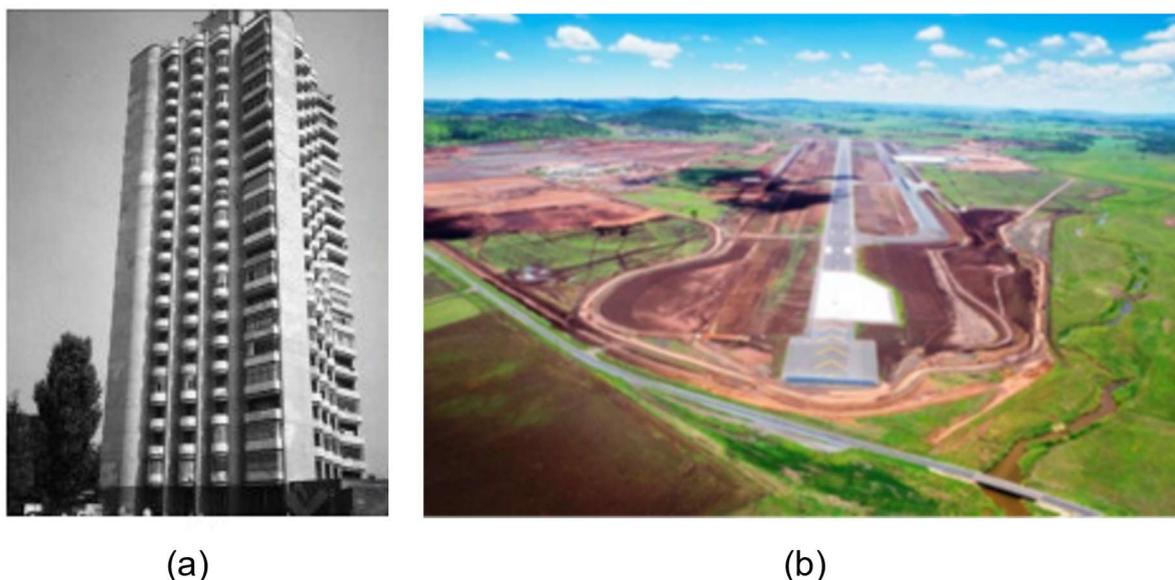
Glukhovsky (1957) verificou a possibilidade de utilizar materiais com baixo teor de cálcio e altos teores de alumínio e sílica visando a produção de ligantes especiais, denominando-os de “*Soil cement*” e “*Soil silicates*” (SHI, KRIVENKO e ROY, 2006). Este autor observou ainda que várias matérias-primas, subprodutos industriais, aluminossilicatos reciclados poderiam ser empregados na produção dos ligantes especiais. E que, os ativadores alcalinos desempenhavam um papel significativo nos produtos de reação e na microestrutura dos ligantes (PACHECO-TORGAL *et al.*, 2015).

As principais aplicações dos ligantes a base de escória de alto forno ativados com NaOH ocorreram na China, com a comercialização de concreto na década de 80 (WANG, 1991), em alguns locais da Europa, com destaque à Ucrânia, Polônia e Rússia, que se destacou com a construção de edifícios residenciais na cidade de Lipersk entre 1986 e 1994 (Figura 4a) (SHI, KRIVENKO e ROY, 2006).

A partir dos estudos desenvolvidos por Glukhovsky (1957), Davidovits (1989) realizou uma pesquisa intitulando o material como “geopolímero”. Davidovits (1991) observou que este produto promovia a transformação de um material amorfo em uma estrutura de sílico aluminosa semi-cristalina e tridimensional. Na construção civil, os ligantes geopoliméricos são aplicados na produção de argamassa (LATELLA *et al.*, 2008; ALONSO *et al.*, 2017; ONUAGULUCHI *et al.*, 2017), concretos (RYU *et al.*, 2013), com destaque à construção do aeroporto Brisbane West Wellcamp Airport

(BWWA) em 2014, na Austrália (Figura 4b) (GLASBY *et al.*, 2015), entre outras aplicações.

Figura 4 – Exemplos de aplicação cimentos álcali-ativados e geopoliméricos (a) edifício residencial em Lipersk (b) aeroporto Brisbane West Wellcamp na Austrália, respectivamente.



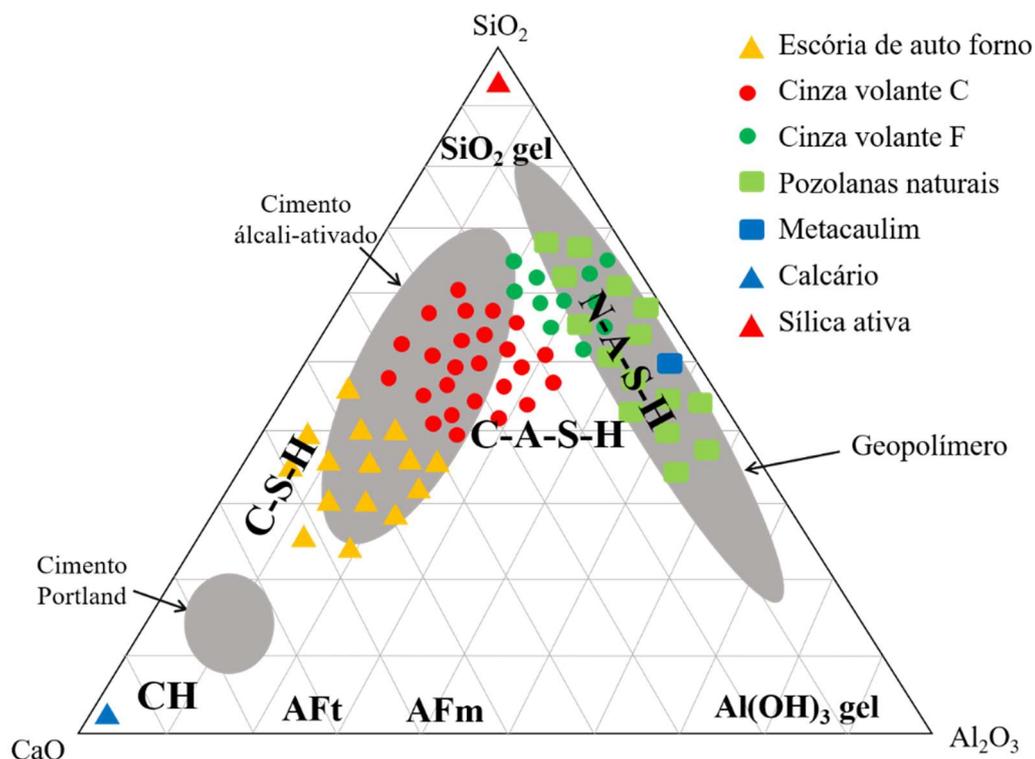
Fonte: (GLASBY *et al.*, 2015; SHI, KRIVENKO e ROY, 2006).

Pacheco-Torgal *et al.* (2015) descrevem que os ligantes álcali-ativados são formados como resultado de um processo de ataque alcalino aos constituintes amorfos ou vítreos presentes no material precursor e, baseando-se na sua natureza em termos dos óxidos majoritários ( $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), os ligantes álcali-ativados foram classificados em duas categorias principais: (1) alto teor de cálcio, denominado aqui de cimento álcali-ativado (CAA) e (2) aluminossilicatos com baixo teor de cálcio, nomeado aqui de geopolímero. Assim, o padrão de ativação alcalina correspondente a categoria (1) dispõem da ligação alcalina  $(\text{Na, K})_2\text{O-CaO- Al}_2\text{O}_3\text{- SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , já para o segundo sistema, são as ligações alcalina  $(\text{Na, K})_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{- SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

Com base nessa classificação, alguns autores (LUUKKONEN *et al.*, 2018; PACHECO-TORGAL, CASTRO-GOMES e JALALI, 2008; DAVIDOVITS, 1994) discutem sobre as terminologias dos ligantes álcali-ativados. Para Lecomte *et al.* (2006) os cimentos álcali-ativados fazem parte dos precursores ricos em  $\text{CaO}$ , enquanto, os geopolímeros pertencem aos aluminossilicatos ricos em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e

baixo teor de CaO. A Figura 5 apresenta um diagrama ternário das fases hidratadas ou provenientes de ativação alcalina para o sistema  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , bem como a localização dos materiais precursores.

Figura 5 – Diagrama ternário das fases hidratadas ou resultantes da ativação alcalina em relação aos teores de CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ .

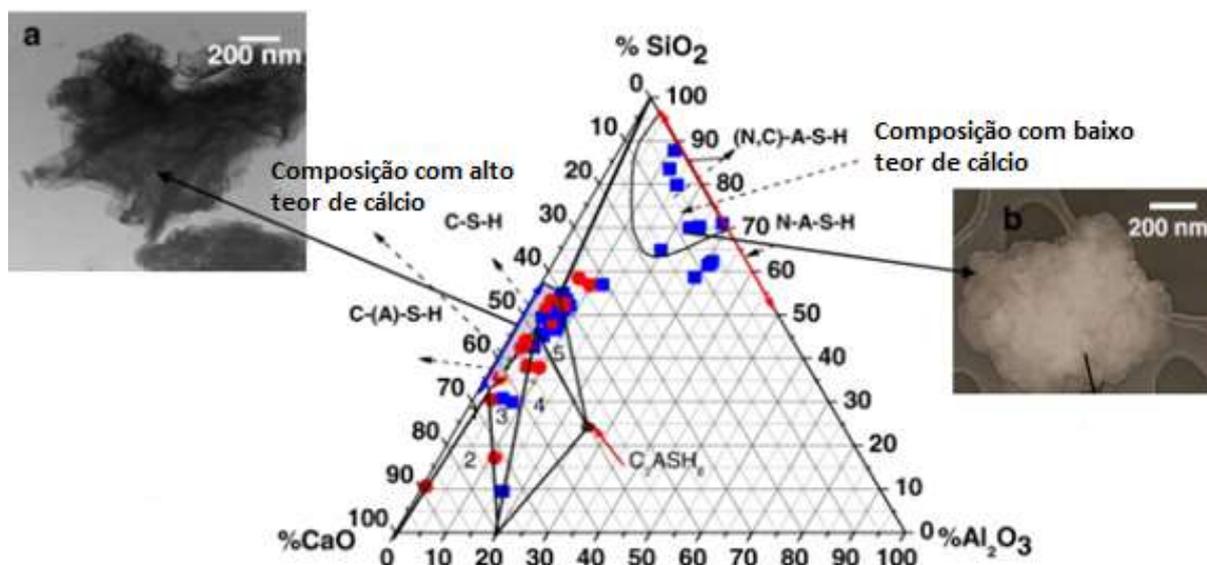


Fonte: Adaptado de (SCRIVENER e NONAT, 2011).

É consolidado na literatura que o principal produto de hidratação do cimento Portland é o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), além das fases secundárias como portlandita, etringita e monossulfoaluminato de cálcio. Para os geopolímeros, os produtos de reação baseiam-se em um polímero alcalino inorgânico tridimensional a partir do gel N-A-S-H (hidrato de aluminossilicato alcalino), sendo que “N” representa o elemento alcalino, Na ou K presente sobretudo nos ativadores. Já os cimentos álcali-ativados, segundo Wang e Scrivener (1995), baseiam-se no gel C-S-H, com a possibilidade de ser formado um gel C-A-S-H, bastante desordenada (PROVIS e BERNAL, 2014; LONGHI, 2015), quando os precursores apresentarem quantidades significativas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , como mostra a Figura 6 (LI, SUN e LI, 2010).

Além disso, pesquisas (HEAH *et al.*, 2012; KOUTNÍK *et al.*, 2020) relacionadas aos cimentos álcali-ativados e geopolímeros foram intensificadas nos últimos anos, em virtude da possibilidade de reduzir os impactos ambientais gerados pela emissão de CO<sub>2</sub> na produção do cimento Portland, em até 80% (MOHAJERANI *et al.*, 2019; SHI, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2011).

Figura 6 – Produtos das reações localizados no sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> representação da morfologia do gel C-A-S-H (a) e do gel (N, C)-A-S-H (b).



Fonte: Adaptado de (GARCÍA-LODEIRO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2013).

Algumas pesquisas (AYDIN e BARADAN, 2014; LUUKKONEN *et al.*, 2018) demonstraram que os cimentos álcali-ativados quando aplicados na produção de concreto, apresentaram propriedades físico-mecânicas semelhantes ou superiores ao concreto produzido com cimento Portland (DUXSON *et al.*, 2007).

A Tabela 1 apresenta, resumidamente, os estudos relacionados aos cimentos álcalis-ativados ao longo do tempo.

Tabela 1 – Desenvolvimento histórico do cimento álcali-ativado.

<b>Autor (es)</b>	<b>Ano</b>	<b>Assunto</b>
Kuhl	1908	Investigou o comportamento das escórias na presença de hidróxido de potássio.
Feret	1939	Escórias utilizadas como cimento.
Purdon	1940	Investigou a álcali-ativação da escória de alto forno com NaOH.
Glukhovskis	1957	Aglutinantes sintetizados usando aluminossilicatos e álcalis, propuseram o sistema de cimentação denominado o ligante “cimento do solo”.
Forss	1983	<i>F-ciment</i> (escória-álcali-superplastificante).
Malek <i>et al.</i>	1986	Cimentos alcalinos de escória com resíduos de baixo nível radioativo.
Roy e Silsbee	1992	Cimentos álcali-ativados: visão geral.
Krivenko	1994	Cimentos alcalinos.
Wang e Scrivener	1995	Estudo da microestrutura de escória e escória álcali-ativadas.
Shi	1996	Resistência, estrutura dos poros e permeabilidade da escória álcali-ativada.
Fernández-Jiménez e Puertas	1997	Estudos cinéticos de cimentos de escória álcali-ativada.
Roy	1999	Oportunidades e desafios de cimentos álcali-ativado.
Bakharev	2001	Concreto de escória álcali-ativado.
Phair e Deventer	2002	Efeito do pH do ativador de silicato nas características microestruturais de geopolímeros à base de resíduos
Ravikumar <i>et al.</i>	2010	Estrutura e resistência de concretos ativados com NaOH contendo cinzas volantes ou GGBFS como único aglutinante.
Bernal <i>et al.</i>	2011	Efeito do teor de aglutinante no desempenho de concretos de escória álcali-ativados.
Ravikumar	2012	Efeitos das características do ativador na formação do produto da reação em cimentos álcali-ativados à base de escória usando silicato de sódio sólido NaOH.
Nailia <i>et al.</i>	2015	Cimentos e argamassas álcali-ativadas à base de escória de alto forno e resíduos de tijolos de barro vermelho.
Luukkonen <i>et al.</i>	2018	Comparação de fontes de álcalis e sílica em argamassa de escória de alto-forno álcali-ativada.
Gijbels <i>et al.</i>	2019	Cimentos álcali-ativados a base de escória granulada de alto-forno.
Park <i>et al.</i>	2020	Cinética de hidratação e produtos da escória de alto-forno ativada por MgO.

Fonte: Adaptado de (ROY, 1999; SHI, KRIVENKO e ROY, 2006).

### 2.3.2 Matérias-primas

Longhi (2015) descreve que os ligantes álcali-ativados, de maneira geral, são produzidos baseando-se em dois componentes. O primeiro corresponde a um material pulverulento rico em sílica, alumina e/ou cálcio, também definido como precursor e o segundo material se refere ao ativador, que usualmente é uma solução alcalina aquosa constituída de hidróxidos e/ou silicatos alcalinos.

#### 2.3.2.1 Precursores

A composição química e a natureza dos precursores utilizados na produção dos ligantes álcali-ativados são determinantes nas propriedades da mistura. Dentre os principais precursores empregados na produção dos ligantes álcali-ativados (LAA) temos o metacaulim e a cinza volante, dentre os aluminossilicatos, e as escórias de alto forno, dentre os materiais ricos em cálcio.

De modo geral, os geopolímeros utilizam precursores ricos em alumina e sílica, como os resíduos de cerâmica, metacaulim, cinza volante etc. (HANJITSUWAN *et al.*, 2014; KAUR, SINGH e KAUR, 2018; ROBAYO-SALAZAR e GUTIÉRREZ, 2018; ROVNANÍK *et al.*, 2018). A escolha desse aluminossilicatos fundamentam na pozolanicidade, que depende de várias características, das quais destacam-se o teor de amorfo, a distribuição do tamanho de partícula e a área superficial específica. Esses fatores influenciam diretamente na proporção entre as matérias-primas e nas propriedades obtidas na produção de geopolímeros (PROVIS *et al.* 2009).

Na produção dos cimentos álcali-ativados, os precursores apresentam teores predominantes de cálcio e sílica, como a escória de alto forno (BAKHAREV, SANJAYAN e CHENG, 1999) e resíduo do forno de cimento (SULTAN *et al.*, 2018). As escórias de alto forno representam um resíduo obtido no processo siderúrgico, por meio da fusão das impurezas contidas no minério de ferro com fundentes (calcário e/ou dolomita) e carvão mineral, para a fabricação do ferro-gusa (NEVILLE *et al.*, 2013). Por ser um material geralmente amorfo e rico em cálcio, apresenta composição química desejável para aplicação como precursor em ligantes álcali-ativados.

Resíduos provenientes de manufaturados da construção civil como os RCA também podem ser utilizados como precursor, por conter teores significativos de cálcio (CaO) e sílica (SiO<sub>2</sub>), sendo favoráveis à produção de CAA.

No entanto, os cimentos álcali-ativados apresentam algumas desvantagens, incluindo retração autógena e por secagem, que afetam posteriormente, as propriedades mecânicas e de durabilidade, bem como o desempenho a longo prazo (ABDOLLAHNEJAD *et al.*, 2018; COLLINS e SANJAYAN, 2000).

Nesse sentido, vários estudos (JANG, LEE e LEE, 2014; LECOMTE *et al.*, 2006; MARJANOVIĆ *et al.*, 2015; MOBILI *et al.*, 2016; WANG e NOGUCHI, 2020) demonstraram que a combinação entre um aluminossilicato e um precursor rico em cálcio promoveu a redução da retração em comparação com os cimentos álcali-ativados contendo apenas precursor rico em cálcio, como a escória de alto forno.

Assim, os resíduos industriais e agroindustriais com teores adequados de CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>, podem ser empregados para a produção de cimentos álcali-ativados e geopoliméricos quando associado a um ativador alcalino, promovendo reações de álcali-ativação e geopolimerização (VAN DEVENTER *et al.*, 2012).

### 2.3.2.2 Ativadores

Os ativadores alcalinos utilizados para as reações de álcali-ativação no sistema alto teor de cálcio, são basicamente soluções aquosas de elementos alcalinos (Na, K ou Li). Os ativadores amplamente utilizados em estudos relacionados a álcali-ativação compreendem soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e água destilada e silicato de sódio [Na<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>O] (MOHAJERANI *et al.*, 2019). No entanto, o silicato de potássio e o hidróxido de potássio também são utilizados, com menor frequência, em razão do seu custo elevado em relação ao sódio.

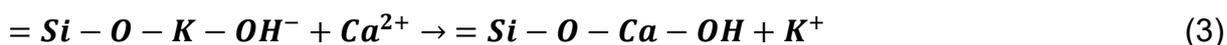
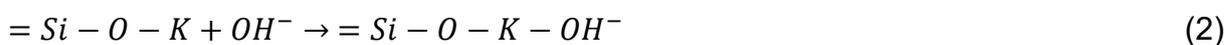
A utilização de soluções de carbonato na álcali-ativação representa uma alternativa aos hidróxidos e silicatos, já que os impactos gerados ao meio ambiente por meio do efeito estufa pode ser reduzido. No entanto, a alcalinidade das soluções de carbonato é menor, restringido assim a seleção dos precursores para a álcali-ativação (JIAO *et al.*, 2018).

Tong *et al.* (2018) ressaltou a importância do uso de ativadores produzidos a partir de resíduos e materiais de menor impacto ambiental, isto é, menor emissão de CO<sub>2</sub> e menor consumo energético. Longhi (2015) desenvolveu em laboratório uma solução de silicato de sódio alternativo ao industrial, empregando a cinza da casca de arroz, hidróxido de sódio e água.

### 2.3.3 Mecanismo de reação nos cimentos álcali-ativados

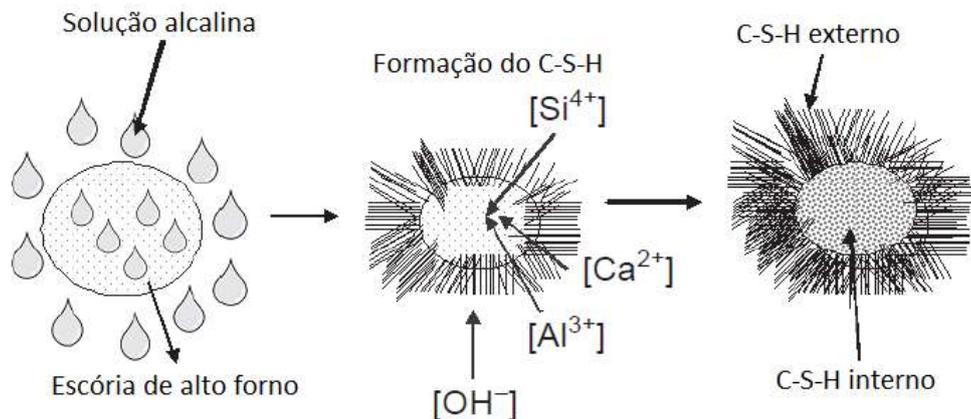
Os mecanismos de ativação alcalina, para a produção de CAA, consistem em um conjunto de reações químicas em soluções com baixa ou média alcalinidade onde os precursores com alto cálcio, como a escória, são convertidas em redes lineares, formando principalmente estruturas de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), bem como alguns compostos ferro-aluminosos (LI, SUN e LI, 2010; PACHECO-TORGAL, CASTRO-GOMES e JALALI, 2008). A cinética da reação depende da natureza da fonte do precursor e da solução alcalina utilizada (LIEW *et al.*, 2016; PACHECO-TORGAL e JALALI, 2009).

Glukhovsky (1967) e Krivenko (1994) desenvolveram um modelo para explicar a ativação alcalina dos cimentos álcali-ativados, baseando-se em materiais precursores ricos em cálcio e silício ( $\text{SiO}_2 + \text{CaO} \geq 70\%$ ), conforme as Equações 1, 2 e 3 (GARCÍA-LODEIRO *et al.*, 2014).



Como pode ser observado nas equações, o ativador alcalino  $\text{K}^+$  (grupo IA) atua como um catalisador nas fases iniciais de hidratação, por meio da troca catiônica com os íons  $\text{Ca}^{+2}$  do hidróxido de cálcio presente na solução, sendo liberado após as reações. Percebe-se ainda na Equação 3, que o íon cálcio é incorporado na estrutura. Assim, o mecanismo de reação da álcali-ativação consiste em um complexo de reorganização das estruturas cristalinas (MACIOSKI, 2017; MURTA, 2008), como apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Modelo teórico do mecanismo de reação de uma escória de alto forno álcali-ativada.



Fonte: Adaptado de (PACHECO-TORGAL *et al.*, 2015).

Observou-se que os mecanismos de reação dos cimentos álcali-ativados são análogos a hidratação do cimento Portland. Para este, o produto predominante é o gel C-S-H, que ocorre na parte interna do material, formando ainda as fases secundárias como portlandita, etringita e monossulfoaluminato de cálcio (BULLARD *et al.*, 2011; SCRIVENER *et al.*, 2019).

Pelisser, Gleize e Mikowski (2009) avaliam o cristal de C-S-H como uma estrutura organizada em multiescala formada a partir da aglomeração de partículas ou nanocristais compostos de um empilhamento de folhas formadas por uma dupla camada central de octaedros de CaO inserida entre duas camadas de tetraedros de  $SiO_4$  (MACIOSKI, 2017).

Pacheco-Torgal *et al.* (2014) relatam que para os cimentos álcali-ativados, a formação do gel C-S-H e os produtos secundários dependem da composição do precursor, da concentração do ativador, além das condições de cura e alcalinidade da solução que influenciam diretamente nas reações (SHI, KRIVENKO e ROY, 2006). Além disso, observa-se que para o cimento Portland a relação molar Ca/Si do C-S-H se aproxima de 1,7, enquanto para as reações dos cimentos álcali-ativados a relação molar  $CaO/SiO_4$  é inferior, permanecendo em torno de 0,9 a 1,2 (PELLISSER, GLEIZE e PETERSON, 2011). A Tabela 2 apresenta os principais produtos de reação do cimento Portland e do CAA.

Tabela 2 – Produtos precipitados após hidratação e/ou reação de cimento Portland e cimentos álcali-ativados.

Hidratação/Reação		Cimento Portland	Cimento álcali-ativado
			(Na, K) <sub>2</sub> O-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O
Produto de reação	Primário	C-S-H	C-A-S-H
	Secundário	Portlandita [Ca(OH) <sub>2</sub> ]	Hidrotalcita [Mg <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>16</sub> ·4H <sub>2</sub> O]
		Monossulfato (C <sub>4</sub> A $\bar{5}$ H <sub>12</sub> )	C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub>
		Etringita (C <sub>6</sub> A $\bar{3}$ H <sub>32</sub> )	CASH <sub>8</sub>
			C <sub>4</sub> AcH <sub>11</sub>
		C <sub>8</sub> Ac <sub>2</sub> H <sub>24</sub>	
C = CaO, S = SiO <sub>2</sub> , A = Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , N = Na <sub>2</sub> O, K = K <sub>2</sub> O, H = H <sub>2</sub> O, c = CO <sub>2</sub> , $\bar{5}$ = SO <sub>3</sub>			

Fonte: Adaptado de (PACHECO-TORGAL *et al.*, 2015).

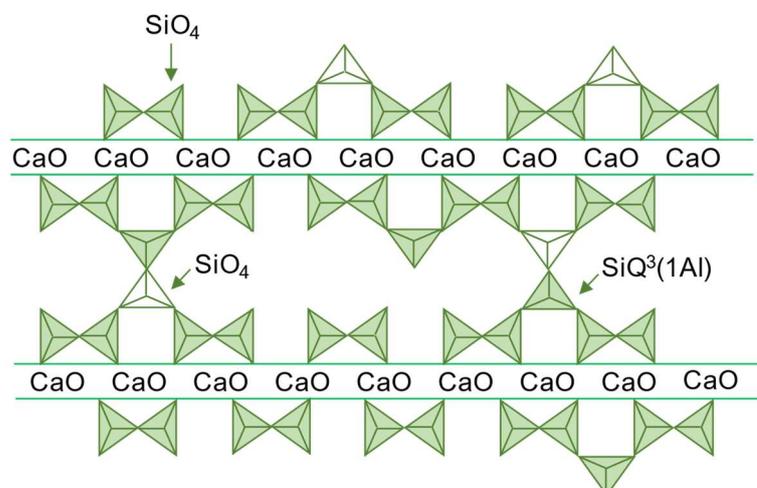
Observou-se na literatura (SKIBSTED e ANDERSEN, 2013; PUERTAS *et al.*, 2011 e MYERS *et al.*, 2015), que a análise de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) permite a obtenção de informações estruturais a níveis moleculares, com a distinção da estrutura de tetraedros de silício, fundamentais para compreender a cinética de reação dos ligantes álcali-ativados. Cada tipo de conectividade tetraédrica do silício é denotado como Q<sup>n</sup>, onde n representa o número de átomos de oxigênio compartilhados com o átomo de silício em cada unidade Q (SiO<sub>4</sub>).

Neste estudo, as unidades Q<sup>n</sup> foram atribuídas baseando-se na literatura, em que, a unidade Q<sup>2</sup> foi atribuída a um gel C-S-H por Skibsted e Andersen (2013), a unidade Q<sup>3</sup> (3Al) em um gel C-A-S-H por Puertas *et al.* (2011) e Myers *et al.* (2015) e a unidade Q<sup>4</sup> (4Al) em um gel N-A-S-H por García-Lodeiro *et al.* (2010). Além desses critérios, foram associados as unidades Q<sup>1</sup> ao gel C-S-H, e as unidades Q<sup>2</sup> (1Al) e Q<sup>2</sup> (0Al) aos géis C-A-S-H por Sánchez-Herrero, Fernández-Jiménez e Palomo (2019).

O principal produto de reação dos ligantes álcali-ativados, o gel C-A-S-H, é formada a partir do alumínio nas posições tetraédricas, desempenhando a função de ponte na estrutura do gel C-S-H, dando origem a unidade Q<sup>2</sup> (1Al) (SÁNCHEZ-HERRERO, FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ e PALOMO, 2019), conforme apresentado na Figura 8.



Figura 9 – Modelo estrutural para gel C-S-H contendo alumínio em rede linear com eventual cruzamento, constituindo planos.



Fonte: Adaptado de (MACIOSKI, 2017).

### 2.3.4 Principais relações molares

A Tabela 3 apresenta as principais relações molares para os cimentos álcali-ativados a partir literatura. Nela, é possível observar os elementos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO}$ ) correspondentes as principais relações, além dos elementos menos frequentes como  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Pode ser observado ainda o precursor, ativador utilizado em cada trabalho.

Para os cimentos álcali-ativados, a razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  está relacionada diretamente com o início das reações desses óxidos com o  $\text{Ca}^{2+}$ , formando o C-A-S-H. Pacheco-Torgal *et al.* (2015) relatam que a utilização de uma escória básica na álcali-ativação, observando as condições de pH básico, a razão  $(\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2 > 1$  da escória, pode promover um maior potencial hidráulico, pois o teor de cal na escória controla sua ativação. Estes autores comentam que para forma o C-A-S-H, a relação molar  $\text{CaO} / \text{SiO}_2 = 0,9 - 1,2$ .

LEONG *et al.* (2016) afirmam que o módulo de sílica ( $M_s$ ) ou a relação de  $\text{SiO}_2/\text{MO}$ , sendo M o álcali do ativador ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) influenciam significativamente a resistência mecânica de produtos álcali-ativados (MACIOSKI, 2017).

Conforme resultados apresentados na Tabela 3, a relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} / \text{SiO}_2$  utilizadas nas pesquisas avaliadas variam entre 3,52 a 7,75 e 0,88 a 1,87, respectivamente.

Tabela 3 – Relações molares calculadas a partir de publicações sobre cimentos álcali-ativados.

Precursor	Ativador alcalino	Relações molares								a/L	Referência
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca/SiO <sub>2</sub>	(Ca + MgO)/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
<sup>1</sup> BSF, <sup>2</sup> OPC	Na <sub>2</sub> O e Ms	0,17	5,85-7,75	0,05-0,16	0,28-1,13	1,01-1,34	0,59-0,78	18,92-75,69	21,36	0,44	(SHI <i>et al.</i> , 2018)
BSF, Bentonite, Clinker	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,15	6,50	0,02	0,11	0,88	0,66	121,42	13,78	0,30	{Formatting Citation}
BFS	Ms	0,28	3,52	0,12	0,42	1,31	0,02	18,18	7,69	0,28	(ZHANG <i>et al.</i> , 2019)
BFS	Na <sub>2</sub> O e Ms	0,214	4,68	0,11	0,54	1,61	0,94	43,84	23,60	0,50	(CHI, 2012)
BFS	Meta-silicato	0,152	6,58	0,08	0,50	1,43	0,93	45,02	22,30	0,40	(ALMAKHADMEH; SOLIMAN, 2021)
BFS	Ms	0,22-0,23	4,27-4,51	0,06-0,10	0,24-0,47	1,58-1,68	0,99-1,05	30,10-60,21	14,24	0,35	(HU <i>et al.</i> , 2020)
BFS	Na <sub>2</sub> O	0,21	4,71	0,09-0,18	0,43-0,86	1,87	1,14	22,16-44,72	19,10	0,40	(ZUO; NEDELJKOVIĆ; YE, 2018)

Obs.: <sup>1</sup>Escória granulada de alto forno e, <sup>2</sup>cimento Portland.

Fonte: (O AUTOR, 2021).

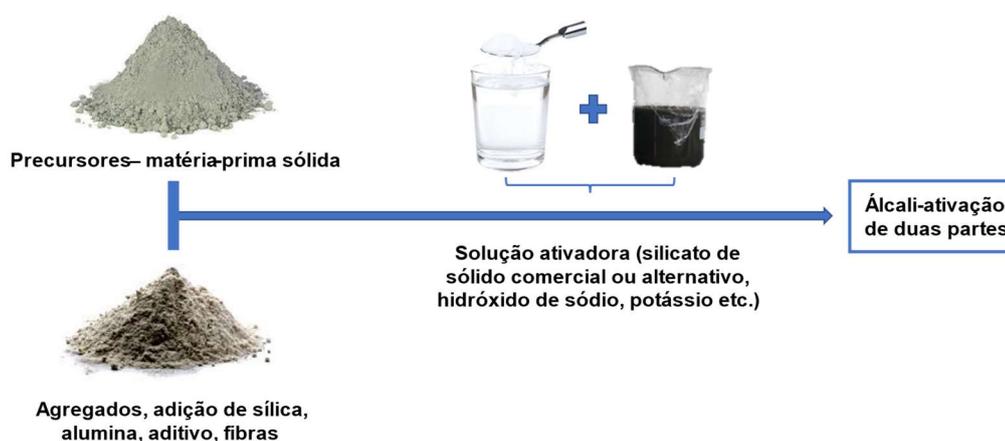
### 2.3.5 Dosagem dos ligantes álcali-ativados

Segundo Provis e Bernal (2014) na dosagem de ligantes álcali-ativados, a relação água/ligante, a composição química do precursor e a solução ativadora representam parâmetros importantes no processo de álcali-ativação. Quando os ligantes são dosados corretamente, podem ser mais duráveis contra a ação de ácidos e sulfatos em relação ao cimento Portland (BAKHAREV *et al.*, 2002; BAKHAREV *et al.*, 2005 e SHI, KRIVENKO e ROY, 2006).

Shi e Fernández-Jiménez (2006) constataram que os ligantes álcali-ativados apresentaram excelentes propriedades mecânicas, tendo uma microestrutura menos porosa e, boa resistência aos ambientes agressivos, além da possibilidade de reduzir custo inerente a sua produção ao comparar cimento Portland, mantendo as propriedades mecânicas.

Em geral, os ligantes álcali-ativados e geopolímeros são produzidos a partir da reação entre um precursor e uma solução alcalina ativadora, sendo usualmente denominada de duas partes (DUXSON *et al.*, 2007; PROVIS, 2014; PROVIS e BERNAL, 2014). Provis e Van Deventer (2009) afirma que há conhecimentos suficientes sobre misturas geopoliméricas de duas partes, de tal forma a garantir o controle de qualidade, ajustando se necessário, o projeto de mistura.

A Figura 10 apresenta os procedimentos de preparo das misturas álcali-ativadas de duas partes, as misturas secas são constituídas a partir da homogeneização do precursor e materiais suplementares, adicionado a solução ativadora na sequência.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

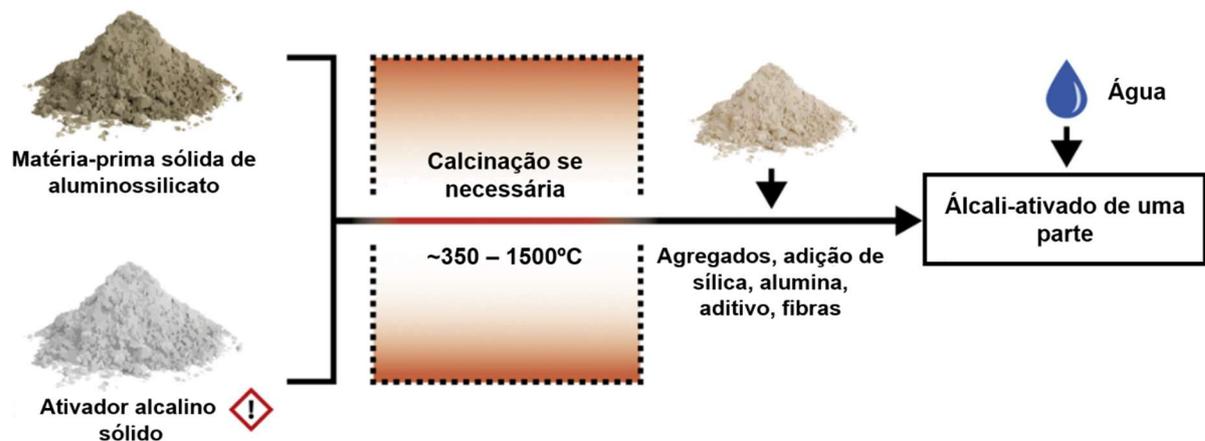
Ademais, os ativadores alcalinos podem ser altamente corrosivos, dificultando o transporte e o manuseio na operação *in situ* em dosagem de ligantes álcali-ativados (LAA) de duas partes (ODERJI *et al.*, 2019; YOUSEFI ODERJI, CHEN e JAFFAR, 2017). Para superar essa dificuldade inerente à produção de misturas de duas partes, estudos direcionados ao desenvolvimento de LAA de uma parte tem ganhado destaque (LUUKKONEN *et al.*, 2018).

O procedimento de homogeneização dos ligantes álcali-ativados de uma parte se assemelha à produção de misturas a base de cimento Portland, já que, o ativador alcalino e o precursor estão em estado sólido, e simplesmente requer a adição de água para os produtos de reação serem formados, gerando o enrijecimento da mistura (LUUKKONEN *et al.*, 2018).

Tal prática apresenta algumas vantagens em relação ao LAA de duas partes, como a praticidade e segurança em seu manuseio, fazendo que os ligantes álcali-ativados de uma parte sejam uma boa opção para o setor da construção civil (ABDOLLAHNEJAD *et al.*, 2018).

A Figura 11 descreve os procedimento de preparo de ligantes álcali-ativados de uma parte, em que as misturas secas são realizadas a partir da realização do precursor e o ativador sólido com ou sem etapa de calcinação, adicionado H<sub>2</sub>O na sequência (LUUKKONEN *et al.*, 2018).

Figura 11 – Procedimento geral de preparação de álcali-ativado de uma parte.



Fonte: Adaptado de (LUUKKONEN *et al.*, 2018).

Mediante a versatilidade dos ligantes álcali-ativados de uma parte, sua produção pode ser tornar mais conveniente às aplicações *in situ* (SHAH *et al.*, 2020), enquanto as misturas de duas partes parecem mais adequadas para o trabalho pré-fabricado (LUUKKONEN *et al.*, 2018; VAN DEVENTER, PROVIS e DUXSON, 2012).

Chen *et al.* (2020) avaliaram o desempenho da escória álcali-ativada de uma parte, com o uso parcial de rejeitos finos de minas de chumbo-zinco, mostrando que a incorporação dos rejeitos na LAA de uma parte de escória promoveu o ganho de resistência nas idades iniciais de cura.

Purdon (1940) avaliou a álcali-ativação de uma parte de escórias, introduzindo o hidróxido de sódio sólido e, posteriormente, adicionando água à produção de pastas. Heitzmann *et al.* (1987), desenvolveram patentes utilizando metacaulim, escória de alto forno, sílica amorfo, ativando com hidróxido de potássio e silicato, seguindo os princípios da álcali-ativação de uma parte. Davidovits (1994) também patenteou um geopolímero de uma parte utilizando o aluminossilicato, metacaulim, e os ativadores, dissilicato de sódio ou potássio (LUUKKONEN *et al.*, 2018).

## 2.4 PROJETO ESTATÍSTICO DE EXPERIMENTOS

### 2.4.1 Planejamento fatorial

Montgomery (2013) relata que há vários experimentos capazes de estudar o efeito de uma ou mais variáveis de controle sobre um parâmetro de resposta, no entanto o autor salienta que o projeto fatorial representa o método mais eficiente neste caso. Esta metodologia se destaca graças a sua capacidade de analisar o efeito de todas as combinações possíveis entre os níveis das variáveis controle escolhidas de forma tão precisa quanto outros métodos, porém com um número inferior de experimentos (AMARAL, 2014).

Dentre os métodos propostos destaca-se o planejamento fatorial  $2^k$ , que é normalmente utilizado nas etapas iniciais de um trabalho experimental, em virtude da menor quantidade de experimentos (AMARAL, 2014). Denomina-se um projeto fatorial completo quando são utilizadas todas as combinações possíveis dos níveis para o estudo dos efeitos principais e interações dos fatores na variável resposta (CARVALHO, 2013).

Normalmente, os projetos fatoriais são executados em dois ou três níveis por fator. No presente trabalho será utilizado o planejamento fatorial completo de dois níveis com ponto central, visto que, tal metodologia é a mais empregada (MONTGOMERY, 2013; DEVOR *et al.*, 1992), e aplicável ao trabalho aqui proposto.

#### 2.4.1.1 Planejamento fatorial $2^k$

Para um experimento fatorial com  $k$  fatores, isto é,  $k$  variáveis controladas pelo experimentador, um planejamento completo de dois níveis que exige a realização de  $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$  experimentos, é denominado de projeto fatorial  $2^k$  (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Assim, as possíveis combinações da matriz experimental serão testadas, a fim de determinar os efeitos principais e das interações dos fatores.

Ao analisar as variáveis respostas, será possível verificar se o efeito de uma variável depende do nível de outra, o que caracteriza a interação de duas variáveis, denominando-o por efeito de interação. A ausência dessa dependência pode ser caracterizada como efeito principal, que é a diferença entre a resposta média no nível superior e inferior de um determinado fator, independente da variação (ausência ou presença) de outro fator.

Nos planejamentos fatoriais  $2^k$ , costuma-se identificar os níveis superior e inferior com os sinais (+1 e -1), respectivamente. A Tabela 3 mostra a matriz experimental considerando três fatores (a, b e c), sendo testado cada parâmetro em dois níveis (+1, -1). Em geral, o presente exemplo é descrito por vários autores que estudam técnicas de planejamento e análise de experimentos (MONTGOMERY, 2013; DEVOR *et al.*, 1992). As respostas correspondentes a cada tratamento estão descritas na coluna  $y_i$ , sendo a ordem de realização do teste randomizada.

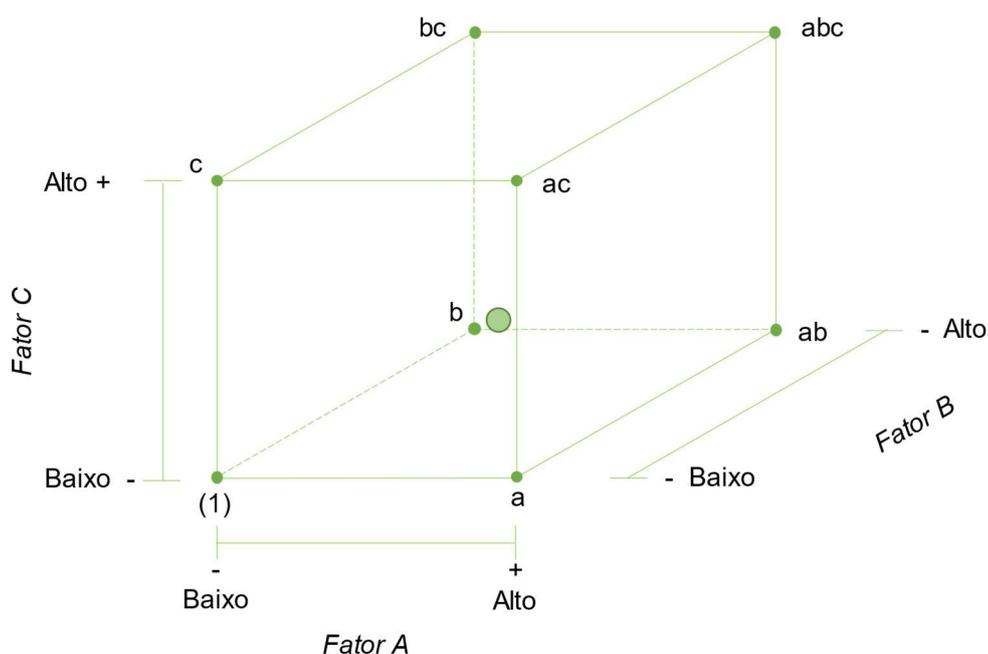
Tabela 3 – Matriz de planejamento do experimento fatorial  $2^3$ .

Experimento	Fatores de controle			Ordem de teste	Resposta ( $y_i$ )
	a	b	c		
1	-1	-1	-1	6	$y_1$
2	+1	-1	-1	8	$y_2$
3	-1	+1	-1	1	$y_3$
4	+1	+1	-1	2	$y_4$
5	-1	-1	+1	5	$y_5$
6	+1	-1	+1	3	$y_6$
7	-1	+1	+1	4	$y_7$
8	+1	+1	+1	7	$y_8$

Fonte: (DEVOR *et al.*, 1992; MONTGOMERY, 2013).

A matriz experimental fatorial  $2^3$  pode ser observada geometricamente em um cubo, com os níveis codificados (- e +) mínimo e máximo, respectivamente. A matriz apresenta três fatores (a, b e c), conforme mostra a Figura 12.

Figura 12 – Representação geométrica dos tratamentos do planejamento fatorial  $2^3$  em um cubo.



Fonte: Adaptado de (MONTGOMERY, 2013).

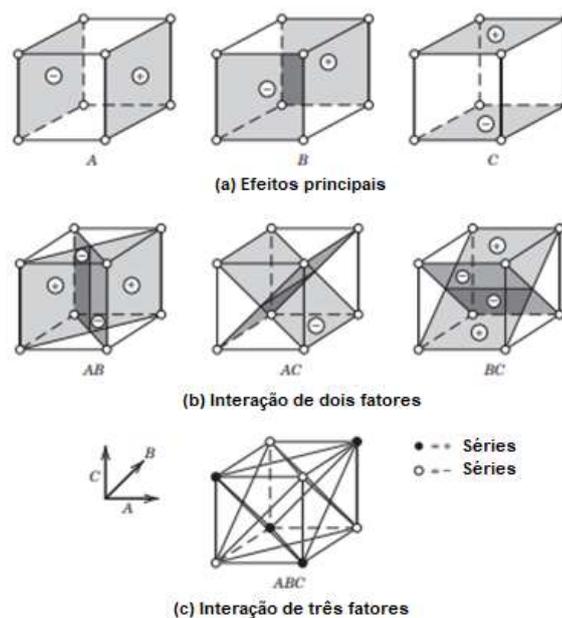
Montgomery (2013) descreve o modelo estatístico para um experimento fatorial  $2^3$ , por meio da Equação 4, obtida a partir dos efeitos principais e de interação entre os fatores.

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\tau\beta\gamma)_{ijk} + \varepsilon_{ijk} \quad (4)$$

Em que:  $\mu$  é a média dos resultados,  $\tau_i$  é o efeito principal do fator a,  $\beta_j$  é o efeito principal do fator b,  $\gamma_k$  é o efeito principal do c,  $(\tau\beta)_{ij}$  é o efeito de interação entre os fatores a e b,  $(\tau\gamma)_{ik}$  é o efeito de interação entre os fatores a e c,  $(\beta\gamma)_{jk}$  é o efeito de interação entre os fatores b e c,  $(\tau\beta\gamma)_{ijk}$  é o efeito de interação dos fatores a, b e c e  $\varepsilon_{ijk}$  é o erro experimental.

Na Figura 13 é apresentado os efeitos principais e de interação representados geometricamente em cubos. Observa-se na Figura 13a as faces correspondem aos níveis mínimos (-) e máximos (+). Já na Figura 13b percebe-se a interação entre dois fatores em seus níveis - e + e na Figura 13c é apresentada a representação geométrica de contrastes correspondentes a interação entre três fatores e seus níveis.

Figura 13 - Representação geométrica correspondente aos a) efeitos principais, b) interação entre dois fatores e c) interação entre três fatores.



Fonte: Adaptado de (MONTGOMERY, 2013).

#### 2.4.1.2 Análises estatísticas do projeto fatorial $2^k$

Inicialmente, faz-se necessário avaliar os efeitos (principais e de interação) calculados, observando sua significância para o modelo no projeto fatorial  $2^k$ . Para tal, normalmente, utiliza-se *softwares* estatísticos para analisar o gráfico de probabilidade semi-normal, a fim de selecionar os efeitos significantes para o modelo, além de verificar a magnitude dos efeitos escolhidos, por meio do gráfico de Pareto com o limite de *Bonferroni* e valor-t.

As avaliações das significâncias e a falta de ajuste dos modelos são obtidos por meio da análise de variância (ANOVA), com um nível de significância de 95% ( $\alpha = 0,05$ ), além de analisar o coeficiente de determinação múltipla ( $R^2$ ),  $R^2$  ajustado e o  $R^2$  de previsão.

Após realizar a análise de variância para o projeto fatorial, segundo Buton (2002), é usual ajustar, aos dados, um modelo de regressão que relacione a variável resposta do experimento aos efeitos principais e de interação que o gráfico de Pareto e a análise de variância indicaram como significativos (VASCONCELOS, 2004).

Werkema e Aguiar (1996) descrevem que o modelo de regressão ajustado aos dados pode ser utilizado para gerar os valores preditos para a variável resposta, em que são utilizados nos cálculos dos resíduos associados ao experimento, que por sua vez terão a função de validar ou não os resultados obtidos por meio da análise de variância (VASCONCELOS, 2004).

Montgomery e Runger (2003) relatam que é fácil obter os resíduos a partir de um projeto fatorial  $2^k$ , através do ajuste de um modelo de regressão aos dados. Caso os efeitos principais e de interação dos fatores forem significantes, o modelo denominado por regressão linear múltipla pode ser explicado a partir da Equação 5.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \beta_3 x_1 x_2 + \varepsilon \quad (5)$$

Em que:  $\beta_0$  é o intercepto da superfície de resposta,  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$  são coeficientes de regressão,  $x_1, x_2, \dots, x_k$  são variáveis que representam os níveis dos  $k$  fatores e  $\varepsilon$  é um componente do erro aleatório (erro experimental).

A validação dos modelos no projeto fatorial  $2^k$  pode ser realizada com auxílio de *software* estatístico, observando as ferramentas de diagnóstico. A partir deste, são gerados vários gráficos para detectar as anomalias presentes nos dados, como o gráfico de previsto versus real, resíduos versus previsto, Box Cox. Tais análises podem permitir a identificação dos experimentos ou dados espúrios, realizando a remoção a fim de não influenciar o ajuste do modelo.

## **2.4.2 Planejamento estatístico de mistura**

### **2.4.2.1 Conceitos e aplicações**

A elaboração de estudos envolvendo os ligantes álcali-ativados, normalmente, fazem o uso de dosagens fundamentadas em proporções descritas na literatura (ODERJI *et al.*, 2019; YOUSEFI ODERJI, CHEN e JAFFAR, 2017). Todavia, as diversas possibilidades de ingredientes (precursores, ativadores, agregados, aditivos e adições), além das múltiplas respostas podem dificultar a experimentação. Assim, faz-se necessário desenvolver métodos alternativos de dosagem, que alinhem as características das matérias-primas com as propriedades físicas, mecânicas, mineralógicas, entre outras.

Nesse sentido, o delineamento estatístico de experimentos com misturas permite a elaboração de projetos concisos, determinando a proporção ótima entre os materiais, a partir de modelos estatísticos de previsão concebidos com resultados experimentais obtidos com formulações pré-estabelecidas.

Diversos trabalhos relacionados ao setor da construção civil apresentaram desempenho satisfatório na dosagem de misturas geopoliméricas autoadensáveis (ALMEIDA *et al.*, 2020), de pastas geopoliméricas (ROMAGNOLI *et al.*, 2012), de argamassas geopoliméricas de baixa densidade (MERMERDAS *et al.*, 2017), de fibrocimentos (DIAS *et al.*, 2010; DIAS, SAVASTANO JR., JOHN, 2010; DIAS *et al.*, 2018) e de argamassas autoadensáveis a base de cimento Portland (AZIMINEZHAD *et al.*, 2018).

Henri Scheffé em 1958, baseando-se no estudo de Claringbold (1955), relata que as formulações de um projeto de mistura podem ser dispostas por meio de pontos em uma região experimental denominada Simplex. Neste mesmo trabalho, Henri

Scheffé apresenta o uso de modelos empíricos à previsão das propriedades das misturas, intitulado posteriormente como polinômio canônico de Scheffé.

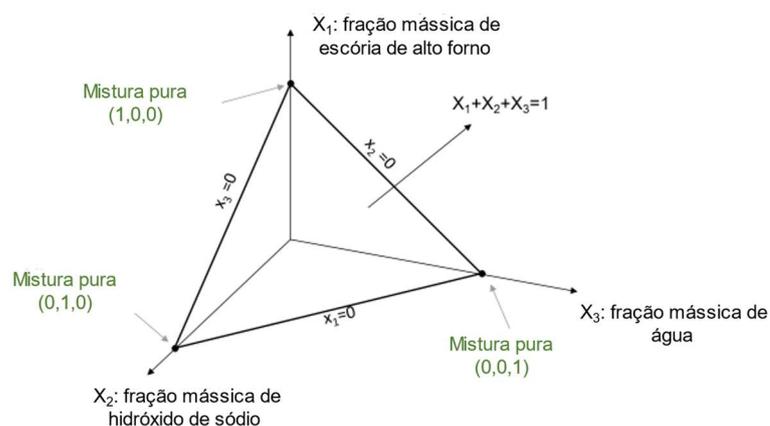
A metodologia desenvolvida por Scheffé consiste em uma mistura com  $q$  ingredientes e que  $X_i$  representa a fração mássica (ou volumétrica) do  $i$ ésimo ingrediente da mistura. A fração mássica corresponde à razão entre a massa do ingrediente em relação a soma de todos os componentes da mistura, não sendo superior a 1, conforme Equação 6.

$$\sum_{i=1}^q X_i = 1 ; 0 \leq X_i \leq 1 \quad (6)$$

As propriedades aferidas dependem intrinsecamente das proporções das frações correspondente a cada formulação, o que permitirá a elaboração dos modelos de regressão (SCHEFFÉ, 1958; PIEPEL, 2006; CORNELL, 2002; JAVIER, 2015; ANDERSON, WHITCOMB e BEZENER, 2018).

A região Simplex pode ser compreendida como o espaço geométrico que contém todos os pontos experimentais cuja soma das frações dos ingredientes corresponde a 1, incluído as misturas puras. Como exemplo, consideremos a mistura constituída de escória de alto forno, hidróxido de sódio e água, sendo representadas respectivamente,  $X_{Eaf}$ ,  $X_{HaOH}$  e  $X_{H2O}$ , conforme apresentado na Figura 14.

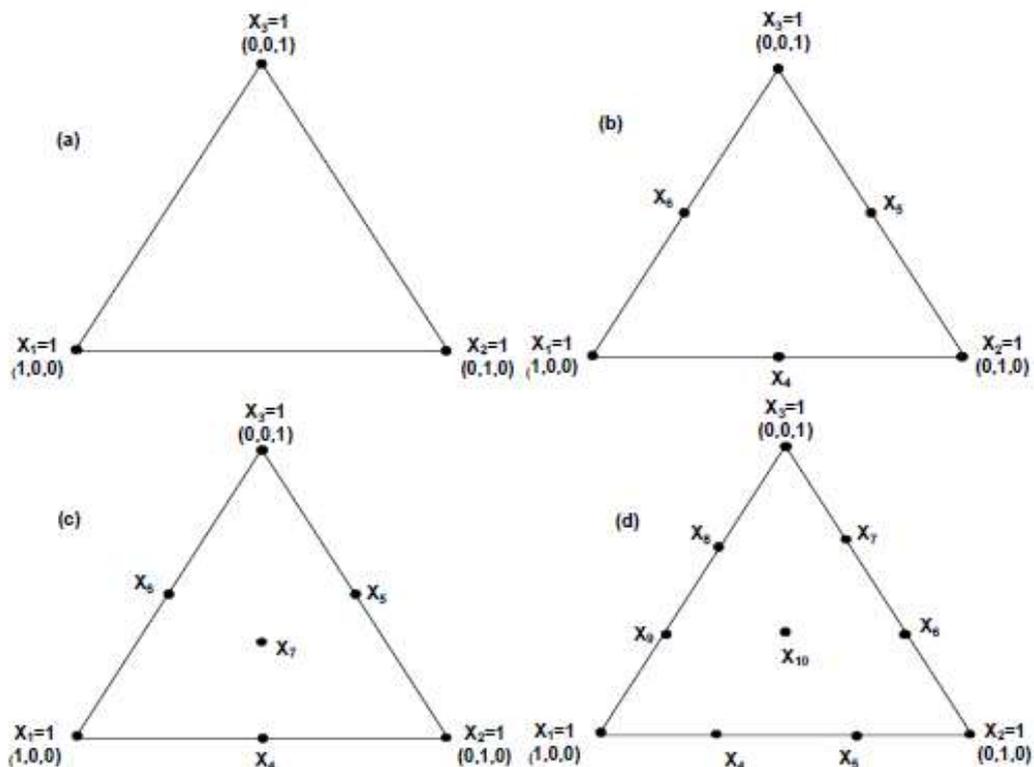
Figura 14 – Região triangular (Simplex) que abrange todos os pontos cujas somas das frações dos ingredientes ( $X_i$ ) são iguais a 1.



Fonte: Adaptado de (DIAS, 2011).

A partir dos conceitos desenvolvidos por Henri Scheffé em 1958, a distribuição dos pontos na região Simplex depende da resolução desejada para o delineamento experimental. Os pontos no Simplex podem dar origem a resolução 1 (linear, conforme Figura 15a), 2 (quadrática, conforme Figura 15b), 3 (cúbico simples, conforme Figura 15c) e 4 (cúbico completo, conforme Figura 15d), onde uma maior resolução implica em regiões mais bem caracterizadas. No entanto, dependendo do número de ingredientes no projeto de mistura, associados a altas resoluções podem inviabilizar e tornar o estudo dispendioso. A adição estratégica de pontos ao planejamento de mistura, como os axiais e centroide, implicam em uma caracterização mais precisa da região experimental.

Figura 15 - Sistema hipotético de coordenadas simplex para geração de modelos: a) lineares; b) quadráticos; c) cúbicos simples; d) cúbicos completos.



Fonte: (ALMEIDA, 2020).

Scheffé tomou como base os polinômios: linear (Equação 7), quadrático (Equação 8) e de graus (ou ordens) superiores, à resolução desejada ao projeto de mistura, imaginando empregá-lo como modelos para ajuste dos dados experimentais.

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q \beta_i X_i \quad (7)$$

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q \beta_i X_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j \quad (8)$$

Em que:  $X_i$  é a fração (mássica ou volumétrica) do  $i$ ésimo ingrediente,  $q$  é o número de ingredientes no projeto experimental,  $\hat{y}$  é o valor previsto pelo modelo para a propriedade em análise,  $\beta_i$  é o coeficiente constante do termo  $X_i$  do polinômio de ajuste, assim como  $\beta_{ij}$  é o coeficiente para  $X_i X_j$  e  $X_i$  é a proporção do  $i$ ésimo material constituinte.

Segundo Cornell (1973), os polinômios canônicos de Scheffé representam a aplicação simples e fácil para o ajuste de dados nos projetos de misturas. Ainda, de acordo com Cornell (2002), os modelos permitem relacionar as respostas experimentais das misturas com a proporção dos ingredientes, possibilitando: i) avaliar a influência de cada ingrediente e de suas interações nas respostas; ii) identificar os componentes com maior efeito sobre determinada resposta; iii) realizar previsões de comportamento para formulações, ainda que elas não tenham sido caracterizadas no estudo experimental e; iv) determinar qual a proporção ótima entre os ingredientes, a fim de se alcançar os valores desejáveis a cada resposta.

Os projetos *Optimal* gerados a partir de algoritmo computacional são apropriados em regiões experimentais de forma irregular e em modelos não padronizados. A partir dos algoritmos de troca de ponto (*Point Exchange*) e/ou troca de coordenadas (*Coordinate Exchange*) as formulações do projeto são geradas, selecionando os pontos de forma estratégica a fim de otimizar um critério pré-selecionado (MOHAMED, HASAN MASOOD e LAL BHOWMIK, 2016; MYERS, MONTGOMERY e ANDERSON-COOK, 2016). Dentre os critérios de otimização disponíveis à elaboração de projetos estatísticos ótimos, a *I-Optimality* (também conhecida como IV-, Q- e V- *Optimality*) representa a estratégia que minimiza ao máximo a variação média da previsão sobre a região de interesse (MONTGOMERY, 2013).

Normalmente, o critério I é usado para projetos de segunda ordem, que são muito importantes na otimização, por exemplo, o polinômio quadrático de Henri Scheffé (1958) (MONTGOMERY, 2013). A metodologia empregada neste tipo de

experimento estatístico, envolve primeiramente, a escolha de uma região de interesse para o experimento e, em seguida, seleciona-se os candidatos que satisfaça a consideração inicial, determinado assim o projeto ótimo (MONTGOMERY, 2013; MOHAMED, HASAN MASOOD E LAL BHOWMIK, 2016).

Recomenda-se utilizar o critério *I-Optimality* para construir projetos de superfície de resposta quando o objetivo é otimizar as configurações das variáveis controle e um processo que exija maior precisão na estimativa. Ademais, a redução da variação média da previsão resulta em uma melhor precisão do projeto experimental. A *I-Optimality* pode adicionar restrições na região de interesse, por exemplo, excluir uma região onde as respostas não podem ser medidas (MOHAMED, HASAN MASOOD e LAL BHOWMIK, 2016).

#### 2.4.2.2 Análises estatísticas do planejamento experimental de mistura

Nas análises das misturas avaliadas, a influência de cada ingrediente nas propriedades em estudo pode ser verificada a partir da determinação da correlação linear entre duas variáveis (Equação 9), por meio da relação entre a resposta experimental e as frações de cada material.

$$r = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \frac{(X_i - \bar{X})}{S_x} \frac{(Y_i - \bar{Y})}{S_y} \quad (9)$$

Em que: N representa o número de formulações avaliadas,  $X_i$  é a  $i$ ésima fração do material considerado,  $\bar{X}$  é a média das frações do material,  $S_x$  é o desvio padrão das frações do material,  $Y_i$  é o  $i$ ésimo valor para a propriedade considerada,  $\bar{Y}$  é o valor médio para a propriedade considerada e  $S_y$  é o desvio padrão dos valores para a propriedade considerada.

Os polinômios de Scheffé podem ser avaliados a partir dos coeficientes de determinação  $R^2$ ,  $R^2$  ajustado ( $R^2_{adj}$ ) e  $R^2$  de previsão ( $R^2_{pred}$ ).

O parâmetro estatístico  $R^2$  (Equação 10) expressa o quanto o modelo foi capaz de representar os dados experimentais obtidos. Na avaliação da correlação linear, o parâmetro estatístico ( $R^2$ ) varia entre -1 e 1, em que, quando o módulo do valor se

aproximar de 1, conclui-se que existe uma forte correlação entre as variáveis. Além disso, o valor positivo ou negativo demonstra, respectivamente, incremento ou redução da propriedade com o aumento da fração de determinado ingrediente. Ainda, quando o valor se aproximar de zero, é um indicativo que não existe correlação linear entre a fração do ingrediente e a propriedade analisada.

O  $R^2_{adj}$  (Equação 11) é um fator de correlação mais eficiente para avaliar a precisão dos modelos e leva em consideração o número de parâmetros do modelo ( $p$ ) e o grau de liberdade dos valores experimentais observados em relação aos valores teóricos previstos pelos modelos. Já o  $R^2_{pred}$  é uma medida da precisão do modelo em prever uma medida (Equação 12). Quanto mais o  $R^2$ ,  $R^2_{adj}$  e  $R^2_{pred}$  se aproximam de 1, mais o modelo se aproxima dos resultados experimentais.

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (10)$$

$$R^2_{ajustado} = 1 - \frac{SSE/(N - p)}{SST/(N - 1)} \quad (11)$$

$$R^2_{pred} = 1 - \frac{SST}{SST + SSE} \quad (12)$$

Em que: SST é a soma total dos quadrados dos desvios dos valores experimentais em relação à média experimental,  $y_i$  é o  $i$ ésimo valor experimental,  $\bar{y}$  é a média dos valores experimentais, SSE é a soma dos quadrados dos desvios dos valores experimentais em relação ao valor previsto pelo modelo, N é o número de resultados experimentais,  $\hat{y}_i$  é o  $i$ ésimo valor previsto pelo modelo e SSR é a soma dos quadrados dos desvios devido ao modelo.

O valor-F, parâmetro estatístico determinado conforme a Equação 13 pode ser comparado com o F crítico, que é obtido conforme a distribuição de Fisher-Snedecor (MAGALHAES e DE LIMA, 2011), de acordo com o nível de significância adotado, com grau de liberdade da soma dos quadrados dos desvios devido ao modelo e com o grau de liberdade da soma dos quadrados dos desvios dos valores experimentais em relação ao valor previsto pelo modelo.

$$F = 1 - \frac{SSR/(p - 1)}{SSE/(N - p)} \quad (13)$$

Além disso, a falta de ajuste (*lack of fit*) também é um parâmetro estatístico importante para avaliar a qualidade de um modelo por meio da repetibilidade dos resultados. Supondo que as propriedades de um projeto experimental tenham sido medidas em duplicata e que sejam, hipoteticamente, adotados modelos lineares para representá-las, então, para cada valor de X existem dois valores de Y distintos. Neste contexto, qualquer que seja o modelo adotado para representar a propriedade, ele não poderá passar simultaneamente pelos dois valores medidos, restando resíduos, que podem ser atribuídos. A soma quadrática residual não contemplada pelo modelo pode ser associada aos erros aleatórios e à falta de ajuste, sendo que, a parcela inerente à falta de ajuste pode ser amenizada, adotando-se um modelo de ordem superior (NETO *et al.*, 2010).

### 2.4.3 Otimização múltipla

A otimização múltipla no projeto fatorial permite a escolha da meta desejada para cada fator e resposta, por meio da maximização, minimização, dentro do intervalo, nenhum (apenas para respostas) e definir um valor exato (apenas para fatores). Além disso, pode ser atribuído um grau de importância diferente a cada objetivo visando ajustar o formato de sua função.

Na otimização numérica, não é possível atribuir um critério a uma resposta, a menos que se tenha um modelo. Com isso, faz-se necessário verificar a avaliação do projeto, através da estatística ANOVA e gráficos de diagnósticos. Essas ferramentas são usadas para garantir que os modelos forneçam uma boa estimativa da verdadeira superfície de resposta.

Os gráficos de contorno e superfície 3D da função desejável em cada tratamento ótimo podem ser utilizados para explorar a função no espaço fatorial, com a possibilidade de representar graficamente qualquer resposta individual para mostrar o ponto ideal. Além disso, pode auxiliar na compreensão da superfície de respostas relacionando com a função desejabilidade, já que, pode haver dois ou mais pontos máximos devido a curvatura.

A otimização numérica encontra um ponto que maximiza a função desejabilidade, encontrando um bom conjunto de condições que atendam a todos objetivos. As características de uma meta podem ser alteradas ajustando o peso ou a importância. Para várias respostas e fatores, todos os objetivos são combinados em uma função de conveniência.

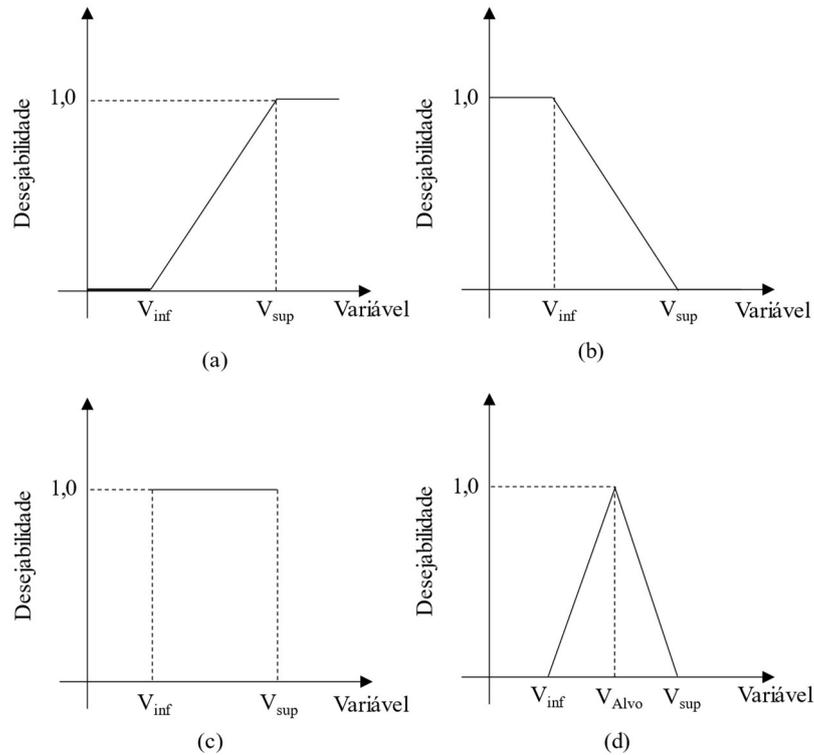
No delineamento estatístico de mistura, a utilização do método de otimização múltipla no processo de dosagem possibilita a escolha da formulação com desempenho promissor. Por exemplo, tal aplicação permite relacionar as múltiplas propriedades de uma matriz cimentícia relacionando suas propriedades mecânicas e seu comportamento reológico.

Derringer e Suich (1980) desenvolveram um método de otimização múltipla baseado na função desejabilidade global (D), que consiste na média geométrica das desejabilidades individuais ( $d_i$ ) a partir da solução (Equação 14). As desejabilidades são valores (peso ou pontuação) entre 0 e 1, dado ao valor de cada variável por meio de funções desejabilidade de maximização (Figura 16a), de minimização (Figura 16b), de alvo (Figura 16c) ou de faixa (Figura 16d). O método desenvolvido por Derringer e Suich (1980) busca maximizar a desejabilidade global da solução.

$$D = \sqrt[k]{d_1 \times d_2 \times d_3 \times \dots \times d_k} \quad (14)$$

Em que D é a desejabilidade global,  $k$  é o número de variáveis de resposta e fatores, quando necessário, considerados na otimização e  $d_i$  é a desejabilidade obtida para a solução referente a  $i$ ésima variável.

Figura 16 - Exemplos de funções de desejabilidade para: (a) maximização de uma variável, (b) minimização de uma variável, (c) tendo um valor da variável como alvo e (d) valores para a variável dentro de uma faixa pré-estabelecida.



Fonte: (DERRINGER e SUICH, 1980).

## 2.5 CONSIDERAÇÕES

Esta dissertação estudou a otimização do tratamento térmico dos RCA, visando sua reutilização à produção de cimentos álcali-ativados. Esta solução pode contribuir para a redução dos efeitos patogênicos gerados pelas fibras de amianto nos seres humanos, além de representar uma alternativa para a disposição inadequada nos aterros sanitários e nos centros urbanos, reduzindo assim os riscos de contaminação.

Para tal, foram selecionadas as variáveis essenciais para o tratamento térmico, empregando a ferramenta estatística (projeto fatorial  $2^k$ ) para avaliar sua contribuição nas respostas experimentais. A solução do projeto fatorial visa a eliminação da crisotila, associado a redução do gasto energético e emissão de  $CO_2$ . Assim, a conversão de um resíduo perigoso descartável pode-se tornar em uma matéria-prima com valor agregado.

Em virtude da composição química favorável dos  $RCA_T$ , a aplicação deste na produção dos cimentos álcali-ativados de uma parte, representa uma alternativa ao cimento Portland, com a possibilidade de reduzir a emissão de  $CO_2$ . De forma auxiliar, pretende-se empregar o delineamento estatístico de mistura para avaliar a influência dos materiais nas propriedades dos CAA.

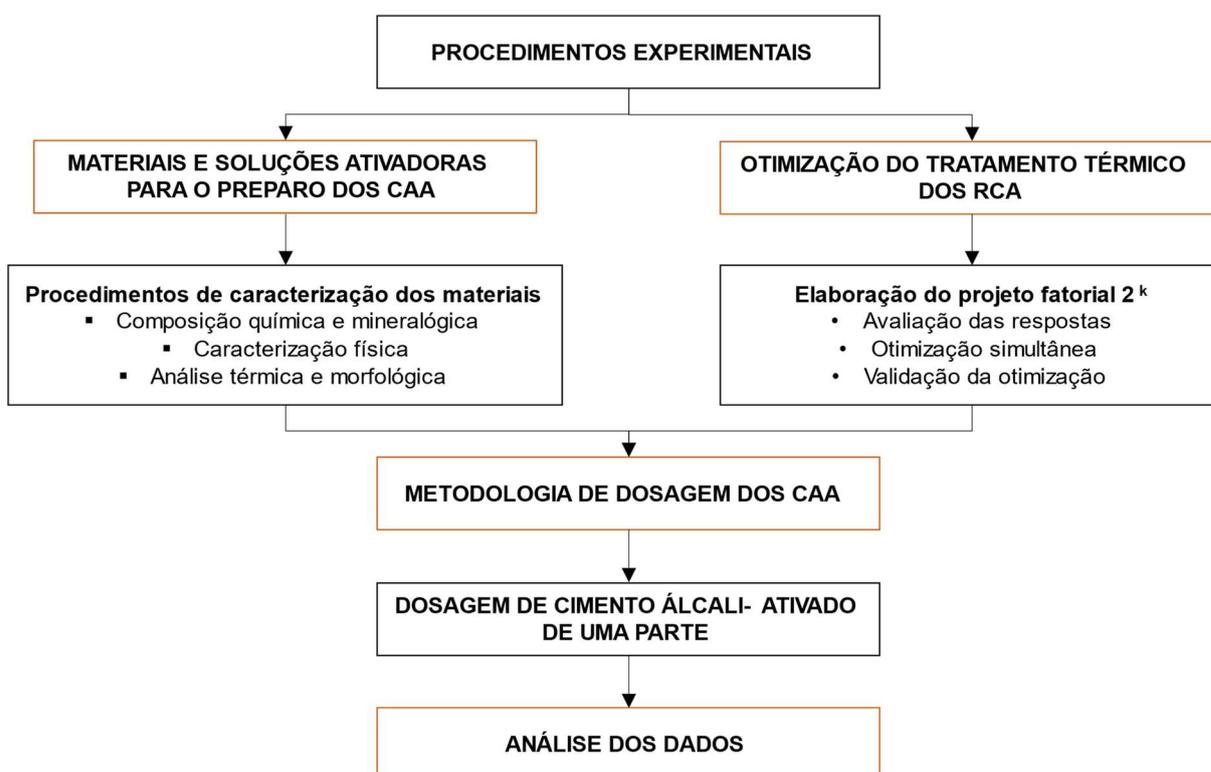
Neste sentido, pretende-se compreender a cinética de reação das pastas, retração por secagem e química semelhante as pastas de cimento Portland, compreendendo ainda o comportamento do  $RCA_T$  na produção das pastas álcali-ativadas.



### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho foi aplicado um projeto fatorial  $2^k$  a fim de se determinar os parâmetros ótimos do tratamento térmico dos resíduos de cimento-amianto (RCA), visando simultaneamente a desidroxilação completa da crisotila e o preparo do precursor para os cimentos álcali-ativados (CAA). Os estudos de dosagem dos CAA foram feitos empregando-se projetos estatísticos de mistura. Assim, as pastas álcali-ativadas foram avaliadas quanto as propriedades no estado endurecido. A Figura 17 apresenta o fluxograma do programa experimental.

Figura 17 – Fluxograma do programa experimental.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

#### 3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Para a dosagem das pastas de cimento álcali-ativado, foi utilizado um material precursor, ativador alcalino sólido e água.

O material precursor utilizado na dosagem dos cimentos álcali-ativados foram RCA tratados termicamente ( $RCA_T$ ). As amostras de RCA foram extraídas de telhas

coletadas em residências na cidade de Salvador, Bahia, Brasil. As telhas foram produzidas com espessura nominal igual a 4 mm, largura igual a 60 cm e comprimento igual a 213 cm, em máquina Hatschek, ficando expostas ao intemperismo por aproximadamente 23 anos.

Em virtude de composição química favorável dos  $RCA_T$ , associado a destinação adequada de um resíduo perigoso, a avaliação da compatibilidade à produção de cimentos álcali-ativados seria fundamental para a redução dos impactos ambientais.

Na dosagem do CAA de uma parte foi empregado um metassilicato de sódio sólido ( $Na_2SiO_3$ ), da marca Auro's Química, com 28,5 a 30% de  $Na_2O$ , 27,5 a 30% de  $SiO_2$  apresentando uma relação de ( $SiO_2/Na_2O$ ) entre 0,965 e 1,05, e  $H_2O$  entre 40 e 44%.

### 3.2 PROCEDIMENTOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para realizar a caracterização dos materiais, inicialmente, cada amostra de RCA e  $RCA_T$  foi homogeneizada e quarteada manualmente.

As amostras do RCA, aleatoriamente coletadas de um lote com aproximadamente 30 telhas, foram submetidas à lavagem branda em água corrente para a remoção de materiais depositados nas suas superfícies. Em seguida, as telhas foram cominuídas usando um soquete Marshall, obtendo peças com comprimento irregular, variando entre 10 e 50 mm, possibilitando sua colocação no forno elétrico para a realização do tratamento térmico. O material obtido após cominuição e antes do tratamento térmico será denominado de  $RCA_{nat}$ .

Os  $RCA_{nat}$  e  $RCA_T$  foram cominuídos em um moinho de bolas horizontal durante 8 h, peneirados na peneira ABNT # 200 (75  $\mu m$ ). Na sequência, os resíduos foram submetidos à caracterização por fluorescência de raios X (FRX), difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG/DTG) e à caracterização física.

As massas específicas dos materiais: O  $RCA_{nat}$  e  $RCA_T$  foram determinados por meio da técnica de Picnometria a gás hélio, utilizando o *equipamento AccuPyc II 1340 da Micromeritics*. A presente caracterização auxiliou na dosagem dos cimentos álcali-ativados, com o cálculo do consumo do material precursor.

As áreas superficiais específicas dos materiais:  $RCA_{nat}$  e o  $RCA_T$  foram determinadas pelo método BET utilizando um analisador de área superficial da *Micromeritics* modelo Gemini VII. Tal análise é fundamental para avaliar a reatividade das amostras, já que dois materiais de mesma granulometria, podem apresentar áreas superficiais diferentes, mediante à finura e rugosidade das partículas. Ademais, o processo de moagem associado ao tempo, temperatura e massa de material calcinado provavelmente deve influenciar essa propriedade.

As composições químicas dos resíduos de cimento-amianto naturais e tratados termicamente foram determinadas, na forma de óxidos, por meio da técnica de fluorescência de raios X (FRX), utilizando um espectrômetro da *Malvern Panalytical*, modelo Zetium. Esta técnica foi fundamental para administrar as proporções ideais de cada elemento químico que constitui os cimentos álcali-ativadas, além de auxiliar a caracterização mineralógica das fases cristalinas presentes nos  $RCA_{nat}$  e  $RCA_T$ .

A caracterização mineralógica do  $RCA_{nat}$  e  $RCA_T$  foram realizadas por difratometria raios X (DRX), utilizada para identificar e quantificar as fases mineralógicas presentes nos resíduos empregados, além de avaliar a reatividade do material precursor ( $RCA_T$ ) em função do teor de amorfo. Para esta determinação, utilizou-se um difratômetro de raios X, modelo D2 *Phaser*, com tubo de alvo de cobre (comprimento de onda igual a 0,1541 nm) de 30 kV e 10 mA, detector LYNXEYE XE-T. Os espectros de DRX foram obtidos para  $2\theta$  entre  $5^\circ$  a  $70^\circ$ , no modo contínuo, à taxa de  $0,02^\circ/s$ .

Para a identificação das fases cristalinas utilizou-se o *Software DifracEva* e o banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). A quantificação das fases, por sua vez, foi feita empregando-se o método Rietveld no software TOPAS da Bruker.

Foi realizada também a análise termogravimétrica (TGA) do  $RCA_{nat}$  e do  $RCA_T$ , visando a determinação do perfil de decomposição térmica, com as perdas de massa em função da temperatura. Para isto, utilizou-se um equipamento da Shimadzu, modelo TGA-51-H, com taxa de aquecimento de  $10^\circ C/min$ , na faixa de aquecimento entre 25 e  $1000^\circ C$ . A atmosfera do ensaio foi de nitrogênio, com vazão de 50 ml/min, com massas das amostras próximas a 5 mg. Assim, foi possível identificar os eventos principais de decomposição térmica dos  $RCA_{nat}$ , como o pico de desidroxilação da

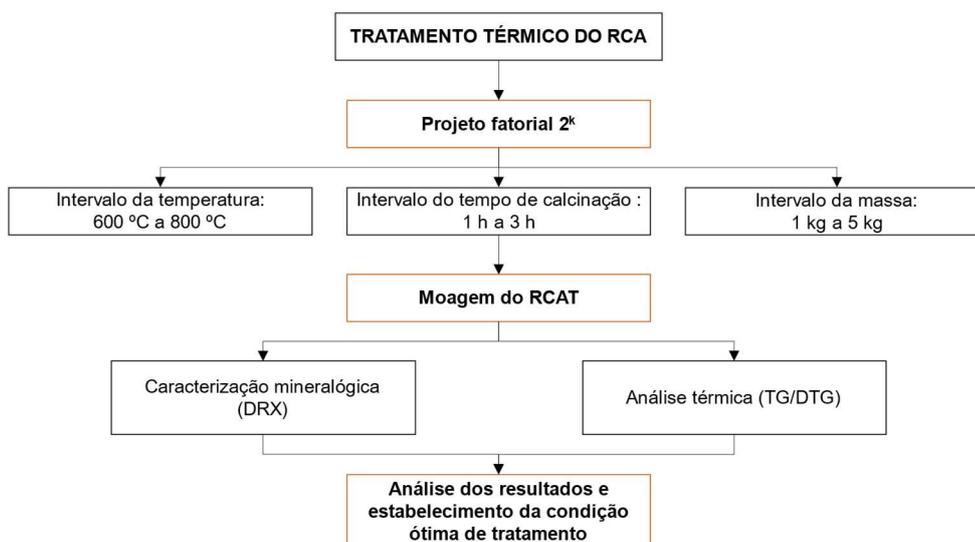
crisotila e de descarbonatação da calcita, além de observar o comportamento desses picos nos  $RCA_T$ , quantificando as perdas de massa.

Na avaliação da morfologia do  $RCA_{nat}$  (sem e após moagem), foi empregada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Tal análise foi realizada por meio de um microscópio eletrônico de varredura TESCAN, modelo Vega 3 LMU, com tensão de 15 kV e detector *Secondary Electrons* (SE). As amostras foram metalizadas com ouro e posicionadas em um *stub* com uma fita de carbono para a aquisição das imagens. Para as análises químicas pontuais (EDS), foi utilizado o detector de sinais EDS (*Energy Dispersive X-ray Detector*, EDX ou EDS).

### 3.3 PROCEDIMENTO PARA A OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO DO RCA

Para avaliar a eficiência do tratamento térmico dos resíduos cimento-amianto, aplicou-se um projeto fatorial  $2^k$  completo com ponto central. A presente metodologia permitiu a determinação das condições ótimas de tratamento térmico para que ocorresse a eliminação das fibras de crisotila, com o mínimo de descarbonatação e a máxima formação de belita ( $C_2S$ ). A Figura 18 descreve o programa experimental para o tratamento térmico do  $RCA_{nat}$ .

Figura 18 – Programa experimental fatorial  $2^k$  referente ao tratamento térmico RCA.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

Neste projeto, elaborado no *software Design Expert*<sup>®</sup>, foram selecionados os fatores (*k*): temperatura (**T**) e tempo de calcinação (**t**) e massa de RCA<sub>nat</sub> (**M**).

A Tabela 4 apresenta a matriz de planejamento fatorial com os respectivos níveis codificados e reais para os fatores em cada experimento. Os níveis mínimos e máximos adotados para o fator temperatura foram, respectivamente, 600 e 800 °C, compreendidos na faixa de temperatura em que ocorre a desidroxilação da crisotila. Para o fator tempo, os níveis mínimo e máximo foram, respectivamente, 1 e 3 h, considerando os tempos de calcinação adotados na literatura para o mesmo objetivo (KUSIOROWSKI, ZAREMBA e PIOTROWSKI, 2016). Foi adicionado o fator massa no planejamento fatorial no intuito de avaliar o efeito da massa de RCA<sub>nat</sub> na desidroxilação da crisotila, área superficial e na inércia térmica. Para este fator, os níveis foram delimitados pela capacidade do forno elétrico empregado no tratamento térmico.

Neste estudo, a variável taxa de aquecimento não foi otimizada, permanecendo constante (igual a 7 °C/min) em todos os experimentos. Todavia, acredita-se que este parâmetro possa influenciar na quantidade de CO<sub>2</sub> emitida, assim, deve ser analisada em estudos subsequentes.

A fim de se determinar o erro puro e a significância da falta de ajuste dos modelos, no projeto fatorial 2<sup>3</sup> foi prevista a realização de três repetições do tratamento correspondente ao ponto central (**T** = 700 °C, **t** = 2 h e **M** = 3 kg). Os experimentos foram identificados seguindo a nomenclatura: T/t/M, de acordo com os níveis reais dos fatores temperatura de calcinação (**T**), tempo de calcinação (**t**) e massa (**M**).

O tratamento térmico do RCA<sub>nat</sub> foi realizado em um forno elétrico Linn Elektro Therm, modelo KK-200. A temperatura foi elevada do ambiente até a temperatura de sinterização (600 °C, 700 °C e 800 °C), com a taxa de aquecimento igual a 20 °C/min (ver Tabela 1), temperatura na qual o material foi mantido pelo tempo de calcinação (**t**) correspondente (ver Tabela 4). O resfriamento das amostras se deu de forma natural no forno com o desligamento automático do sistema de aquecimento.

Tabela 4 – Representação dos experimentos randomizados do projeto fatorial 2<sup>3</sup>.

Experimento	Fatores/Níveis					
	Codificados			Reais		
	T	t	M	T (°C)	t (h)	M (kg)
800/3/5	-1	+1	+1	800	3	5
700/2/3	0	0	0	700	2	3
600/3/5	+1	+1	+1	600	3	5
800/1/5	-1	-1	+1	800	1	5
800/3/1	-1	+1	-1	800	3	1
700/2/3	0	0	0	700	2	3
600/1/1	+1	-1	-1	600	1	1
600/3/1	+1	+1	-1	600	3	1
600/1/5	+1	-1	+1	600	1	5
700/2/3	0	0	0	700	2	3
800/1/1	-1	-1	-1	800	1	1
<b>Mínimo</b>	<b>-1</b>	<b>-1</b>	<b>-1</b>	<b>600</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
<b>Máximo</b>	<b>+1</b>	<b>+1</b>	<b>+1</b>	<b>800</b>	<b>3</b>	<b>5</b>

Fonte: (O AUTOR, 2021).

Após o processo de calcinação dos ACW<sub>nat</sub> conforme rotinas experimentais apresentadas na Tabela 4, as amostras foram cominuídas em um moinho planetário (considerado por TAKIMI (2004) como moinho de baixa energia), durante 8 h. O material passante na peneira ABNT # 100 (150 µm) foi denominado por ACW<sub>T</sub>. O projeto fatorial teve como respostas experimentais, as propriedades listadas a seguir:

- teor de calcita (% calcita), teor de crisotila (% crisotila), teores dos polimorfos da belita (%  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S, %  $\beta$ -C<sub>2</sub>S e %  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S) e teor de amorfo (% amorfo), em relação à massa total, determinadas por DRX com quantificação Rietveld;
- emissão de CO<sub>2</sub> (% CO<sub>2</sub>), estimada por meio da comparação das perdas de massa entre 500°C e 900°C do RCA<sub>nat</sub> e RCA<sub>T</sub> nas análises termogravimétricas, descontando-se a perda de massa da crisotila quantificada por meio do método de Rietveld;
- consumo de energia (Con<sub>ener.</sub>), estimado a partir da Equação 15, envolve a temperatura e o tempo de calcinação correspondente a cada experimento do projeto fatorial 2<sup>3</sup>.

$$Con_{ener.} \left( \frac{kW.h}{kg} \right) = \frac{P \times t}{Mt} \quad (15)$$

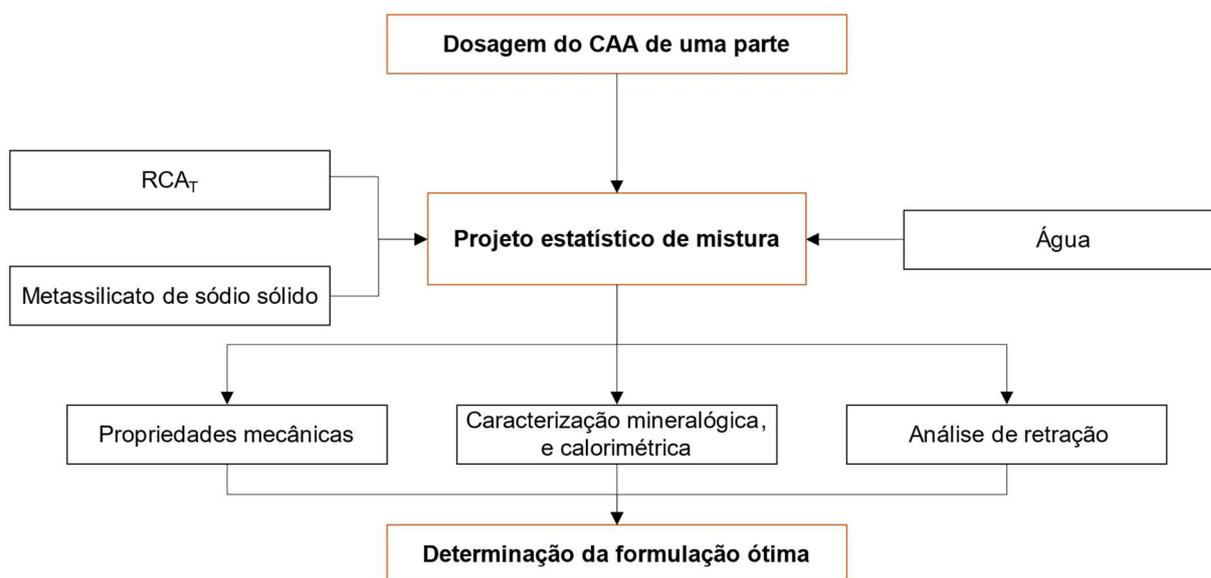
Em que:  $Con_{ener.}$  é a energia consumida durante o tratamento térmico (kW.h/kg),  $P$  é a potência (kW),  $t$  é o tempo de tratamento (h) e  $Mt$  é a massa do material tratado (kg).

As análises termogravimétricas e por difratometria de raios X seguiram os procedimentos descritos em 3.2.

### 3.4 METODOLOGIA DE DOSAGEM DOS CIMENTOS ÁLCALI-ATIVADOS

Na dosagem das pastas álcali-ativadas de uma parte, utilizou-se o projeto estatístico de mistura por meio da metodologia *Optimal Custom Design*, empregando o *software Design-expert*®, visando a otimização do projeto experimental. O fluxograma da Figura 19 detalha a metodologia proposta.

Figura 19 – Fluxograma do programa experimental à dosagem dos CAA de uma parte.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

Neste projeto, inicialmente, foram determinados os limites mínimos e máximos das frações mássicas dos três componentes utilizados no projeto de mistura:  $RCA_T$ , metassilicato de sódio e água (Tabela 5). Os limites das frações mássicas do  $RCA_T$  e

água foram definidos a partir de estudo de prospecção em laboratório buscando a trabalhabilidade necessária para as misturas. Os limites do metassilicato de sódio sólido foram estabelecidos baseando-se nos estudos desenvolvido por Almakhadmeh e Soliman (2021), Alrefaei, Wang e Dai (2019) e Oderji *et al.* (2019) que aplicaram este ativador na produção de cimento álcali-ativado de uma parte, observado a solubilidade do ativador com o aumento da temperatura e, o efeitos de aditivos superplastificantes e retardantes na álcali-ativação.

Tabela 5 – Ingredientes e limites adotados no projeto de mistura em fração mássica.

Material	Níveis	
	Mínimo	Máximo
$X_{\text{RCAT}}$	0,600	0,706
$X_{\text{MSS}}$	0,000	0,106
$X_{\text{H}_2\text{O}}$	0,294	0,400

Fonte: (O AUTOR, 2021).

Para a elaboração do projeto experimental do tipo *I-Optimal Custom Design*, foi utilizado o algoritmo *Best* no software *Design Expert*<sup>®</sup>, a fim de selecionar as melhores formulações de base. A Tabela 6 apresenta as dezessete séries de base com os respectivos parâmetros de dosagem, como:

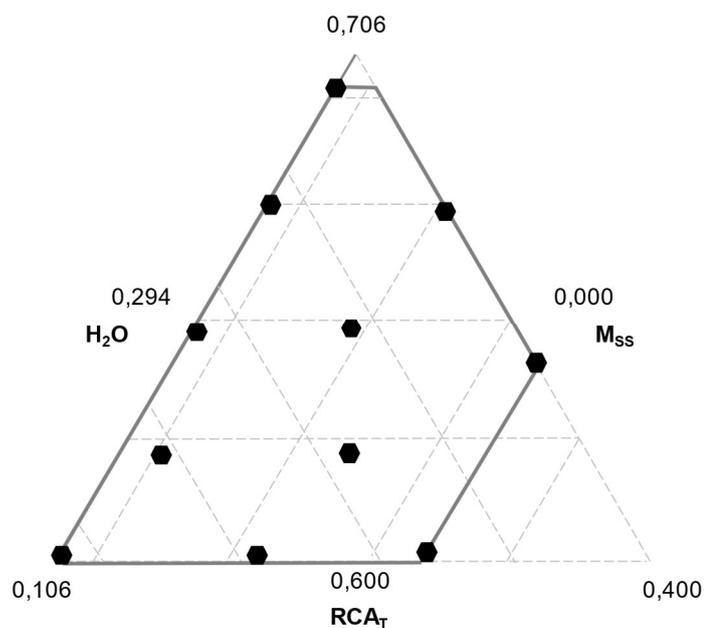
- a) a composição química do metassilicato de sódio sólido adotado neste estudo foi 30% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 30% de  $\text{SiO}_2$  e 40% de  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- b) a molaridade ( $\text{NaOH}$ ), calculada através da razão entre número total de moles de  $\text{NaOH}$  e o volume total de água nas misturas;
- c) as razões molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , determinadas pela razão entre os números totais de moles dos correspondentes óxidos nas misturas e;
- d) a concentração volumétrica de sólidos (CVS), que consiste na razão entre o volume de sólidos e o volume total das misturas.

Dentre as séries selecionadas, onze são formulações adotadas para estimar os coeficientes dos termos no modelo. As demais séries foram adicionadas para melhorar as estimativas dos coeficientes do modelo, a significância da falta de ajuste,

além de apoiar a otimização e fornecer uma estimativa de erro puro, por meio da repetição do centróide e de pontos estrategicamente selecionados. Para efeito comparativo, algumas formulações não apresentaram o metassilicato de sódio sólido na composição.

A Tabela 6 apresenta as formulações de base estabelecidas e randomizadas pelo *software Design Expert*<sup>®</sup>, com as respectivas frações mássicas do  $RCA_T$  ( $X_{RCA_T}$ ), do metassilicato de sódio ( $X_{MSS}$ ) e da água ( $X_{H_2O}$ ). Figura 20 mostra a região dentro do simplex que atende às restrições impostas para as frações mássica dos ingredientes.

Figura 20 – Região experimental no diagrama que atende às restrições nas proporções de cada material.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

Tabela 6 – Formulações do projeto de mistura com as principais razões molares e demais parâmetros de dosagem.

Formulação (F)	Fração mássica			Molaridade (NaOH) Mols/L	Razões molares entre os principais óxidos				Relações mássicas	
	X <sub>RCA<sub>T</sub></sub>	X <sub>MSS</sub>	X <sub>H<sub>2</sub>O</sub>		SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O/ RCA <sub>T</sub>	CVS
1 e 2	0,600	0,071	0,329	2,200	9,087	3,357	53,947	1,540	0,596	0,649
3	0,621	0,044	0,335	1,399	8,501	3,589	81,480	0,971	0,568	0,581
4 e 8	0,648	0,058	0,294	2,060	8,735	3,493	56,988	1,198	0,490	0,653
5	0,600	0,040	0,360	1,184	8,444	3,613	95,396	0,916	0,627	0,546
6 e 10	0,672	0,000	0,328	0,133	7,608	4,010	646,136	0,105	0,488	0,411
7, 9 e 12	0,648	0,030	0,322	1,046	8,196	3,723	106,272	0,676	0,515	0,551
11	0,674	0,031	0,296	1,161	8,184	3,728	96,025	0,664	0,457	0,579
13 e 14	0,640	0,000	0,360	0,116	7,608	4,010	744,306	0,105	0,563	0,378
15	0,700	0,006	0,294	0,352	7,715	3,955	281,690	0,210	0,423	0,482
16	0,600	0,106	0,294	3,622	9,823	3,106	34,692	2,253	0,561	0,734
17	0,620	0,079	0,301	2,674	9,204	3,315	45,201	1,653	0,536	0,688
<b>Mínimo</b>	<b>0,600</b>	<b>0,000</b>	<b>0,294</b>	<b>0,116</b>	<b>7,608</b>	<b>3,106</b>	<b>34,692</b>	<b>0,105</b>	<b>0,423</b>	<b>0,378</b>
<b>Máximo</b>	<b>0,700</b>	<b>0,106</b>	<b>0,360</b>	<b>3,622</b>	<b>9,823</b>	<b>4,010</b>	<b>744,306</b>	<b>2,253</b>	<b>0,627</b>	<b>0,734</b>

Obs.: As séries 7, 9 e 12 correspondem a formulação do centroide e as séries 1 e 2, 4 e 8, 6 e 10 e 13 e 14 representam a repetição de pontos no design.

Fonte: (O AUTOR, 2021).

As pastas de cada formulação da Tabela 6 foram preparadas em misturador planetário de bancada com capacidade de 5 litros, em baixa rotação ( $62,5 \pm 5$  rpm). Inicialmente, o precursor ( $\text{RCA}\tau$ ) e o metassilicato de sódio sólido foram homogeneizados por 30 s. Em seguida, a água foi inserida dentro de um intervalo de 30 s, mantendo a argamassadeira em baixa rotação por mais 30 s e, que, em seguida foi desligada por 30 s, período utilizado para raspagem das laterais da cuba e da paleta. Por fim, a formulação foi misturada por mais um minuto e meio.

### **3.4.1 Caracterização das pastas álcali ativadas**

Após o preparo das pastas álcali-ativadas, as misturas foram avaliadas quanto às propriedades nos estados fresco e endurecido. As respostas experimentais no estado fresco foram obtidas com a avaliação da cinética de reação utilizando o método de calorimetria. Para caracterizar as pastas no estado endurecido foram realizadas análises das cinéticas de reações das misturas através do método de difratometria de raios X. Também foram avaliados ainda as retrações por secagem e química, e as propriedades mecânicas: resistência à compressão e tração por compressão diametral.

#### **3.4.1.1 Análise calorimétrica das pastas**

O fluxo de calor das pastas álcali-ativadas de uma parte promovido pelas reações de álcali-ativação foi determinado por meio da calorimetria. Para isto, foi utilizado um calorímetro isotérmico com quatro canais, da marca Calmetrix, modelo 4000 HPC. As pastas foram preparadas com um misturador portátil, em recipiente plástico durante 1 min. Em seguida, as amostras foram pesadas de imediato em balança eletrônica, com precisão de 0,001 g, e direcionadas para o equipamento. Estas análises foram realizadas durante as 72 h que sucederam a mistura dos materiais. Além do fluxo de calor ao longo do tempo, foi determinado o calor acumulado liberado ao completar o tempo de 72 h de ensaio.

#### 3.4.1.2 Análise mineralógica das pastas

As composições mineralógicas das pastas foram determinadas depois de 91 dias de cura úmida, empregando-se a técnica de difratometria de raios X, conforme procedimento descrito em 3.2. As amostras foram cominuídas por meio de um almofariz e pistilo de ágata, e peneiradas em malha 75  $\mu\text{m}$ , realizando a análise com a amostra passante nesta malha.

#### 3.4.1.3 Análise de retração por secagem das pastas

A retração por secagem ( $R_s$ ) das pastas foi determinada empregando-se o procedimento da norma NBR 15261 (ABNT, 2005), em que, as variações dimensionais das amostras foram registradas até sua estabilização. Estes procedimentos consistem em identificar a variação entre a barra padrão (referência) e o corpo de prova. Para tal, foram confeccionados três corpos de prova prismáticos por formulação, com dimensões de (25 x 25 x 285)  $\text{mm}^3$ .

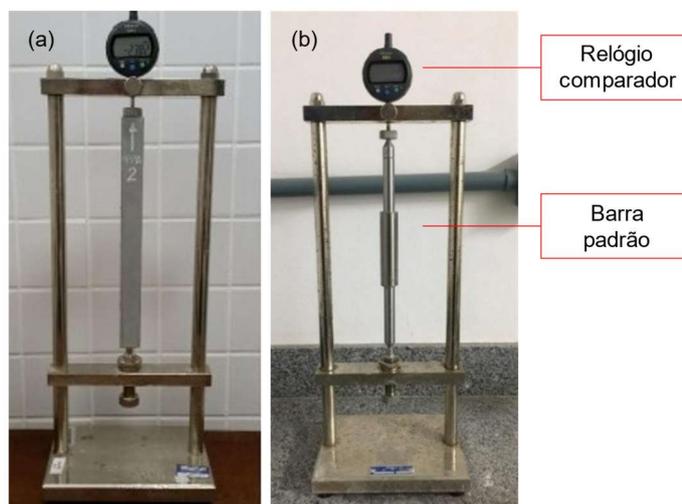
Segundo a NBR 15261 (ABNT, 2005), a moldagem deve ser efetuada em duas camadas, aplicando-se 25 golpes em cada camada com o soquete. A desmoldagem deve ocorrer após (48  $\pm$  6) h, em temperatura ambiente de (23  $\pm$  2)  $^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de (60  $\pm$  5) %. No entanto, neste trabalho os corpos de prova foram desmoldados após 24 h, em virtude das reações aceleradas das pastas álcali-ativadas. Em seguida, as amostras permaneceram em temperatura ambiente de (23  $\pm$  2)  $^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar de (50  $\pm$  5) %.

As medidas de comprimento foram feitas utilizando um pórtilo com um relógio comparador digital, com precisão de 0,001 mm. Para realizar as leituras, inicialmente, o aparato deve ser calibrado utilizando uma barra padrão, posicionando o corpo de prova no pórtilo na sequência e registrando o valor da diferença entre ambos. As leituras foram iniciadas após a desmoldagem dos corpos de prova, aferindo uma leitura por dia, até sua estabilização (ver Figura 21).

A variação dimensional leva em consideração a leitura inicial ( $L_i$ ) do comprimento no CP, a iésima leitura do comprimento ( $L_{xi}$ ) e a distância entre os pinos (G), conforme mostra a Equação 18.

$$\varepsilon_i = \frac{(L_{xi} - L_i)}{G} \times 100 \quad (18)$$

Figura 21 – Aparato para realização do ensaio de variação dimensional: leitura do corpo de prova (a); calibração com barra padrão (b).



Fonte: (O AUTOR, 2021).

#### 3.4.1.4 Análise de retração química das pastas álcali-ativadas

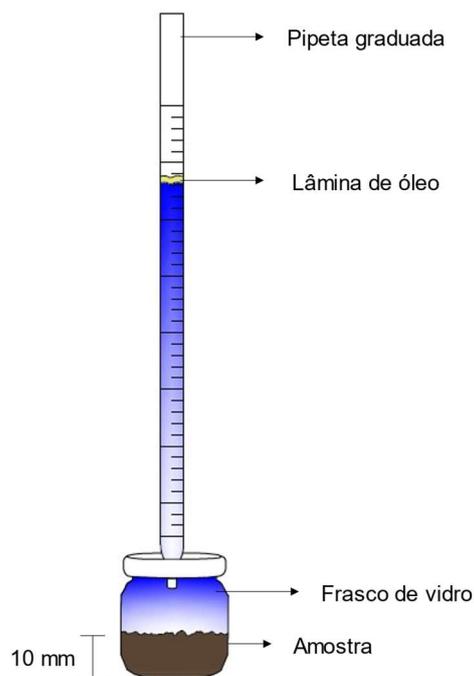
Para determinar a retração química ( $R_Q$ ) das pastas álcali-ativadas, empregou-se o método da ASTM C1608 – 17, aplicando o procedimento A. Após o preparo das pastas, este item orienta a determinação da massa de cada frasco de vidro vazio e a posicionar cuidadosamente a pasta no frasco de vidro até atingir uma altura entre 5 e 10 mm, na sequência.

Com a amostra na ampola, foi completamente preenchido com água deionizada, sem perturbar a amostra. Em seguida o frasco foi tampado com uma pipeta graduada (1/100) de 1 ml, e por meio de um orifício central, o tudo capilar foi preenchido com água, a fim de registrar a mudança de volume (Figura 22). Após o preenchimento, faz-se necessário a verificação da presença de bolhas de ar no frasco de vidro e na pipeta. Para evitar a evaporação da água, o menisco de água na pipeta foi coberto por uma lâmina de óleo vegetal.

Na sequência, as amostras foram direcionadas para um recipiente com água, em temperatura ambiente de  $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ . Nas primeiras 8 h após a mistura das pastas,

as leituras foram realizadas com o intervalo de 30 min. Após esse período, as medidas foram registradas a cada 24 h, até completar sete dias.

Figura 22 – Representação esquemática do aparato para realização do ensaio de retração química.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

Um teste branco foi realizado com o frasco totalmente cheio de água, a fim de monitorar a estanqueidade da instalação registrando possíveis alterações no volume de água durante o ensaio (CORDEIRO e KURTIS, 2017).

Os parâmetros descritos na Norma ASTM C1608 – 17 foram desenvolvidos para avaliar a retração química de pasta de cimento Portland. Com isso, a presente metodologia foi adaptada para analisar pastas álcali-ativadas, tendo em vista que estas misturas podem apresentar retrações significativamente superiores as misturas a base cimento Portland (CARTWRIGHT, RAJABIPOUR e RADLIŃSKA, 2015; DURAN ATIS *et al.*, 2009; PALACIOS e PUERTAS, 2007). A retração química foi calculada a partir da variação volumétrica registrada pela através da variação do nível da água no tubo em ml, e a massa de RCA<sub>T</sub> em gramas. A massa de RCA<sub>T</sub> no frasco foi determinada na Equação 19.

$$M_{RCA_T} = \frac{(M_{f+p} - M_{fv})}{\left(1,0 + \frac{a}{c}\right)} \quad (19)$$

Em que:  $M_{RCA_T}$  é a massa de  $RCA_T$  no frasco (g),  $M_{f+p}$  é a massa do frasco de vidro com a pasta álcali-ativada adicionada (g),  $M_{fv}$  é a massa do frasco vazio (g) e,  $a/c$  é a relação água/ $RCA_T$  por massa da pasta.

A retração química por unidade de massa de  $RCA_T$  no momento  $t$  foi calculada empregando-se a Equação 20.

$$R_{q(t)} = \frac{[h(t) - h(60min)]}{M_{RCA_T}} \quad (20)$$

Nesta equação,  $R_{q(t)}$  corresponde a retração química no tempo  $t$  (ml/g de  $RCA_T$ ) e  $h(t)$  é o nível de água no tubo capilar no momento  $t$  (ml).

#### 3.4.1.5 Caracterização mecânica das pastas endurecidas

Para a caracterização mecânica das pastas, foram moldados três corpos de prova cúbicos por série, com dimensões de  $(40 \times 40 \times 40)$  mm<sup>3</sup>. Estes cubos foram submetidos ao ensaio de compressão axial para a determinação da resistência à compressão ( $R_C$ ). A moldagem ocorreu imediatamente após o preparo das pastas, realizando o preenchimento dos moldes e adensamento em mesa vibratória por 10 s. A desmoldagem dos corpos de prova foi realizada após 24 h, e os corpos de prova permaneceram em cura (atmosfera saturada) em recipiente plástico ( $40 \times 70 \times 30$  mm) vedado (filme plástico PVC), a fim de manter a umidade relativa (aproximadamente  $90 \pm 5$  %), com temperatura ambiente de  $(25,0 \pm 2,0)$  °C, armazenando-os neste recipiente plástico.  $R_C$  foi determinada, após 3, 28 e 91 dias de cura, em três corpos de prova de cada formulação para  $R_C$ , utilizando-se o método descrito na NBR 13279 (ABNT, 2005).  $R_C$  foi calculada utilizando-se a Equação 21.

$$R_C = \frac{P}{A} \quad (21)$$

Em que  $P$  é a carga máxima aplicada (N),  $A$  é a área da seção transversal ( $\text{mm}^2$ ).

Estes ensaios foram realizados em uma prensa servo-hidráulica CONTENCO 120T, com capacidade de 1200 kN e incremento mínimo igual a 392 N/s. A resistência à compressão axial foi determinada aplicando-se a taxa de carregamento descrita na NBR 13279 (ABNT, 2005) (igual a 500 N/s) nos corpos de prova.

### 3.5 ANÁLISE DOS DADOS

#### 3.5.1 Projeto fatorial $2^k$

A análise dos dados do projeto fatorial, bem como a geração dos modelos (Equação 22) (MONTGOMERY, 2013) que relacionam as respostas experimentais aos níveis dos fatores, foram feitas no *software Design-Expert*®. Os modelos foram estabelecidos após a seleção dos fatores e as interações com efeito significativo sobre as respostas, que foi feita através da observação dos gráficos de probabilidade semi-normal e dos gráficos de Pareto com os limites de *Bonferroni*.

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\tau\beta\gamma)_{ijk} + \varepsilon_{ijk} \quad (22)$$

Em que:  $\mu$  é a média dos resultados,  $\tau_i$  é o efeito principal do fator **T**,  $\beta_j$  é o efeito principal do fator **t**,  $\gamma_k$  é o efeito principal do fator **M**,  $(\tau\beta)_{ij}$  é o efeito de interação entre os fatores **T** e **t**,  $(\tau\gamma)_{ik}$  é o efeito de interação entre os fatores **T** e **M**,  $(\beta\gamma)_{jk}$  é o efeito de interação entre os fatores **t** e **M**,  $(\tau\beta\gamma)_{ijk}$  é o efeito de interação dos fatores **T**, **t** e **M** e  $\varepsilon_{ijk}$  é o erro experimental.

A análise dos modelos mensurados e a significância da falta de ajuste, foram determinadas por análise de variância (ANOVA) para o nível de significância de 95% ( $\alpha = 0,05$ ), bem como com os coeficientes de determinação múltipla ( $R^2$ ),  $R^2$  ajustado,  $R^2$  de previsão e da análise da distribuição dos resíduos.

Para realizar a otimização múltipla das propriedades avaliadas, utilizou-se o método desenvolvido por Derringer e Suich (1980), que consiste em maximizar a desejabilidade global ( $D$ ) da solução otimizada. Esta, por sua vez, é igual a média geométrica das desejabilidades individuais ( $d_i$ ) obtidas em cada propriedade analisada

a partir da Equação 23. A otimização consiste em maximizar, minimizar e atingir um alvo em uma determinada propriedade.

$$D = \sqrt[k]{d_1 \times d_2 \times d_3 \times \dots \times d_k} \quad (23)$$

Em que  $D$  é a desejabilidade global,  $k$  é o número de variáveis de resposta e fatores, quando necessário, considerados na otimização e  $d_i$  é a desejabilidade obtida para a solução referente a inésima variável.

Na otimização do tratamento térmico do RCA, foi maximizado o fator massa de RCA e as respostas %  $\alpha'$ -H-C<sub>2</sub>S, % calcita. O fator tempo de calcinação, e as respostas % CO<sub>2</sub> e o Com<sub>ener.</sub> foram minimizados, e utilizado a função “atingir alvo” para eliminar a % crisotila. A variável controle  $T$ , e as respostas %  $\beta$ -C<sub>2</sub>S e o % amorfo variaram entre os níveis mínimo e máximo (-1 a 1, respectivamente). Tais critérios foram adotados objetivando o tratamento ótimo capaz de reduzir os gastos energéticos e a emissão de CO<sub>2</sub>, eliminado a crisotila, além de obter as condições favoráveis à aplicação do RCA<sub>T</sub> como ligante.

### 3.5.2 Projetos de mistura

Para avaliar a intensidade da relação linear entre os parâmetros de dosagem e as propriedades das misturas empregou-se a Equação 24.

$$r = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})}{s_x} \cdot \frac{(y_i - \bar{y})}{s_y} \quad (24)$$

Em que:  $r$  é a correlação linear,  $n$  é o número de observações,  $x_i$  é o  $i$ ésimo valor de uma variável  $x$ ,  $\bar{x}$  é a média dos valores de  $x$ ,  $s_x$  é o desvio padrão da variável  $x$ ,  $y_i$  é o  $i$ ésimo valor da variável  $y$ ,  $\bar{y}$  é a média dos valores de  $y$  e  $s_y$  é o desvio padrão dos valores de  $y$ .

Os modelos polinomiais lineares (Equação 25), quadráticos (Equação 26) ou cúbico espacial (Equação 27) desenvolvidos por Scheffé (1958), foram utilizados para

expressar as propriedades das pastas em função das frações mássicas dos ingredientes, no *software Design-Expert*<sup>®</sup>.

A qualidade de ajuste dos polinômios foi avaliada por meio do  $R^2$  ajustado e do  $R^2$  de previsão. Aplicou-se, também, a análise de variância para determinação da significância estatística dos modelos e da falta de ajuste (CORNELL, 2011).

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q \beta_i X_i \quad (25)$$

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q \beta_i X_i + \sum_{i<j}^q \sum_j^q \beta_{ij} X_i X_j \quad (26)$$

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^q \beta_i X_i + \sum_{i<j}^q \sum_j^q \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i<j}^q \sum_{j<k}^q \sum_k^q \beta_{ijk} X_i X_j X_k \quad (27)$$

Em que:  $X_i$  é a fração mássica ou volumétrica do  $i$ ésimo ingrediente,  $q$  é o número de ingredientes no projeto experimental,  $\hat{y}$  é o valor previsto pelo modelo para a propriedade em análise, e  $\beta_i$ ,  $\beta_{ij}$  e  $\beta_{ijk}$  são coeficiente constantes.

De forma semelhante ao projeto fatorial  $2^K$ , foi aplicado a otimização múltipla no projeto de mistura visando obter a formulação ótima para que múltiplos requisitos correspondentes aos ingredientes e as respostas experimentais fossem atendidas, baseando na função da desejabilidade global (D), conforme Equação 23.

Na otimização da dosagem das pastas, utilizou-se a estratégia atingir o alvo para a resposta  $R_C$  igual a 20 MPa. Também foi minimizado a taxa de calor acumulado ( $T_C$ ). Para as frações mássicas  $X_{RCAT}$ ,  $X_{MSS}$  e  $X_{H_2O}$  foram adotados valores dentro de uma faixa pré-estabelecida. Tais critérios foram adotados objetivando a formulação ótima capaz apresentar as propriedades semelhantes ou superiores as pastas de cimentos Portland, além de obter as condições favoráveis à aplicação do cimento álcali-ativado (CAA) na construção civil.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão divididos em três etapas, a primeira acerca da caracterização do RCA<sub>nat</sub>. A segunda etapa, o tratamento térmico do RCA<sub>nat</sub>. A última etapa consistiu na aplicação do RCA<sub>T</sub> com precursor à produção do cimentos álcali-ativados de uma parte.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO RCA<sub>NAT</sub>

O RCA<sub>nat</sub> utilizado apresentou densidade igual a 2,57 g/cm<sup>3</sup>, sendo constituído majoritariamente pelos óxidos de cálcio (CaO) e de silício (SiO<sub>2</sub>), essenciais para a formação do silicato dicálcico (belita, C<sub>2</sub>S), conforme Tabela 7. A composição química obtida para o RCA<sub>nat</sub> está em consonância com os resultados obtidos por Viani *et al.* (2013) que avaliaram 29 amostras de resíduos de cimento-amianto oriundos de diferentes cidades da Itália. Estes pesquisadores observaram que os teores de CaO e os SiO<sub>2</sub> no RCA era iguais a cerca de 53,6 a 72,4%, aproximadamente.

Viani e Gualtieri (2013) relatam que a disponibilidade de SiO<sub>2</sub> nos resíduos de cimento-amianto controla a formação de belita (C<sub>2</sub>S). Com o tratamento térmico dos RCA, a modificação da estrutura da crisotila [Mg<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>SiO<sub>5</sub>] pode configurar uma fonte de sílica para a cristalização da belita. Além disso, o tratamento pode favorecer a formação do periclásio (MgO), akermanita [Ca<sub>2</sub>Mg(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)] e merwinita [Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (VIANI e GUALTIERI, 2014).

Tabela 7 – Composição química do RCA<sub>nat</sub> na forma de óxidos (% em massa).

Material	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Outros	PF*
RCA <sub>nat</sub>	38,69	13,16	6,97	2,42	2,40	1,69	0,35	0,69	33,65

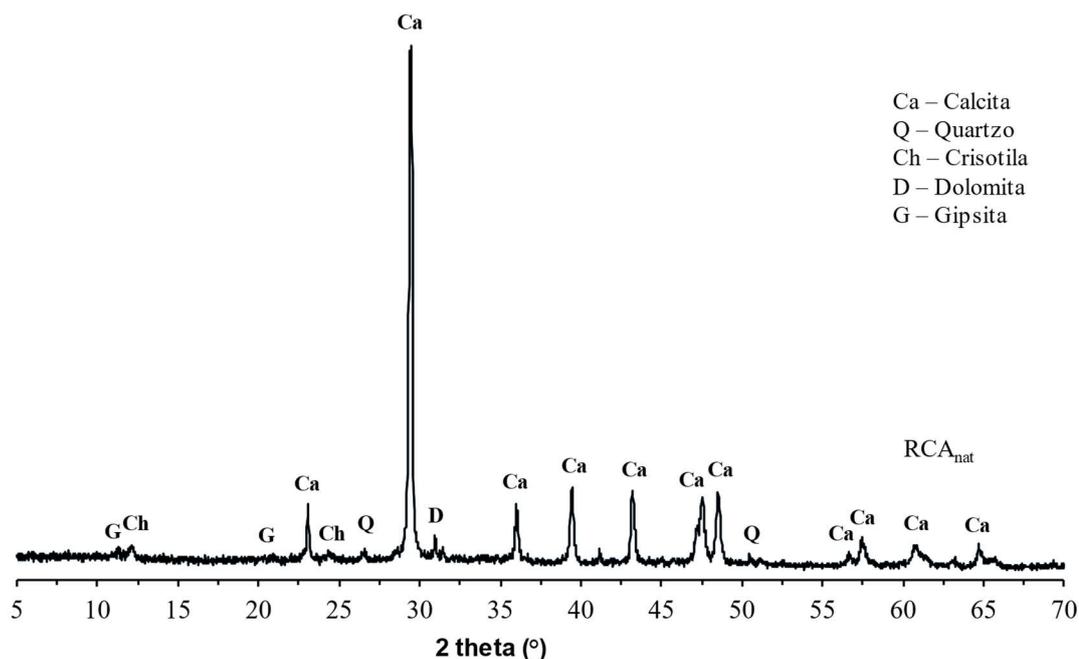
Obs.:\*Perda ao fogo à 1000 °C.

Fonte: (O AUTOR, 2021).

A Figura 23 apresenta o difratograma de raios X do RCA<sub>nat</sub>, em que foram identificados os picos associados à presença de calcita (CaCO<sub>3</sub>), quartzo (SiO<sub>2</sub>), crisotila [Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>] e dolomita [CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], minerais também identificados por Viani e Gualtieri (2014) e Viani *et al.* (2013). No entanto, os autores encontraram outras fases mineralógicas, como a portlandita [Ca(OH)<sub>2</sub>], belita β (2CaO.SiO<sub>2</sub>),

amianto anfibólio e aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ), entre outras fases, em virtude da variedade de amostras avaliadas.

Figura 23 – Difratoograma de raios X do  $\text{RCA}_{\text{nat}}$  com a identificação e quantificação das fases cristalinas.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

Entre as fases cristalinas presentes no  $\text{RCA}_{\text{nat}}$ , observou-se, por meio do método de Rietveld (Tabela 8), que a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) apresentou-se como majoritária, o que provavelmente é consequência da utilização de cimento Portland com adição de filer calcário como ligante cimentício na produção das telhas. O alto percentual de calcita pode ser justificado, também, pela carbonatação dos compostos do cimento hidratado, que normalmente ocorre em um tempo relativamente curto, em virtude da pequena espessura das telhas. Neste contexto, a carbonatação envolvendo a portlandita [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] está em consonância com a análise de DRX, já que esta fase não foi identificada no  $\text{RCA}_{\text{nat}}$ .

Tabela 8 – Análise quantitativa das fases cristalinas e do teor de material amorfo presente no  $RCA_{nat}$ , obtidas pelo método de Rietveld.

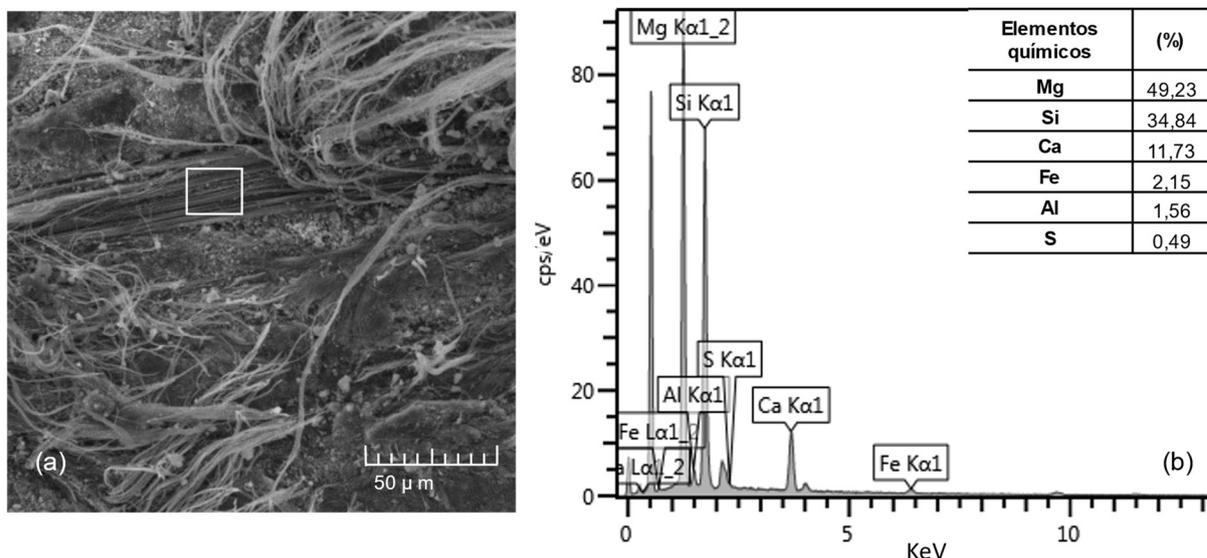
Fase mineralógicas identificadas	ICSD	Teor (%) $RCA_{nat}$
Calcita ( $CaCO_3$ )	80869	67,40
Quartzo ( $SiO_2$ )	41414	0,54
Crisotila [ $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ ]	413633	6,31
Dolomita [ $CaMg(CO_3)_2$ ]	31277	4,40
Gipsita ( $CaSO_4$ )	151692	4,65
Teor de amorfo	--	16,70
GOF ( <i>Goodness of fit</i> )	--	1,45
$R_{WP}$	--	11,30

Fonte: (O AUTOR, 2021).

A Figura 24a apresenta uma micrografia da seção fraturada da telha de cimento-amianto, obtida através de microscopia eletrônica de varredura, em que se pode observar a presença de feixes fibrosos característicos do amianto distribuídos na matriz cimentícia, semelhantes aos observados por Belardi e Piga (2013) e Pawełczyk *et al.* (2017). Verifica-se que telha de cimento-amianto apresenta, também, a orientação preferencial nos feixes de fibras, com uma estrutura aparentemente tubular com curvas ao longo de seu comprimento.

A análise química obtida por EDS, mostra que as fibras são constituídas dos elementos: Mg, Si, Ca, Fe, Al e S, conforme apresentado na Figura 24b. Vale ressaltar que a amostra ao ser caracterizada quimicamente por meio da técnica FRX, apresentou em sua identificação óxidos similares a análise química pontual por EDS. Belardi e Piga (2013) também realizam um estudo utilizando o RCA *in natura*, verificando que na análise química pontual por EDS apresentou os mesmos elementos identificados no presente trabalho. Além disso, o tipo mais provável de amianto na presente amostra é a crisotila, por apresentar uma razão molar Mg/Si próximo de 1,5 (BELARDI e PIGA, 2013).

Figura 24 – Análise de microscopia eletrônica de varredura: (a) micrografia de uma seção fraturada da telha de cimento-amianto, mostrando as fibras de amianto, (b) análise química obtida por EDS (%).



Fonte: (O AUTOR, 2021).

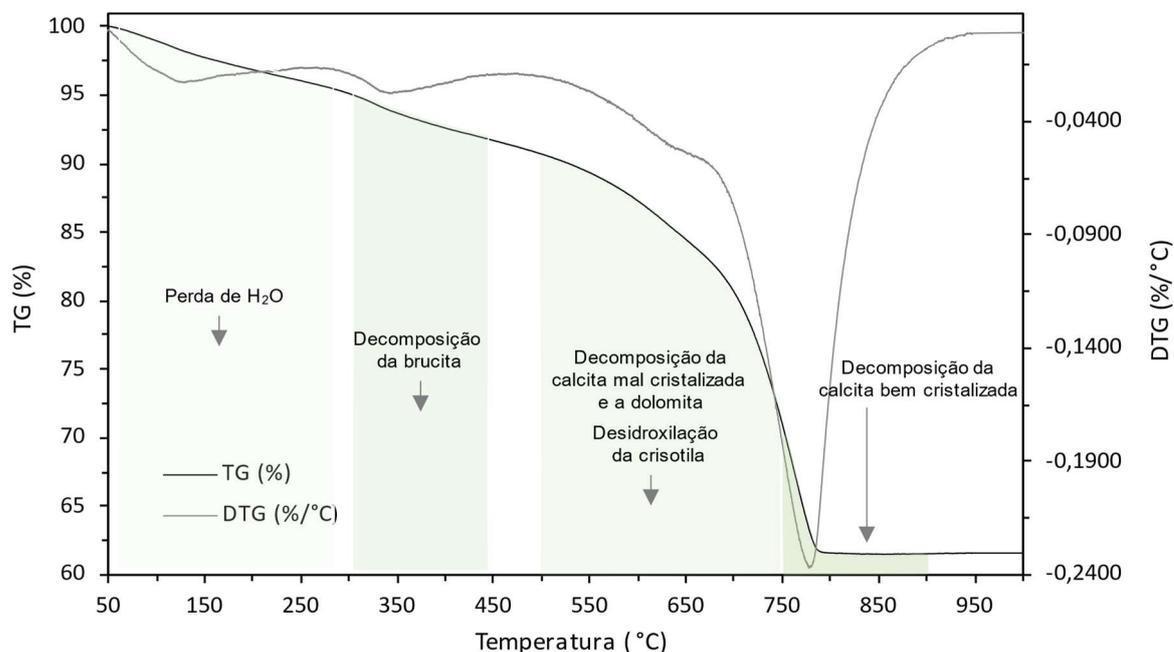
A Figura 25 apresenta as curvas de análise termogravimétrica (TG/DTG) do  $RCA_{nat}$ , em que se verificam os seguintes fenômenos:

- pico entre 45°C e 300°C referente à perda de massa (4,89%) que corresponde à evaporação da água livre e da água adsorvida em compostos hidratados, como o C-S-H (STEPKOWSKA *et al.*, 2004; WITEK e KUSIOROWSKI, 2017);
- pico entre 350°C e 450°C correspondente a decomposição térmica do hidróxido de magnésio (brucita), com uma pequena contribuição das fibras de amianto (DIAS *et al.*, 2008);
- pico entre 500°C e 750°C, referente à perda de massa (19,68%) que corresponde à descarbonatação da dolomita e da calcita mal cristalizada (DIAS *et al.*, 2008), bem como à desidroxilação das fibras de amianto crisotila (WITEK e KUSIOROWSKI, 2017);
- pico entre 750°C e 900°C referente à perda de massa (9,51%) que corresponde à decomposição da calcita bem cristalizada (CHEN *et al.*, 2004).

Ao analisar a região de desidroxilação da crisotila nos  $RCA_{nat}$ , observa-se que a perda de massa obtida na análise termogravimétrica (TG) está coerente com o

percentual obtido por DRX. Além disso, foi possível estimar a emissão de  $\text{CO}_2/\text{kg}$  de RCA para a atmosfera, considerando a faixa de calcinação entre 500 a 900 °C. Este valor foi de 236,5 g de  $\text{CO}_2/\text{kg}$  de  $\text{RCA}_{\text{nat}}$ , resultado da descarbonatação da dolomita e da calcita mal e bem cristalizada.

Figura 25 – Análise termogravimétrica (TG e DTG) do  $\text{RCA}_{\text{nat}}$ .



Fonte: (O AUTOR, 2021).

## 4.2 OTIMIZAÇÃO DO TRATAMENTO TÉRMICO

### 4.2.1 Principais transformações observadas

Os difratogramas dos  $\text{RCA}_T$  tratados e a quantificação das fases cristalinas identificadas são apresentados na Figura 26 e na Tabela 9, respectivamente. Pode ser observada a presença de diversas fases mineralógicas, evidenciando o efeito do tratamento térmico dos  $\text{RCA}_{\text{nat}}$  na modificação de sua estrutura cristalina. Dentre as fases mineralógicas identificadas, estão presentes a crisotila, calcita, dolomita, quartzo, os polimorfos  $\alpha'$ - $\text{C}_2\text{S}$  (ICSD #81097),  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$  (ICSD #81096) e  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$  (ICSD #81095) do silicato dicálcico, periclásio (ICSD #9863), merwinita (ICSD #43078),  $\text{CaO}$  (ICSD #52783), wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ), comumente encontradas em resíduos de cimento Portland tratados termicamente.

Ao analisar estes resultados, observa-se que os teores de crisotila reduziram com aumento do tempo de calcinação e redução da massa de RCA nos tratamentos a 600 °C. Não foram observados picos da crisotila nos difratogramas das amostras a 700 °C e 800 °C, estando de acordo com os resultados encontrados por Zheng *et al.* (2020). Oliveira (1996) relata que este fenômeno pode ser explicado a partir da desidroxilação das fibras e a quebra dos anidritos amorfos. Para Dias *et al.* (2008), Witek e Kusiorowski (2017) e Zheng *et al.* (2020), a desidroxilação da crisotila ocorre entre 500 a 820 °C.

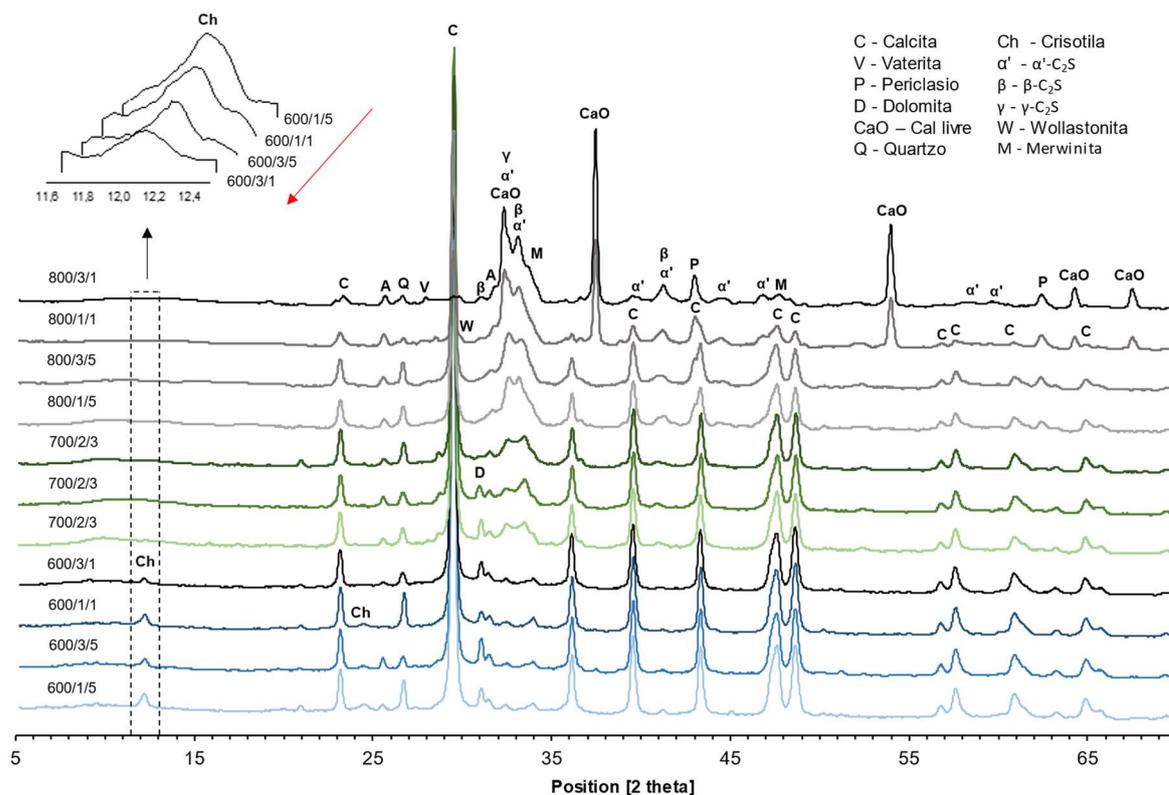
Também foi verificado que, dentre os tratamentos realizados a 600 °C, o experimento (600/3/1) foi o que apresentou maior eficiência na desidroxilação da crisotila, com uma redução de 4,82 pontos percentuais (pp) em relação ao RCA<sub>nat</sub>.

As modificações provocadas pela desidroxilação da crisotila dão origem a um anidrido amorfo (metacrisotila) que, quando aquecido em temperaturas superiores a 800 °C, pode levar à cristalização da forsterita (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) e da enstatita (Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>). Contudo, Belardi e Piga (2013) observaram que, na presença de CaCO<sub>3</sub>, a decomposição térmica do silicato hidratado de magnésio é acompanhada da formação de silicatos e periclásio.

Para as calcinações ocorridas a 600 °C, a variação dos fatores tempo de calcinação e massa de RCA promoveu a decomposição parcial da dolomita e calcita mal cristalizada. No entanto, não foi suficiente para decompor a calcita bem cristalizada, já que esta se decompõe em temperaturas superiores a 780 °C (CHEN *et al.*, 2004). Em todos os experimentos do RCA<sub>T</sub> foi identificada a presença de carbonato de cálcio.

Nota-se, também, que os RCA<sub>T</sub> (700/2/3) sofreram a descarbonatação mais intensa da calcita, com uma redução de 24,17 pontos percentuais, em relação aos tratamentos a 600 °C. Para Iwaszko (2019), a decomposição do carbonato de cálcio inicia a 700 °C, resultando na disponibilidade de óxido de cálcio (CaO) no sistema. Este comportamento foi intensificado com o aumento da temperatura e tempo de calcinação, com a redução da massa, de tal forma que o experimento (800/3/1) apresentou uma maior descarbonatação, com um teor de calcita, tendo uma redução de 63,92 pontos percentuais em relação aos tratamentos a 600 °C. Essa descarbonatação mais eficiente resultou em maiores percentuais de CaO e contribuiu para o aumento da emissão de CO<sub>2</sub> à atmosfera.

Figura 26 - Difratogramas de raios X das amostras dos RCA<sub>T</sub>.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

Ao analisar a Figura 26, é possível observar que os tratamentos a 700 °C e 800 °C promoveram a formação dos polimorfos α'-C<sub>2</sub>S, β-C<sub>2</sub>S e γ-C<sub>2</sub>S. O experimento 5 (800/3/1) configura o tratamento com maior formação da fase cristalina C<sub>2</sub>S. Viani *et al.* (2013) relatam que o silicato de dicálcico (C<sub>2</sub>S) é uma fase cristalina mais provavelmente formada a partir do aquecimento do RCA<sub>nat</sub>. Essa transformação pode ser explicada pelo efeito da termodinâmica associada à desproporcionalidade entre os teores de silicatos de cálcio e de magnésio, o que possivelmente resultou em um desequilíbrio no sistema, resultando na formação da fase C<sub>2</sub>S.

Dentre as transformações nos RCA<sub>T</sub>, pode ser observado nos difratogramas de raios X que a intensidade dos picos do polimorfo α'-C<sub>2</sub>S aumentaram com o acréscimo da temperatura entre 700 a 800 °C, assim como observado por Serpell e Zunino (2017). Ademais, estes autores relatam que acima de 800 °C, os polimorfos α'-C<sub>2</sub>S e γ-C<sub>2</sub>S tendem a diminuir com o aumento da temperatura, enquanto o teor de β-C<sub>2</sub>S aumenta nesta condição.

Nota-se, ainda, que os polimorfos do  $C_2S$  tiveram uma ampla variação com a alteração dos níveis dos fatores (temperatura, tempo de calcinação e massa de RCA), com destaque para a forte dependência da temperatura. Ao analisar os tratamentos, percebeu-se que o aumento da temperatura promoveu a redução do polimorfo  $\gamma-C_2S$ , favorecendo a formação  $\alpha'_H-C_2S$ .

Sabe-se que uma área superficial elevada ocorre com a estabilização do polimorfo de alta temperatura por meio do resfriamento brusco (TELSCHOW, 2012). Supondo que durante o processo de aquecimento, o  $\alpha'_H-C_2S$  pode estar sendo formado a partir do  $\gamma-C_2S$  e do C-S-H ( $\gamma-C_2S$  formado a partir do C-S-H) (SERPELL e ZUNINO, 2017) e, em virtude da nanoestrutura da fase C-S-H, espera-se que os polimorfos  $C_2S$  formados em temperaturas baixas tenham áreas superficiais elevadas (SERPELL e ZUNINO, 2017).

Foi observado que o  $\alpha'_H-C_2S$  representa a estrutura cristalina predominante nos  $RCA_T$  tratados entre 700 a 800 °C, conferindo uma maior área superficial e menor tamanho de partículas (SERPELL e ZUNINO, 2017). Tais características contribuíram para o aumento da reatividade e da solubilidade em água do polimorfo  $C_2S$  (HONG e YOUNG, 1999).

Observa-se que a maior reatividade do  $\alpha'_H-C_2S$  em comparação ao  $\beta-C_2S$ , pode contribuir para o aumento do calor de hidratação e da resistência mecânica (SERPELL e ZUNINO, 2017). Segundo Kacimi, Cyr e Clastres (2010), Cuesta *et al.* (2012) e Bouzidi *et al.* (2014), dentre os polimorfos do  $C_2S$ , a estrutura  $\alpha'$  se constitui na fase mais hidráulica, seguida da fase  $\beta$ . Já o polimorfo  $\gamma$  não apresenta propriedade hidráulica (ÁVALOS-RENDÓN *et al.*, 2018).

A Tabela 9 apresenta as respostas experimentais do projeto fatorial, onde se verifica que as composições dos  $RCA_T$  variaram de forma ampla com a variação dos parâmetros de controle do tratamento térmico. A concentração da fase crisotila variou entre 0 a 5,59%, enquanto a concentração da fase calcita variou de 2,10% a 67,01%. A concentração da fase  $\alpha'_H-C_2S$  variou de 0 a 30,48%, a fase  $\beta-C_2S$  variou de 0 a 10,08% e a fase  $\gamma-C_2S$  variou de 0 a 3,22%, o que indica que o tratamento térmico realizado com parâmetros inadequados (**T**, **t** e **M**) pode resultar em um material sem capacidade aglomerante. Os resultados da quantificação de fases obtidos pelo método de Rietveld foram validados por meio dos indicadores estatísticos  $R_{wp}$  (5,5 a 7,3) e GOF (*Goodness of fit*), que variou entre 1,44 a 1,77.

Os percentuais mais elevados de crisotila (5,59%) e de calcita (67,01%) ocorreram nas condições de menor temperatura do tratamento (600 °C), menor tempo (1 h) e maior massa de RCA (5 kg), conforme esperado. Não foi identificada a presença da crisotila quando as amostras de RCA foram tratadas em temperaturas iguais ou superiores a 700 °C, sendo o menor percentual de calcita (2,10%) ocorrido no tratamento (800/3/1).

A máxima cristalização dos polimorfos do  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (belita) ocorreu nas condições em que se observou menor percentual de calcita, enquanto a menor concentração de belita foi observada em amostras tratadas a 600 °C. A Tabela 10 apresenta a matriz das correlações lineares entre as variáveis do projeto experimental. Os resultados das variáveis associadas à concentração de calcita (% calcita) e de  $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$  (%  $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$ ) apresentaram forte correlação linear negativa e positiva, respectivamente, com a temperatura (T), o que indica que, à medida que se aumenta a temperatura, se reduz linearmente o teor de calcita e se aumenta linearmente o percentual de  $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$  no  $\text{RCA}_T$ .

O aumento da temperatura e do tempo de calcinação associado à redução da massa de RCA levou à formação das fases vaterita, wollastonita e merwinita. De forma semelhante, as maiores quantidades emitidas de  $\text{CO}_2$  (%  $\text{CO}_2$ ) e de energia consumida ocorreram nessas condições. Vale ressaltar que estas condições não foram replicadas em escala industrial.

Tabela 9 – Matriz experimental do projeto fatorial completo 2<sup>3</sup> com as respectivas respostas.

Exp.	Fatores			Respostas experimentais																
	T (°C)	t (h)	M (kg)	Fases Cristalinas Presentes														% CO <sub>2</sub>	Con <sub>ener</sub> (kWh)	
				% CaCO <sub>3</sub>	% Crisot. <sup>a</sup>	% SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	% Dol. <sup>c</sup>	% MgO	% Anid. <sub>d</sub>	% Vat. <sup>e</sup>	% Wol. <sup>f</sup>	% CaO	% Mer. <sup>g</sup>	% α'-H- C <sub>2</sub> S	% β- C <sub>2</sub> S	% γ- C <sub>2</sub> S	% amorfo			
1	800	3	5	26,23	0,00	0,79	0,00	5,65	0,93	0,76	0,00	0,00	8,18	20,64	7,81	1,80	27,20	16,75	42,13	
2*	700	2	3	42,58	0,00	0,97	0,92	0,00	0,60	0,00	0,00	0,00	0,00	17,87	3,54	3,10	30,50	14,62	31,48	
3	600	3	5	64,71	2,35	0,59	4,69	0,00	0,96	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	26,20	5,44	38,07	
4	800	1	5	29,00	0,00	0,46	0,00	5,41	1,09	3,84	0,00	0,00	2,40	25,24	2,41	1,53	28,60	17,23	24,88	
5	800	3	1	2,16	0,00	0,10	0,00	3,77	0,41	0,00	0,16	8,01	10,66	30,15	10,06	1,64	29,20	25,97	42,13	
6*	700	2	3	41,41	0,00	0,72	0,85	0,00	0,84	0,00	0,00	0,00	0,00	19,08	4,09	3,22	29,80	11,54	31,48	
7	600	1	1	66,05	3,71	1,67	2,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	25,70	8,97	20,82	
8	600	3	1	67,01	1,49	0,73	3,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	26,90	9,75	38,07	
9	600	1	5	66,57	5,59	1,33	2,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	22,90	4,99	20,82	
10*	700	2	3	41,76	0,00	0,99	0,42	0,00	1,30	0,00	0,00	0,00	0,00	18,38	4,23	2,82	30,2	13,17	31,48	
11	800	1	1	8,90	0,00	0,29	0,00	5,07	1,16	1,77	0,65	6,69	10,60	30,48	3,90	2,39	28,10	23,07	24,88	
<b>Mínimo</b>	<b>600</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>2,16</b>	<b>0,00</b>	<b>0,10</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>22,90</b>	<b>4,99</b>	<b>20,82</b>	
<b>Máximo</b>	<b>800</b>	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>67,01</b>	<b>5,59</b>	<b>1,67</b>	<b>4,69</b>	<b>5,65</b>	<b>1,30</b>	<b>3,84</b>	<b>0,65</b>	<b>8,01</b>	<b>10,66</b>	<b>30,48</b>	<b>10,06</b>	<b>3,22</b>	<b>30,50</b>	<b>25,97</b>	<b>42,13</b>	

Obs.: \* Os experimentos 2, 6 e 10 correspondem ao ponto central; <sup>a</sup> crisotila; <sup>b</sup> Quartzo; <sup>c</sup> Dolomita; <sup>d</sup> Anidrita; <sup>e</sup> Vaterita; <sup>f</sup> Wollastonita; <sup>g</sup> Merwinita.

Fonte: (O AUTOR, 2021).

Tabela 10 - Correlações lineares (r) entre os fatores e as variáveis experimentais.

Variáveis	% CaCO <sub>3</sub>	% crisot.	% α' <sub>H</sub> - C <sub>2</sub> S	% β-C <sub>2</sub> S	% γ-C <sub>2</sub> S	% CaO	% CO <sub>2</sub>	% Con <sub>ener</sub>	% amorfo
<b>T</b>	<b><u>-0,951</u></b>	-0,763	<b><u>0,959</u></b>	<b><u>0,804</u></b>	0,628	0,550	<b><u>0,900</u></b>	0,229	0,560
<b>t</b>	-0,050	-0,317	-0,044	0,369	-0,040	0,049	0,061	<b><u>0,973</u></b>	0,206
<b>M</b>	0,204	0,159	-0,133	-0,159	-0,060	-0,550	-0,390	-0,000	-0,245
% <i>calcita</i>	1,000	0,723	<b><u>-0,964</u></b>	<b><u>-0,867</u></b>	-0,607	-0,766	<b><u>-0,966</u></b>	-0,267	-0,560
% <i>crisot.</i>	0,723	1,000	<b><u>-0,809</u></b>	-0,673	-0,782	-0,305	-0,718	-0,484	<b><u>-0,905</u></b>
% α' <sub>H</sub> -C <sub>2</sub> S	<b><u>-0,964</u></b>	<b><u>-0,809</u></b>	1,000	<b><u>0,815</u></b>	0,762	0,618	<b><u>0,916</u></b>	0,177	0,697
% β-C <sub>2</sub> S	<b><u>-0,867</u></b>	-0,673	<b><u>0,815</u></b>	1,000	0,597	0,616	<b><u>0,827</u></b>	0,543	0,576
% γ-C <sub>2</sub> S	-0,607	-0,782	0,762	0,597	1,000	0,181	0,532	0,105	<b><u>0,855</u></b>
% CaO	-0,766	-0,305	0,618	0,616	0,181	1,000	<b><u>0,800</u></b>	0,174	0,204
% CO <sub>2</sub>	<b><u>-0,966</u></b>	-0,718	<b><u>0,916</u></b>	<b><u>0,827</u></b>	0,532	<b><u>0,800</u></b>	1,000	0,266	0,573
% Con <sub>ener.</sub>	-0,267	-0,484	0,177	0,543	0,105	0,174	0,266	1,000	0,329
% <i>amorfo</i>	-0,560	<b><u>-0,905</u></b>	0,697	0,576	<b><u>0,855</u></b>	0,204	0,573	0,329	1,000

Obs.: As correlações foram determinadas a partir da equação:  $r = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N \frac{(X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{S_x S_y}$ , sendo classificadas por fortes correlações lineares ( $|r| \geq 0,9$ ) em negrito sublinhadas, enquanto as correlações lineares moderadas ( $0,8 \leq |r| < 0,9$ ) estão somente em negrito.

#### 4.2.2 Efeitos dos fatores e suas interações

A Tabela 11 apresenta os efeitos dos fatores de sinterização sobre os teores de calcita, crisotila, α'<sub>H</sub>-C<sub>2</sub>S, β-C<sub>2</sub>S, γ-C<sub>2</sub>S e CaO. Ao analisar a Tabela 11, percebe-se que o fator temperatura (T) foi estatisticamente significativo ( $p < 0,05$ ) para todas as respostas do projeto fatorial 2<sup>3</sup>. Os efeitos dos fatores foram selecionados baseando-se no gráfico de Pareto e semi-normal (ver apêndice A)

A aumento da temperatura do tratamento térmico de 600 °C para 800 °C promove, em média, a redução de 49,5 pontos percentuais no percentual de calcita no RCA<sub>T</sub>, resultando na emissão para a atmosfera de aproximadamente 13,47 g de CO<sub>2</sub>/kg de RCA tratado.

Na Tabela 11 é possível observar que não só a temperatura (T), mas, o tempo de calcinação (t) e as interações entre estas duas variáveis (Tt) e entre o tempo e a massa (tM) foram estatisticamente significantes (p-valor < 0,05) no teor de crisotila presente no RCA<sub>T</sub>. A variação entre os níveis da T e t, resultaram em efeitos negativos promovendo a redução de 4,6 pontos percentuais no teor de crisotila. A interação entre

os fatores **T** e **t** também foi significativa, ao nível de confiança de 95%, com 1,4 pontos percentuais.

Também pode ser observado na Tabela 11, os efeitos significantes adotados no modelo das respostas %  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S, %  $\beta$ -C<sub>2</sub>S, %  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S e % CaO, onde verifica-se que o efeito principal gerado pela temperatura foi significativo para essas respostas experimentais. Para os polimorfos da belita, Iwaszko (2019) afirma que o tratamento térmico dos RCA acima de 700°C promove a cristalização da fase C<sub>2</sub>S.

Tabela 11 - Efeitos dos fatores nas respostas: teores de calcita, crisotila, dos RCA<sub>T</sub>.

Fator	% calcita		% crisotila		% $\alpha'$ -C <sub>2</sub> S		% $\beta$ -C <sub>2</sub> S		% $\gamma$ -C <sub>2</sub> S		% CaO	
	#Ef.	Ct.*	Ef.	Ct.	Ef.	Ct.	Ef.	Ct.	Ef.	Ct.	Ef.	Ct.
<b>T<sup>a</sup></b>	<u>-49,5</u>	90,4	<u>-3,3</u>	58,2	<u>26,6</u>	92,0	<u>6,1</u>	65,1	<u>1,8</u>	39,4	<u>3,7</u>	30,3
<b>t<sup>a</sup></b>	-2,6	0,3	<u>-1,4</u>	10,1	-1,2	0,2	<u>2,9</u>	14,9	-0,1	0,0	0,3	0,2
<b>M<sup>a</sup></b>	<u>10,6</u>	4,1	0,7	2,5	<u>-3,7</u>	1,8	-1,0	1,6	-0,2	0,4	<u>-3,7</u>	30,3
<b>Tt<sup>b</sup></b>	-2,2	0,2	<u>2,1</u>	11,8	-1,2	0,2	<u>2,9</u>	14,9	-0,1	0,0	0,3	0,2
<b>tM<sup>b</sup></b>	<u>11,5</u>	4,9	<u>1,4</u>	10,1	<u>-3,7</u>	1,8	-1,0	1,6	-0,2	0,4	<u>-3,7</u>	30,3

Obs.: \*Contribuição (%); #Efeito; <sup>a</sup> Efeitos principais; <sup>b</sup> Efeitos de interação de fatores; os efeitos estatisticamente significantes ( $p < 0,05$ ) para os modelos estão em negrito sublinhadas.

Fonte: (O AUTOR, 2021).

Para a resposta referente ao teor de amorfo (% amorfo), os efeitos principais dos fatores **T**, **t** e **M**, bem como os efeitos de interação entre a temperatura e tempo (**Tt**) e entre as três variáveis envolvidas (**TtM**) foram estatisticamente significantes ( $P < 0,05$ ). Essa interação entre os fatores pode ser explicada pela taxa de resfriamento em função da massa de RCA, com a possível influência do patamar de calcinação.

A partir da caracterização termogravimétrica dos RCA<sub>T</sub>, foi possível verificar a emissão de CO<sub>2</sub> correspondente a cada experimento do projeto fatorial 2<sup>3</sup>. A Tabela 9 apresenta a quantidade estimada de CO<sub>2</sub> emitida nos tratamentos, envolvendo a descarbonatação dos compostos carbonáticos. A máxima emissão de CO<sub>2</sub> ocorreu no tratamento (800/3/1).

Entre os resíduos de cimento-amianto tratados, as amostras calcinadas a 600 °C apresentaram as menores emissões de CO<sub>2</sub>, já que a calcita bem cristalizada

(CaCO<sub>3</sub>), composto predominante nos RCA, tem sua decomposição iniciada em temperaturas superiores a 780 °C (CHEN *et al.*, 2004).

Ao analisar a Tabela 10, verifica-se que a emissão de CO<sub>2</sub> teve uma forte correlação linear positiva com a temperatura de calcinação. Ademais, os efeitos gerados pelos fatores **T** e **M** foram estatisticamente significantes ( $p < 0,05$ ), promovendo um acréscimo de 13,47 g CO<sub>2</sub>/kg de RCA tratado com o aumento da temperatura e uma redução de 5,84 g de CO<sub>2</sub> com o aumento da **M**.

Para a resposta Con<sub>ener.</sub>, observou-se que os fatores temperatura e tempo de calcinação foram as variáveis estatisticamente significantes, ao nível de confiança de 95%. A explicação para esse fenômeno dá-se pela variação dos níveis dos fatores temperatura e tempo, o que resultou na alteração da rampa de aquecimento e do patamar dos tratamentos. A variável tempo (**t**) teve uma contribuição de 94,75% na resposta Con<sub>ener.</sub>, apresentando um efeito de 17,25 kW.h/kg, e para o fator **T**, a contribuição foi 5,25%, com um efeito de 4,06 kW.h/kg no Con<sub>ener.</sub>

#### 4.2.3 Modelos de previsão das respostas experimentais

A Equação 28 relaciona o teor de crisotila com os fatores de controle do tratamento térmico dos resíduos de cimento-amianto. Este modelo apresenta R<sup>2</sup> ajustado (R<sup>2</sup><sub>adj</sub>) igual a 0,93 e R<sup>2</sup> de previsão (R<sup>2</sup><sub>pred</sub>) igual a 0,73. A análise de variância (ANOVA) apontou que este modelo fatorial selecionado, assim como os demais modelos apresentados nesta seção, é estatisticamente significativo ( $\alpha = 0,05$ ) com falta de ajuste não significativa (ver apêndice B).

$$\% \text{ crisotila} = 1,64 - 1,64 T - 0,68t + 0,68M \quad (28)$$

A relação entre a calcita e os níveis dos fatores (**k**) do planejamento fatorial 2<sup>3</sup> completo é obtido por meio da Equação 29. Este modelo apresenta R<sup>2</sup> ajustado (R<sup>2</sup><sub>adj</sub>) igual a 0,99 e R<sup>2</sup> de previsão (R<sup>2</sup><sub>pred</sub>) igual a 0,98. Para avaliar o teor de  $\alpha'$ -H-C<sub>2</sub>S (%  $\alpha'$ -H-C<sub>2</sub>S), o modelo adotado apresentou R<sup>2</sup><sub>adj</sub> e R<sup>2</sup><sub>pred</sub> iguais a 0,99 e 0,98, respectivamente (Equação 30). De forma semelhante, o modelo que descreve a resposta para avaliar o teor de  $\beta$ -C<sub>2</sub>S (%  $\beta$ -C<sub>2</sub>S) teve um R<sup>2</sup><sub>adj</sub> igual a 0,92 e o R<sup>2</sup><sub>pred</sub>

igual a 0,85 (Equação 31). A Equação 32 relaciona os efeitos dos fatores no teor de  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S (%  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S), com um R<sup>2</sup>adj igual a 0,91 e R<sup>2</sup>pred igual a 0,86.

$$\% \text{ calcita} = 41,49 - 24,75 T + 5,30M + 5,74TM \quad (29)$$

$$\% \alpha'_{\text{H-C}_2\text{S}} = 13,31 + 13,31 T - 1,84M - 1,84TM \quad (30)$$

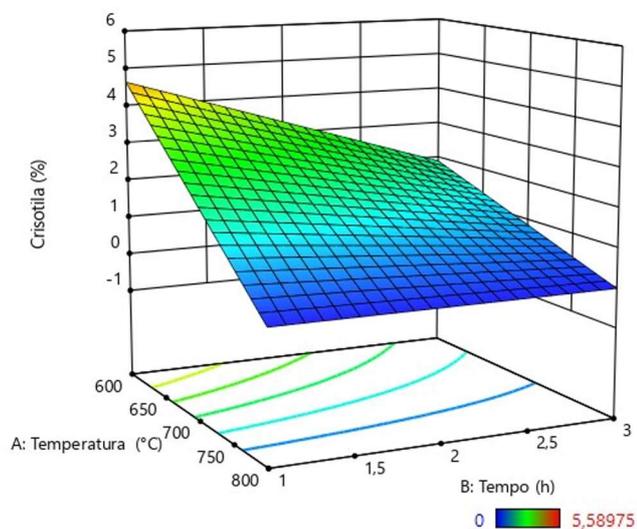
$$\% \beta - \text{C}_2\text{S} = 3,28 + 3,02 T + 1,44t + 1,44Tt \quad (31)$$

$$\% \gamma - \text{C}_2\text{S} = 0,92 + 0,92 T \quad (32)$$

Da análise da superfície de resposta e das curvas de contorno (Figura 27), pode ser observado que no nível mínimo do fator tempo foi necessário aumentar a temperatura de calcinação das amostras para desidroxilizar a crisotila. Na análise da superfície de resposta, o fator massa (**M**) permaneceu constante (3 kg), constatando-se que o fator **M** apresentou um comportamento similar ao fator tempo, ou seja, temperaturas inferiores demandam massas menores no tratamento térmico do RCA para eliminação da crisotila.

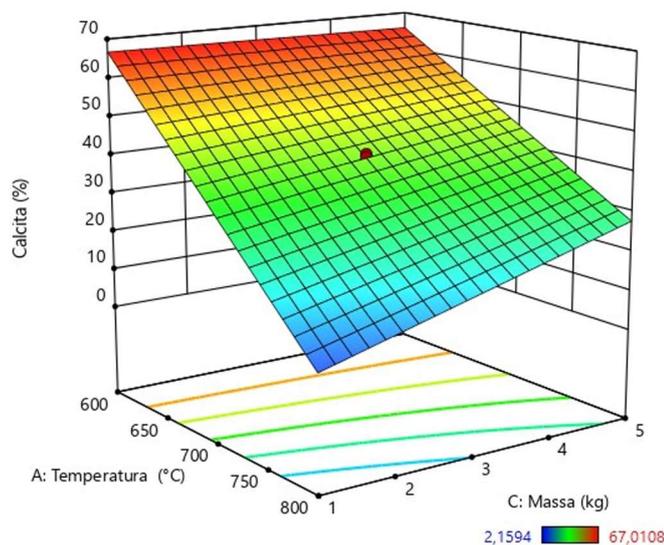
Já a Figura 28 representa a superfície de resposta tridimensional e as curvas de contorno, ambos gerados a partir do modelo fatorial selecionado à resposta calcita. Percebe-se que a interação entre os níveis dos fatores **T**, **t** e **M** influenciaram diretamente na resposta associada à concentração de calcita (% calcita), com o aumento da resposta na direção de máxima ascendente. Observa-se, ainda, na superfície de resposta que os pontos vermelhos correspondem à repetição do ponto central, determinando a significância da curvatura. Na presente análise, a mesma não foi estatisticamente significativa.

Figura 27 - Superfície de resposta para a crisotila. Observa-se na superfície de resposta a indicação do sentido de crescimento para M igual a 3 kg.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

Figura 28 - Superfície de resposta para a calcita. Observa-se na superfície de resposta a indicação do sentido de crescimento para t igual a 2 h.

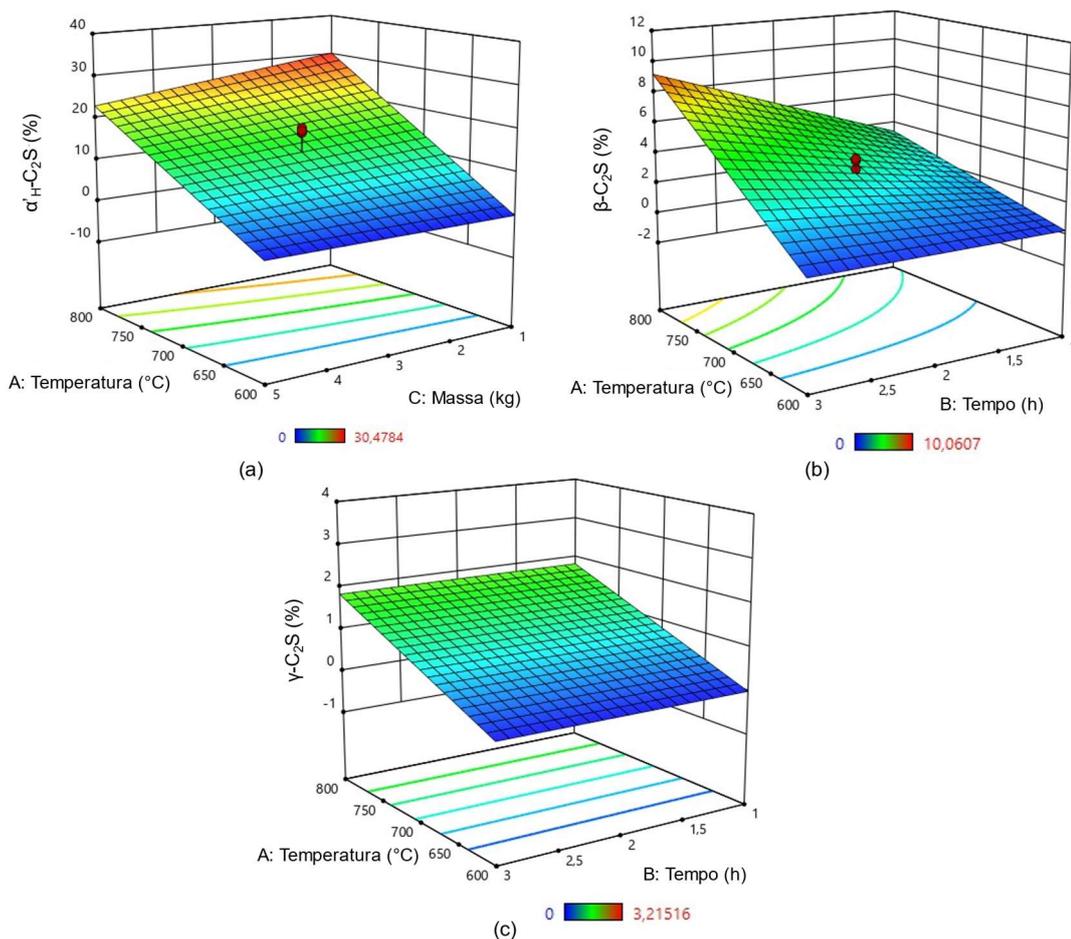


Fonte: (O AUTOR, 2021).

A superfície de resposta tridimensional e a curva de contorno bidimensional dos polimorfos  $C_2S$  (Figura 29) foram geradas a partir dos modelos fatoriais selecionados. Assim como a variável associada à concentração de calcita (% calcita), verifica-se na Figura 32 que as combinações dos parâmetros nos níveis máximos e mínimos

também influenciaram fortemente o resultado das respostas %  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S, %  $\beta$ -C<sub>2</sub>S e %  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S. Observa-se que o deslocamento nas direções de máxima ascendente caracterizou os maiores percentuais na resposta. Dentre os parâmetros de controle, o aumento da temperatura foi responsável pelo acréscimo significativo dos polimorfos da belita, em virtude do efeito termodinâmico.

Figura 29 - Superfície de resposta para os polimorfos da belita: a)  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S; b)  $\beta$ -C<sub>2</sub>S; c)  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S. Observa-se nas superfícies de respostas a indicação do sentido de crescimento para M igual a 3 kg (b e c) e t igual a 2 h (a).



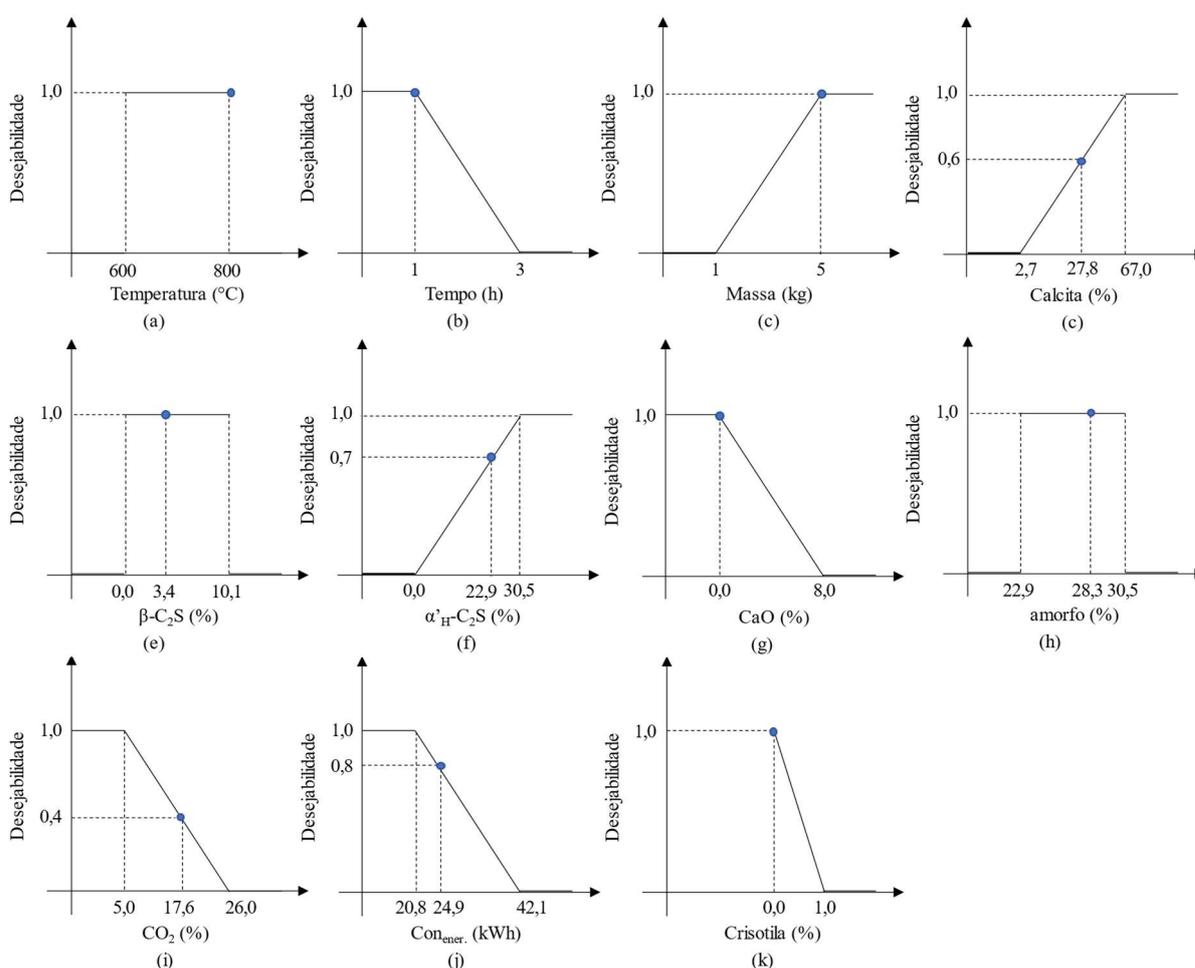
Fonte: (O AUTOR, 2021).

#### 4.2.4 Otimização múltipla e validação dos modelos

A otimização múltipla foi realizada empregando-se a função de desejabilidade proposta por Derringer e Suich (1980), que consiste no peso entre 0 a 1, dado o valor da propriedade. A massa (**M**), % calcita e %  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S e foram maximizados, enquanto

o tempo ( $t$ ), %  $\text{CO}_2$  e o %  $\text{Com}_{\text{ener}}$  foram minimizados. Para a variável controle  $T$ , e as respostas %  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  e % amorfo foram considerados o intervalo entre os níveis (-1 a +1), conforme ilustrado na Figura 30. Foi utilizada a meta de obtenção de um teor de crisotila (% crisotila) igual a 0, obtendo-se uma desejabilidade global na otimização das variáveis de respostas igual a 0,74.

Figura 30 - Desejabilidade global para o a) temperatura, b) tempo, c) massa, d) calcita, (e)  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ , (f)  $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ , (g)  $\text{CaO}$ , (h) teor de amorfo, (i)  $\text{CO}_2$ , (j)  $\text{Con}_{\text{ener}}$  e (k) crisotila.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

Por meio da simulação no *software Design-expert®*, a resposta das variáveis controle do projeto fatorial completo  $2^3$  para o tratamento ótimo, foi a temperatura de calcinação de  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 h e 5 kg de  $\text{RCA}_{\text{nat}}$ .

As propriedades previstas para esta formulação, bem como os resultados experimentais são apresentados na Tabela 12, onde é possível verificar que os modelos otimizados foram eficientes na previsão das propriedades, com baixo erro associado.

Tabela 12 – Valores previstos e medidos das variáveis respostas no estudo do tratamento térmico RCA calcinado a 800 °C, 1 h e 5 kg.

Resposta	Valor previsto pelo modelo	Intervalo de confiança (95%)		Resultado experimental	Erro (%)
		Limite inferior	Limite superior		
% calcita	27,77	21,83	33,73	27,47	1,08
% crisotila	0,00	-1,77	1,76	0,00	0,00
% $\alpha'$ -C <sub>2</sub> S	22,94	18,86	27,01	25,46	10,99
% $\beta$ -C <sub>2</sub> S	3,41	0,81	6,02	4,39	28,73
% CaO	0,00	-1,12	1,12	0,00	0,00
Con <sub>ener.</sub> (kW.h/kg)	24,88	24,87	24,88	24,88	0,00
% CO <sub>2</sub>	17,56	13,69	21,48	15,97	9,05
% amorfo	28,30	26,71	29,89	27,60	2,47

Fonte: (O AUTOR, 2021).

Vale ressaltar que o experimento otimizado zerou o teor de crisotila dos resíduos de cimento-amianto, podendo eliminar seu potencial carcinogênico e permitindo, assim, a reutilização segura deste material. Além disso, é possível observar que esta solução otimizada permitiu a cristalização do C<sub>2</sub>S em concentrações semelhantes à observada no cimento belítico. Pode-se verificar, ainda, que os fatores massa e tempo em seu nível máximo e mínimo, respectivamente (correspondente ao experimento ótimo), permitem um ganho de produtividade, associado a um menor gasto energético no tratamento térmico dos RCA<sub>nat.</sub>

A otimização proposta possibilitou a redução dos fatores de emissão no tratamento térmico dos RCA, uma vez que, segundo Tomassetti *et al.* (2020), o controle da temperatura e do tempo pode promover a redução dos poluentes emitidos diretamente pelas fontes primárias, em uma escala industrial.

Além disso, sabendo-se que o tratamento térmico consiste no método mais utilizado em experiências industriais (PAOLINI *et al.*, 2018), o controle dos fatores

principais (temperatura, tempo e massa) é fundamental para se alcançar a sustentabilidade econômica. Neste estudo, a otimização simultânea foi essencial para se determinar os níveis dos fatores que levam ao menor consumo energético e menor emissão de CO<sub>2</sub>. Assim, a metodologia empregada neste trabalho pode ser aplicada em escala industrial, o que permitiria uma avaliação apropriada da viabilidade econômica da produção industrial.

#### 4.2.5 Caracterização do RCA<sub>T</sub>

Os resíduos de cimento-amianto tratados termicamente foram caracterizados quanto a massa específica igual a 2,95 g/cm<sup>3</sup>, e a composição química, sendo constituído majoritariamente de CaO, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, óxidos essenciais para formar os produtos de reação na álcali-ativação, conforme Tabela 13. Destaca-se também a presença do MgO, obtido nos RCA<sub>T</sub> pode ser auxiliar no grau de reação das pastas AA, contribuindo para o aumento da resistência mecânica nas primeiras idades (BEM HAHN *et al.*, 2011).

Tabela 13 – Composição química do RCA<sub>T</sub> na forma de óxidos (% em massa).

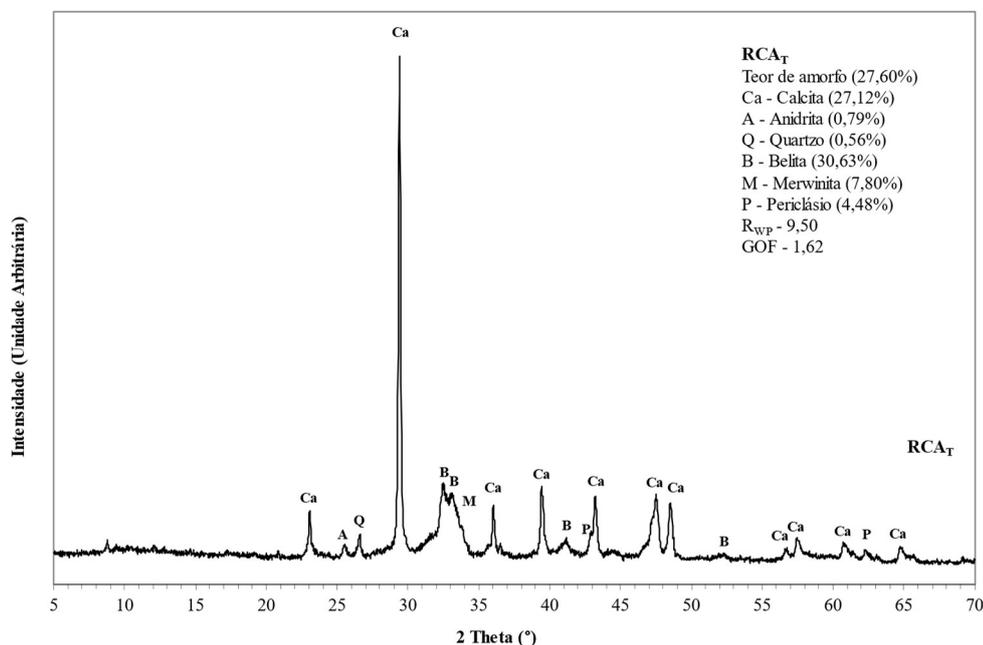
Material	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Outros	PF*
RCA <sub>T</sub>	48,69	18,20	7,27	2,35	4,06	1,66	0,34	0,84	16,30

Obs.:\*Perda ao fogo à 1000 °C.

Fonte: (O AUTOR, 2021).

Observando os procedimentos descritos na seção 3.2, determinou-se a composição mineralógica do RCA<sub>T</sub> por meio da difratometria de raios X (Figura 31). Nesta análise foi possível identificar picos de calcita (CaCO<sub>3</sub>) (ICSD #80869), quartzo (SiO<sub>2</sub>) (ICSD #41414), belita (2CaO.SiO<sub>2</sub>) (ICSD #39006), periclásio (MgO) (ICSD #9863), merwinita [Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (ICSD #43078) e anidrita (CaSO<sub>4</sub>) (ICSD #16382). Não foram observados picos da crisotila, indicando a desidroxilação completa das fibras de amianto.

Figura 31 – Difratoograma de raios X do RCA<sub>T</sub>, com a identificação e quantificação das fases cristalinas.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

#### 4.3 DOSAGEM DE PASTAS ÁLCALI-ATIVADAS DE UMA PARTE

No estudo experimental foram determinadas a resistência à compressão axial ( $R_C$ ), as propriedades físicas (retração por secagem ( $R_S$ ) e retração química ( $R_Q$ )), bem como a taxa de calor acumulado ( $T_Q$ ) das formulações de base, permitindo o estabelecimento de modelos para a previsão das respostas experimentais e otimização múltipla.

A Tabela 14 apresenta os resultados experimentais das formulações de base. Nota-se que a ampla variação das frações mássicas dos materiais possibilitou ampla variação das propriedades das misturas. Por exemplo, para  $R_C$  variou de 10,1 a 23,1 MPa. Pode ser observado também que  $R_S$  variou de 2,49 a 6,60 mm/m, enquanto  $R_Q$  variou de 0,006 a 0,023 ml/g de RCA<sub>T</sub>.  $T_Q$  variou de 38,55 a 136,47 J/g de RCA<sub>T</sub> mais ativador.

Tabela 14 - Formulações do projeto de mistura e propriedades das misturas no estado endurecido.

Formulação	Fração mássica			Propriedades observadas			
	$X_{RCAT}$	$X_{MSS}$	$X_{H_2O}$	$R_C$ (MPa)	$R_Q$ (ml/g de $RCA_T$ )	$R_s$ (mm/m)	$T_C$ (J/g)
1 <sup>1</sup>	0,6000	0,0708	0,3292	12,21	0,019	6,21	136,47
2 <sup>1</sup>	0,6000	0,0708	0,3292	12,35	0,021	5,48	134,89
3	0,6210	0,0442	0,3348	15,08	0,020	6,60	134,58
4 <sup>1</sup>	0,6478	0,0582	0,2940	21,59	0,016	5,61	126,12
5	0,6000	0,0400	0,3600	10,42	0,020	6,07	135,61
6 <sup>1</sup>	0,6719	0,0000	0,3281	15,75	0,010	2,67	45,17
7*	0,6480	0,0304	0,3216	18,30	0,023	5,91	130,81
8 <sup>1</sup>	0,6478	0,0582	0,2940	21,08	0,018	5,38	132,60
9*	0,6480	0,0304	0,3216	17,52	0,021	5,85	125,65
10 <sup>1</sup>	0,6719	0,0000	0,3281	16,09	0,008	3,85	53,40
11	0,6735	0,0309	0,2955	24,61	0,020	5,87	133,16
12*	0,6480	0,0304	0,3216	17,30	0,021	6,13	114,94
13 <sup>1</sup>	0,6400	0,0000	0,3600	9,97	0,009	4,65	54,26
14 <sup>1</sup>	0,6400	0,0000	0,3600	10,13	0,006	3,82	57,75
15	0,7000	0,0060	0,2940	14,711	0,011	2,49	38,55
16	0,6000	0,1060	0,2940	13,83	0,012	5,29	129,89
17	0,6202	0,0790	0,3008	17,50	0,013	5,08	120,34
<b>Mínimo</b>	<b>0,6000</b>	<b>0,0000</b>	<b>0,2940</b>	<b>9,97</b>	<b>0,006</b>	<b>2,49</b>	<b>38,55</b>
<b>Máximo</b>	<b>0,7000</b>	<b>0,1060</b>	<b>0,3600</b>	<b>24,61</b>	<b>0,023</b>	<b>6,60</b>	<b>136,47</b>

Obs.: \*As séries 7, 9 e 12 correspondem a formulação do centroide e as séries, <sup>1</sup> 1 e 2, 4 e 8, 6 e 10 e 13 e 14 representam a repetição de pontos no design.

Fonte: (O AUTOR, 2021).

### 4.3.1 Análise calorimétrica

As Figuras 32 e 33 apresentam, respectivamente, as curvas de fluxo de liberação de calor e de calor acumulado para as pastas das formulações constantes na Tabela 6. A Figura 32a mostra que o fluxo de calor correspondente ao pico inicial das formulações (F1, F3, F4, F5, F7 e F11) apresentaram valores próximos (média igual a  $22,84 \pm 1,06$  mW/g de RCA<sub>T</sub>). Este resultando pode ser explicado pelo valor constante de Ms (SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O) igual a  $0,98 \pm 0,02$  e a concentração de ativador adotado nas pastas, que não influenciaram de forma significativa a velocidade de dissolução das ligações Si - O e Al - O (MA *et al.*, 2018). Este resultado está em consonância com o estudo de Ma *et al.* (2018) que analisaram o preparo de cimento álcali-ativado de uma parte, relatando que a liberação de calor foi de 21,5 mW/g de escória, utilizando metassilicato de sódio sólido.

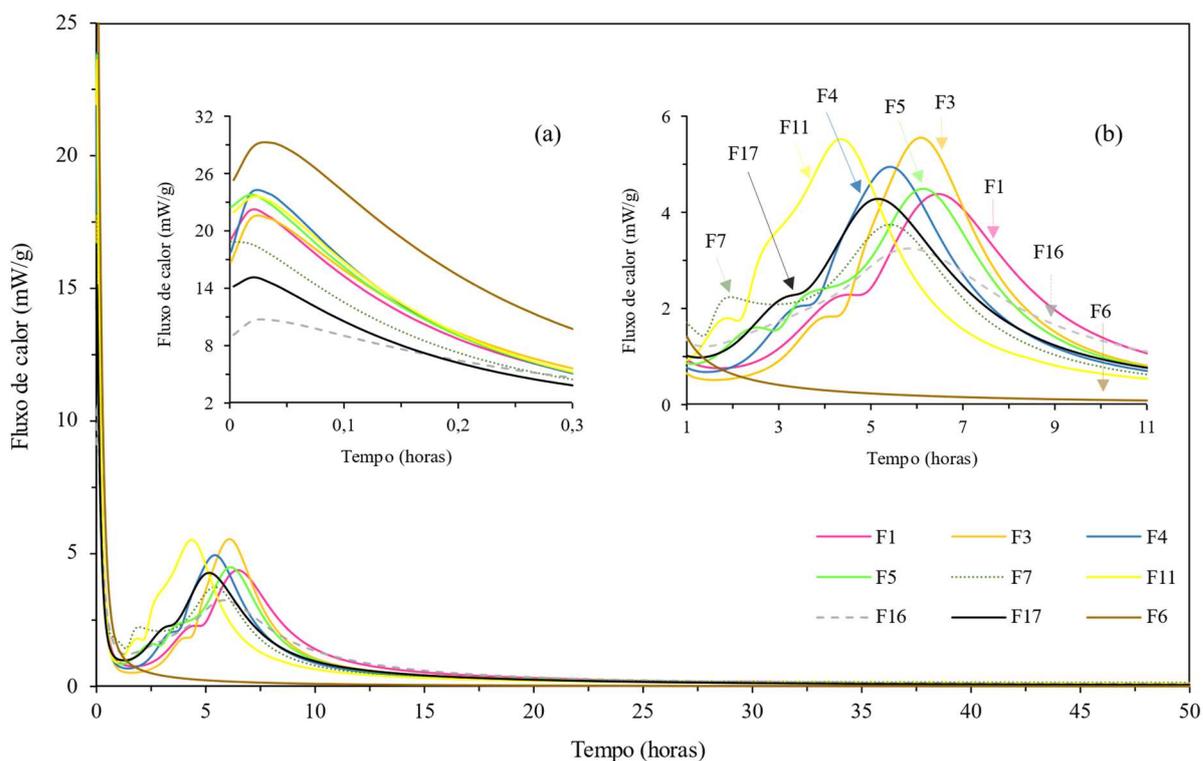
Percebe-se ainda na Figura 32a que a formulação 6 apresentou maior fluxo de calor (29,2 mW/g de RCA<sub>T</sub>). De forma semelhante, as formulações 10, 13, 14 e 15 apresentaram comportamentos similares, em virtude da ausência ou baixo teor de M<sub>ss</sub> na dosagem das pastas. A hipótese mais provável para este comportamento pode estar associado à hidratação do óxido de cálcio (CaO) na mistura RCA<sub>T</sub> mais água, por meio de uma reação fortemente exotérmica e instantânea, formando portlandita [Ca(OH)<sub>2</sub>] (CINCOTTO, QUARCIONI e JOHN, 2007). No entanto, a contribuição do umedecimento e dissolução do material precursor (KASHANI *et al.*, 2014), além da baixa concentração de SO<sub>3</sub> no RCA<sub>T</sub> podem estar favorecendo o aumento do fluxo de calor, representando assim, mais duas hipóteses.

Após o período de pré-indução nos primeiros 30 min, o fluxo de calor permanece constante ou ligeiramente diminuído por 92 min, sendo este, o período de indução ou dormência. De acordo com Sun e Vollpracht (2018), este período pode ser modificado alterando-se a velocidade de reação na superfície das partículas precursoras ou a alcalinidade da mistura. Bernal *et al.* (2011) relatam que a dissolução do ativador sólido pode fornecer um ambiente alcalino para a formação de unidades de silicato e sua complexação com cálcio e sódio. Este fenômeno pode explicar a diferença no pico inicial causada pela alteração da dosagem do metassilicato de sódio.

Observa-se na Figura 32b, a formação de um pico exotérmico característico das pastas álcali-ativadas. Este fenômeno pode estar associado a precipitação dos géis C-S-H e C-A-S-H, mantendo uma relação entre a intensidade do pico e sua

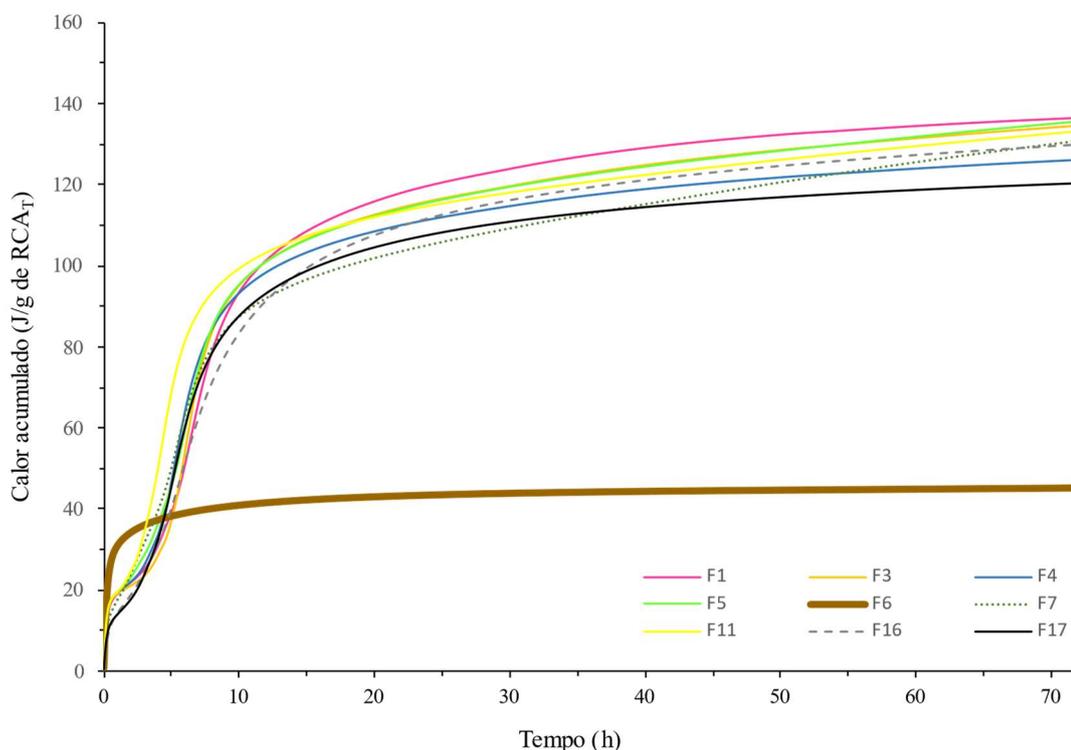
precipitação (SUN e VOLLPRACHT, 2018). Ademais, percebe-se na Figura 33, que este efeito pode ter influenciado nas curvas de calor acumulado das pastas álcali-ativadas, com uma possível contribuição da concentração do ativador, ocasionou seu aumento. No entanto, verificou-se que as formulações sem  $M_{SS}$  não apresentaram a formação do segundo pico exotérmico, em virtude da ausência de ativador e de fases características do cimento Portland ( $C_3S$ ,  $C_3A$  e  $C_4AF$ ) no  $RCA_T$  (Figura 1). Observe-se ainda, que o calor acumulado teve uma tendência estabilização após 50 h de análise, conforme mostra a Figura 33.

Figura 32 - Fluxo de calor das pastas álcali-ativadas de uma parte, e pasta  $RCA_T$  mais água, apresentando dois picos distintos: a) pico acentuado das reações iniciais e; b) pico característico da precipitação dos produtos de reação nas pastas álcali-ativadas.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

Figura 33 - Curvas de calor acumulado das pastas álcali-ativadas de uma parte durante 72 h de reação.



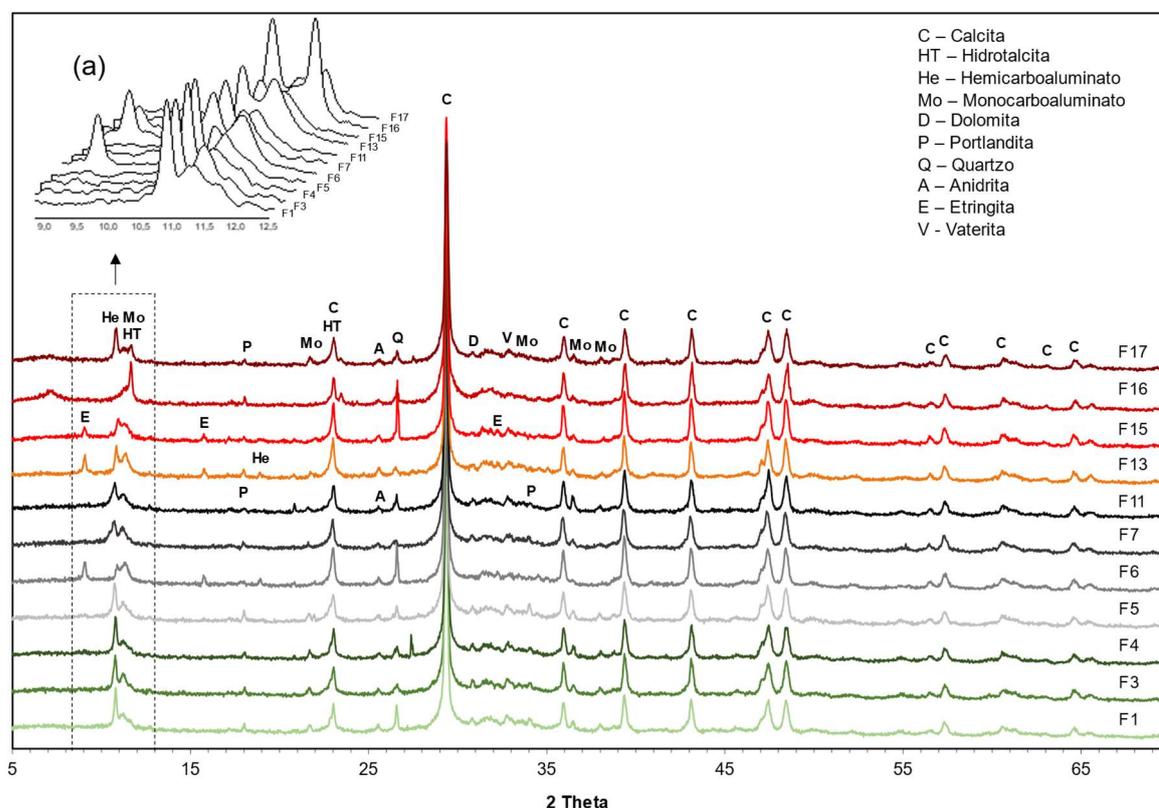
Fonte: (O AUTOR, 2021).

#### 4.3.2 Análise mineralógica

A Figura 34 apresenta os difratogramas das pastas álcali-ativadas de uma parte após 91 dias cura. Observa-se nas pastas a formação da hidrotalcita  $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$ , das fases AFm [monocarboaluminato de cálcio ( $C_4ACH_{11}$ ) e hemicarboaluminato de cálcio ( $C_8AC_2H_{24}$ )], AFt [etringita ( $C_6AS_3H_{32}$ )], portlandita  $[Ca(OH)_2]$ , além das fases anidras presente no  $RCA_T$ , como a calcita ( $CaCO_3$ ), quartzo ( $SiO_2$ ), anidrita II ( $CaSO_4$ ), dolomita  $[CaMg(CO_3)_2]$ .

Os difratogramas indicam que nas pastas ativadas com metassilicato de sódio, foram formadas as fases hidrotalcita, AFm, com a possível formação dos géis C-S-H e C-A-S-H, sendo os produtos hidratados responsáveis pela resistência mecânica. Embora não foi observada a formação de C-S-H e C-A-S-H nos difratogramas, Sultan *et al.* (2018) relatam que a ausência de uma ordem de longo alcance do C-S-H e C-A-S-H, dificulta a identificação de uma estrutura atômica exata por meio da difratometria raios X, classificando este silicato como amorfo ou nanocristalino.

Figura 34 - Difratoograma das pastas álcali-ativadas de uma parte (F: 1, 3, 4, 5, 7, 11, 16 e 17), e as pastas sem ativador (F: 6, 13 e 15) aos 91 dias.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

A hidrotalcita é constituída de  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  e  $CO_3^{2-}$ , mantendo uma relação molar Mg/Al entre 2 e 3, sendo formada nos sistemas álcali-ativados quando o teor de MgO do precursor é superior a 5% (em relação a massa de precursor) (MILLS *et al.*, 2012). Taylor (1997) relata que a hidrotalcita e as fases AFm dificilmente são diferenciadas através da difratometria de raios X, mediante a sua similaridade da estrutura cristalina. Segundo Richardson *et al.* (1994), o pico duplo em  $2\theta$  aproximadamente igual a  $11,5^\circ$  indica a presença tanto de hidrotalcita como de AFm. Ao analisar o difratograma observa-se que a formulação 17 (F17) apresentou um espectro diferente em relação as demais formulações, na faixa entre  $10$  a  $12^\circ$  ( $2\theta$ ). Uma hipótese para este espectro pode ser a maior dissolução do precursor, em virtude da maior concentração do ativador alcalino favorecendo a formação da hidrotalcita.

Ke, Bernal e Provis (2016) relatam que, embora o hemicarboaluminato de cálcio não ter sido amplamente apontado como um produto de reação em sistemas álcali-ativados por silicato de sódio, o alto teor de calcita para o sistema cimento

Portland/escória pode favorecer a formação de fases do tipo AFm, estabilizando o hemicarboaluminato com a presença de carbonato. Segundo Durdzinski *et al.* (2015), esta formação está em função da disponibilidade e reação do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). Percebe-se que a intensidade do pico da fase hemicarboaluminato foi similar às formulações (1, 3, 4, 5 e 17). Isto pode estar em função da concentração do material precursor e ativador, facilitando a dissolução de Al.

Ademais, é possível observar na Figura 34a, que as pastas sem ativador alcalino (F: 6, 13 e 15), a formação das fases etringita, portlandita e AFm após o processo de hidratação do  $\text{RCA}_T$ . Xuan e Shui (2011) relatam que a estrutura cristalina das fases anidras presentes em resíduos de cimento Portland tratados ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ), como os  $\text{RCA}_T$ , podem ser reidratadas formando os produtos hidratados característicos do cimento Portland (C-S-H, CH, AFm, AFt). Para estas formulações não foi observada a formação da hidrotalcita.

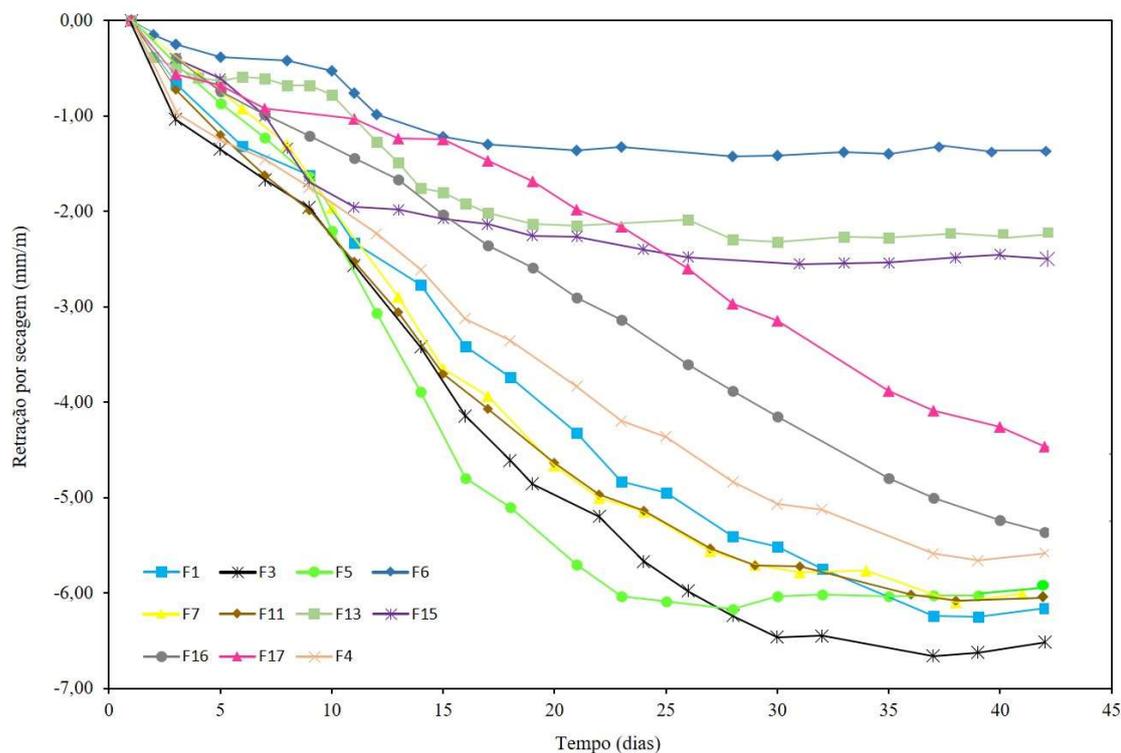
### 4.3.3 Análise de retração das pastas

A Figura 35 apresenta os resultados de retração por secagem das pastas álcali-ativadas curadas em temperatura ambiente ( $25 \pm 2$ ) °C. Observa-se que a menor relação água/material sólido presentes nas formulações (F15, F6) possivelmente influenciou na redução da retração por secagem ao comparar com as demais formulações. Segundo Liu, Yao e Zhang (2020) a retração por secagem ocorre principalmente nos primeiros 4 dias, de forma gradual, em virtude da perda de água livre presente na fase do gel aglutinante. Além disso, a retração por secagem pode estar associada à evaporação da água livre, promovendo à tensão capilar nos microporos e nanoporos (LEE, JANG e LEE, 2014; YANG *et al.*, 2017).

Melo Neto, Cincotto e Repette (2008), Liu, Yao e Zhang (2020), relatam que o ativador alcalino tem forte influência na retração de misturas álcali-ativadas, uma vez que, a maior concentração do ativador contribuir para o aumento do grau de hidratação, promovendo uma maior retração nas amostras.

Este comportamento pode ser explicado pelo fenômeno relatado por Ye e Radlińska (2016), que à ligação estrutural dos cátions metálicos alcalinos no gel C-A-S-H reduz o empacotamento da camada C-A-S-H, tornando-o mais suscetível ao colapso e redistribuição após a secagem.

Figura 35 - Retração por secagem das pastas álcali-ativadas de uma parte curadas a 25 °C.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

A retração por secagem das pastas ativadas neste estudo foi maior em relação aos valores relatados por Ma e Ye (2015), para pasta de cimento Portland (igual a 2,5 mm/m). Uma hipótese plausível para este fenômeno é a maior densificação da microestrutura das pastas de cimento Portland a partir da formação dos produtos de hidratação (C-S-H), resultando na redução da porosidade e aumento da rigidez e resistência à retração por secagem (MA e YE, 2015).

Na Figura 36 são apresentadas as curvas de retração química em função do tempo de hidratação durante os sete dias iniciais. Esta propriedade consiste na variação interna (absoluta) de volume que acompanha a hidratação do ligante, em virtude dos produtos hidratados ocuparem menor volume físico do que os reagentes (ASTM C1608, 2017). Ao analisar as curvas, observa-se que a variação das frações mássicas dos ingredientes teve influência no comportamento das misturas. Nota-se ainda que as formulações apresentaram maior retração química após 20 h de reação. Este efeito pode estar associado à diluição do ativador alcalino e diluição das partículas do precursor nas pastas.

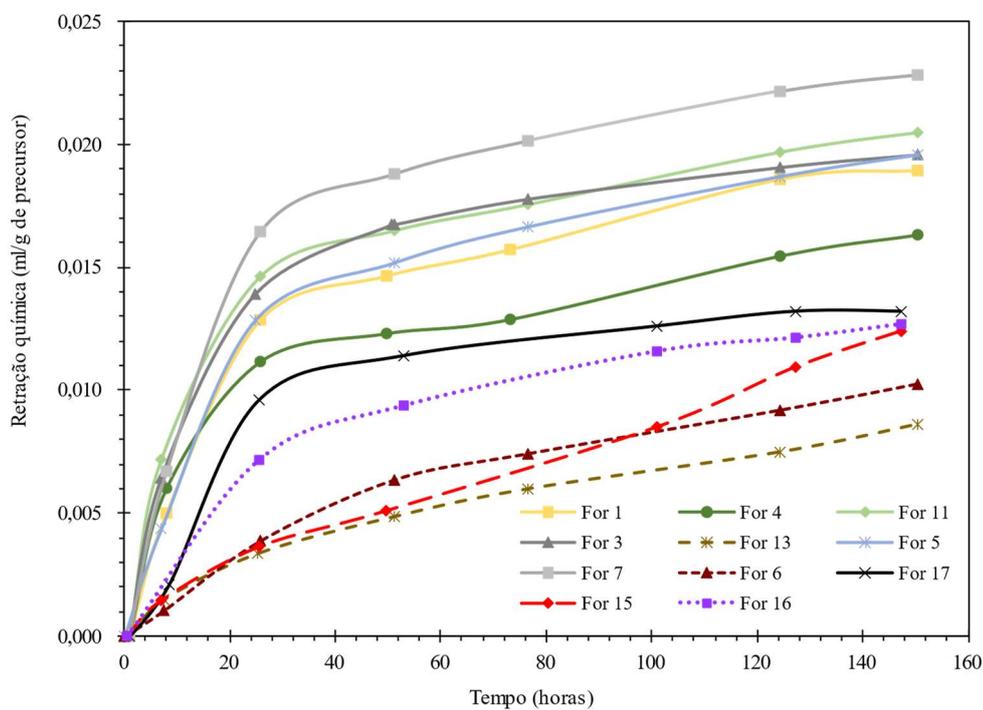
Ademais, percebe-se que as formulações ativadas (1, 3, 4, 5, 7, 11, 16 e 17) apresentaram maior retração química, em virtude do possível aumento da taxa de reação alcalina, o que contribuiu à formação de fases hidratadas, como a hidrotalcita, conforme identificado na difratometria de raios X. De acordo com Lee, Jang e Lee (2014), o aumento do teor de precursor (rico em cálcio) e silicato de sódio também pode favorecer o acréscimo de retração química, por meio da formação de fases C-N-A-S-H mais amorfas. Em concordância, Hojati e Radlińska (2017) verificaram que a diferença entre o volume molar do gel N-A-S-H e C-A-S-H pode influenciar na retração química das pastas álcali-ativadas.

Nota-se que a retração química das pastas álcali-ativadas de uma parte pode ser considerado semelhante aos resultados de pastas ativadas a base de escória por Lee, Jang e Lee (2014), estando na mesma faixa (entre 0,01 e 0,03 ml/g de cinza/escória). Foi observado também que, os valores estão na mesma faixa das obtidas por Hojati e Radlińska (2017) ao avaliar pastas e argamassas álcali-ativadas (entre 0,01 e 0,02 ml/g de escória. Lee, Jang e Lee (2014) relataram que todas as amostras de pastas álcali-ativadas apresentaram retração química inferior às de pastas de cimento Portland (entre 0,03 e 0,04 ml/g de cimento).

No entanto, observa-se que as formulações sem ativador (6, 13 e 15) tiveram uma retração química inferior em relação as pastas ativadas. Este comportamento pode ser explicado pela presença do produto hidratado etringita, estando em consonância com os resultados de DRX. Segundo Ye *et al.* (2016) o efeito expansivo da etringita pode reduzir a retração química das mistura.

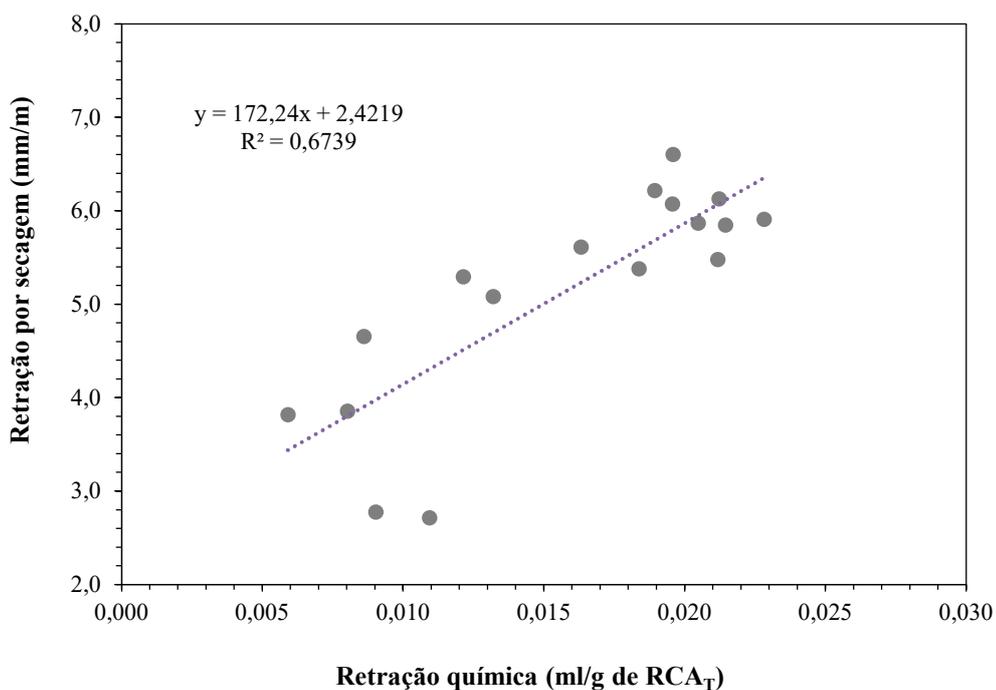
A Figura 37 pode ser observado a correlação linear entre a retração química e a retração por secagem. Segundo Lee, Jang e Lee (2014), o aumento do teor de silicato de sódio contribuiu para o acréscimo da retração química e por secagem, embora as correlações lineares obtidas entre  $X_{MSS}$  e as retrações não sejam fortes ( $R^2$  igual a 0,67).

Figura 36 – Retração química das pastas álcali-ativadas de uma parte durante os primeiros sete dias de hidratação.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

Figura 37 – Correlação linear entre a retração química e a retração por secagem.

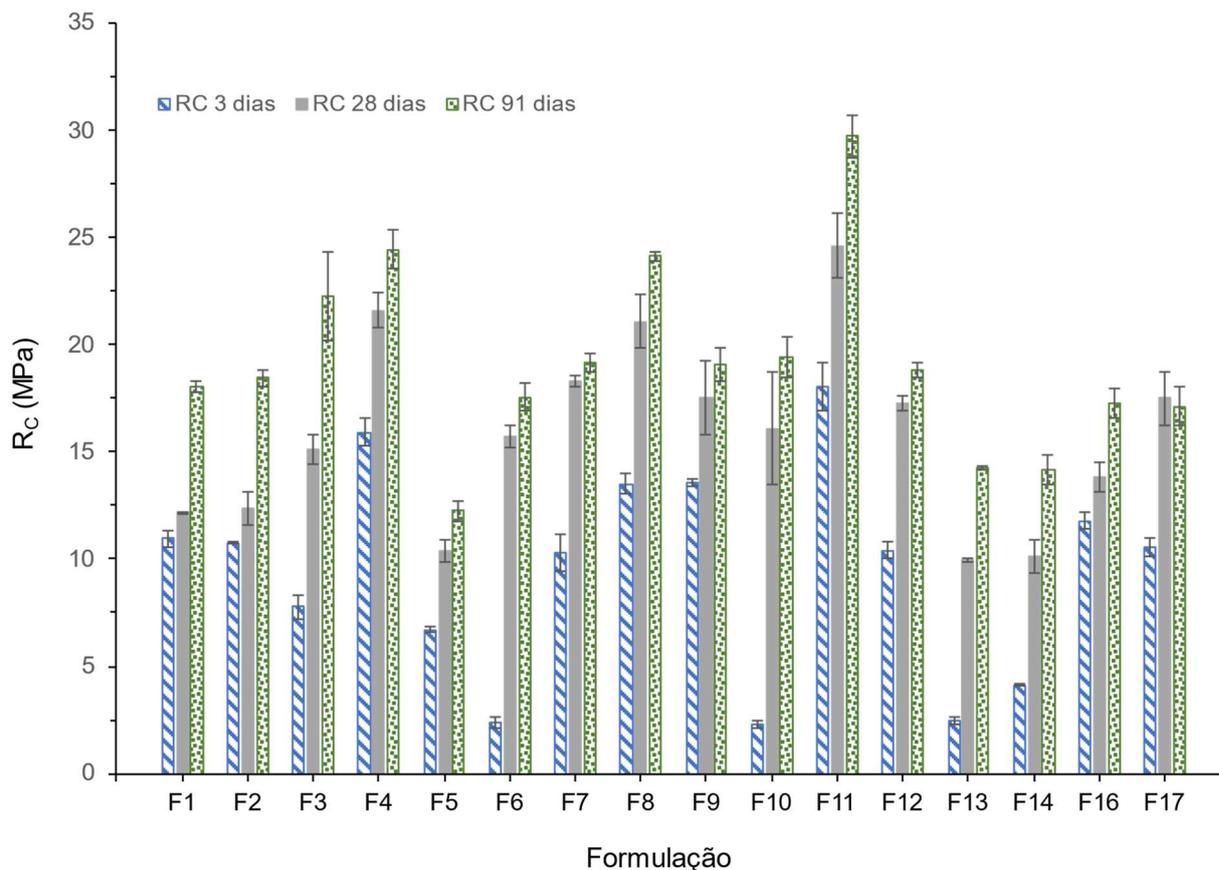


Fonte: (O AUTOR, 2021).

#### 4.3.4 Avaliação das propriedades mecânicas das pastas

Foram realizados ensaios de resistência à compressão axial ( $R_c$ ) em pastas álcali-ativadas de uma parte, nas idades de 3, 28 e 91 dias (Figura 38).

Figura 38 - Caracterização mecânica das pastas ativadas com metassilicato de sódio, curadas em câmara úmida: (a) resistência à compressão axial.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

Observa-se que as formulações ativadas apresentaram resistência mecânica superior em relação às misturas sem ativador. Sun *et al.* (2018) relatam que o aumento das propriedades mecânicas são semelhantes à formação de C-S-H e C-A-S-H, em virtude da dissolução de Ca, Si e Al do precursor, ocasionando a reorientação e interação das espécies dissolvidas, bem como a condensação dos produtos de reação (DUXSON *et al.*, 2007; KHALE e CHAUDHARY, 2007).

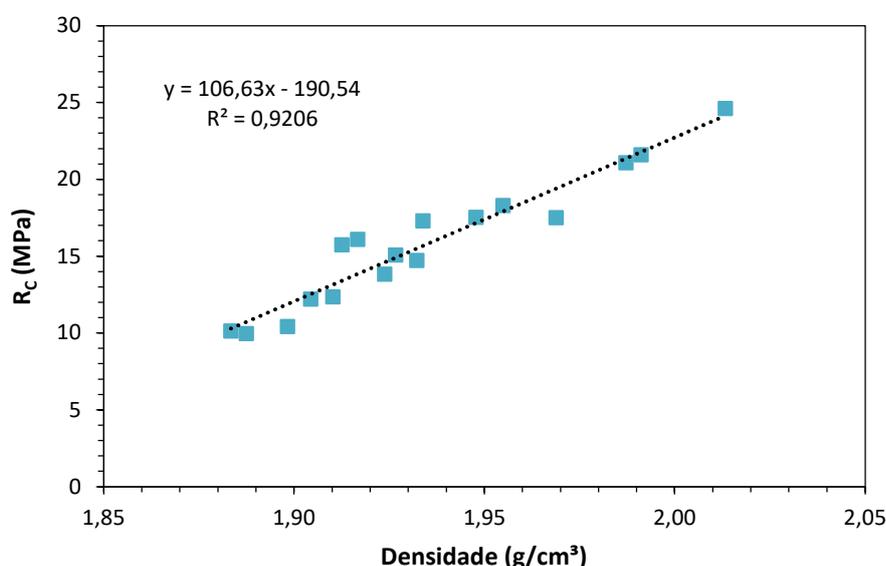
Nota-se ainda na Figura 38, que a resistência à compressão axial das misturas aumenta gradativamente com o tempo de cura úmida. Este fenômeno pode ser

explicado pela concentração inicial do ativador nas reações de dissolução e condensação, promovendo a ativação alcalina (LIU, YAO e ZHANG, 2020).

Ao analisar os dados do projeto de mistura, observou-se uma correlação linear negativa entre a fração mássica  $X_{H_2O}$  com a  $R_c$  ( $R^2$  igual -0,76) e a densidade das pastas ( $R^2$  igual a -0,80). Segundo Shi, Krivenko e Roy (2006), o aumento da relação líquido/sódio (L/S) fornece uma maior quantidade de  $OH^-$  para o sistema de reação, dificultando a ocorrência da gelificação e condensação (SUN *et al.*, 2018). Esta correlação negativa pode estar associada também à redução da concentração volumétrica de sólidos, resultando em pastas mais porosas. Pacheco-Torgal, Castro-Gomes e Jalali (2008) relatam que o aumento da porosidade causada pela maior relação líquido/sólido também provoca a redução das propriedades mecânicas.

Na Figura 39 são observadas fortes correlações lineares positivas entre a  $R_c$  e a densidade das pastas. Segundo Ben Haha *et al.* (2011), a formação do C-S-H e hidrotalcita promove a redução da porosidade na microestrutura, densificando as pastas álcali-ativadas. A formulação 11 representa a mistura com maior resistência à compressão (24,7 MPa) e densidade (2,04 g/cm<sup>3</sup>), em função da baixa relação água/precursor, a concentração do material precursor e o teor de ativador, o que pode ter contribuído para dissolução de MgO, proporcionam aumento da  $R_c$  a partir da formação da hidrotalcita.

Figura 39 – Resistência à compressão das misturas versus densidade das pastas.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

#### 4.3.5 Modelos de previsão das propriedades

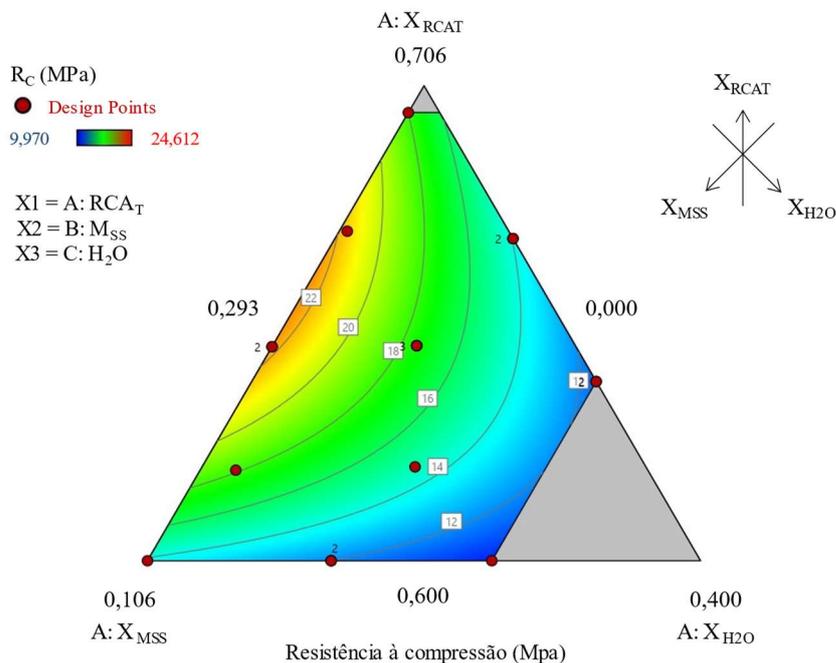
Para avaliar os modelos gerados no *software Design-expert*® correspondente a cada resposta experimental, utilizou-se os gráficos de previsto versus real, resíduos versus previsto, Box Cox, a fim de detectar as anomalias nos dados experimentais (ver apêndice C).

A resistência à compressão ( $R_c$ ) das pastas álcali-ativadas de uma parte e a fração mássica de cada ingrediente são relacionados por meio da Equação 33, em que o modelo obtido apresenta  $R_{adj}^2$  igual a 0,85 e  $R_{pred}^2$  igual a 0,71. A análise de variância (ANOVA) apontou que os modelos apresentados nesta seção, é estatisticamente significativa ( $\alpha = 0,05$ ) com falta de ajuste não significativa (ver apêndice D).

$$R_c = + 329X_{RCAT} + 5064,7X_{MSS} + 804,3X_{H2O} - 9161,3X_{RCAT}X_{MSS} - 2127,5X_{RCAT}X_{H2O} - 19828,5X_{H2O}X_{MSS} + 33115,5X_{RCAT}X_{MSS}X_{H2O} \quad (33)$$

Na Figura 40 pode ser observado as superfícies de resposta  $R_c$  das pastas AA de uma parte. Embora, não houve uma forte correlação linear entre as propriedades mecânicas e  $X_{RCAT}$  e  $X_{MSS}$ , a análise estatística mostrou que estas frações mássicas são significantes para os valores de  $R_c$ . Esta influencia pode ser explicada pelo aumento da concentração dos óxidos ( $CaO$ ,  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$ ) no processo de reação, que ao combinar com a concentração de ativador alcalino, a dissolução será mais efetiva, facilitando a formação do gel C-S-H e C-A-S-H (SUN *et al.*, 2018).

Figura 40 - Diagramas ternários para a  $R_C$  das misturas. Observar nos diagramas a indicação dos sentidos de crescimento das frações dos ingredientes.



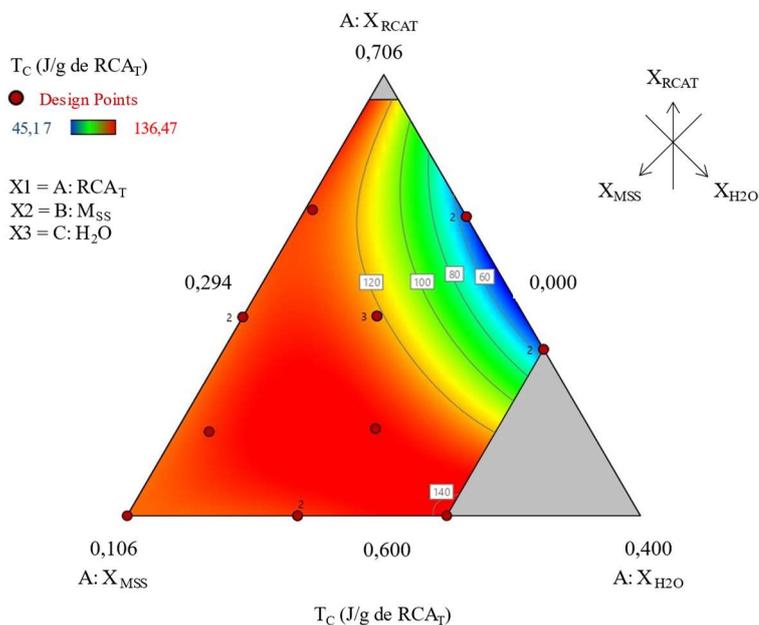
Fonte: (O AUTOR, 2021).

A Equação 34 relaciona a taxa de calor acumulado ( $T_C$ ) com as frações mássicas de cada material. Este modelo apresenta  $R^2$  ajustado ( $R^2_{adj}$ ) igual a 0,95 e  $R^2$  de previsão ( $R^2_{pred}$ ) igual a 0,82.

$$T_C = + 4466,6X_{RCAT} + 1,5x10^5X_{MSS} - 16158X_{H2O} - 2,610^5X_{RCAT}X_{MSS} - 37422,2X_{RCAT}X_{H2O} - 5,310^5X_{H2O}X_{MSS} + 8,810^5X_{RCAT}X_{MSS}X_{H2O} \quad (34)$$

Na Figura 41 é apresentado a superfície de resposta foi gerada a partir do modelo cúbico espacial das álcali-ativadas de uma parte. Verifica-se que as combinações entre as frações mássicas dos ingredientes tiveram forte influência no resultado da resposta  $T_C$ , embora não houve uma forte correlação linear entre o calor acumulado e  $X_{RCAT}$  e  $X_{H2O}$ , o tratamento estatístico mostrou que estes são significantes para os valores de  $T_C$ . Nota-se ainda que o deslocamento na direção máxima ascendente do  $X_{MSS}$  e  $X_{H2O}$  resultaram no aumento dessa respostas. Isto pode está em função da dissolução do ativador alcalino à formação de unidades de silicato e sua complexação com cálcio e sódio (BERNAL *et al.*, 2011).

Figura 41 - Diagramas ternários para a  $T_C$  das misturas. Observar nos diagramas a indicação dos sentidos de crescimento das frações dos ingredientes.



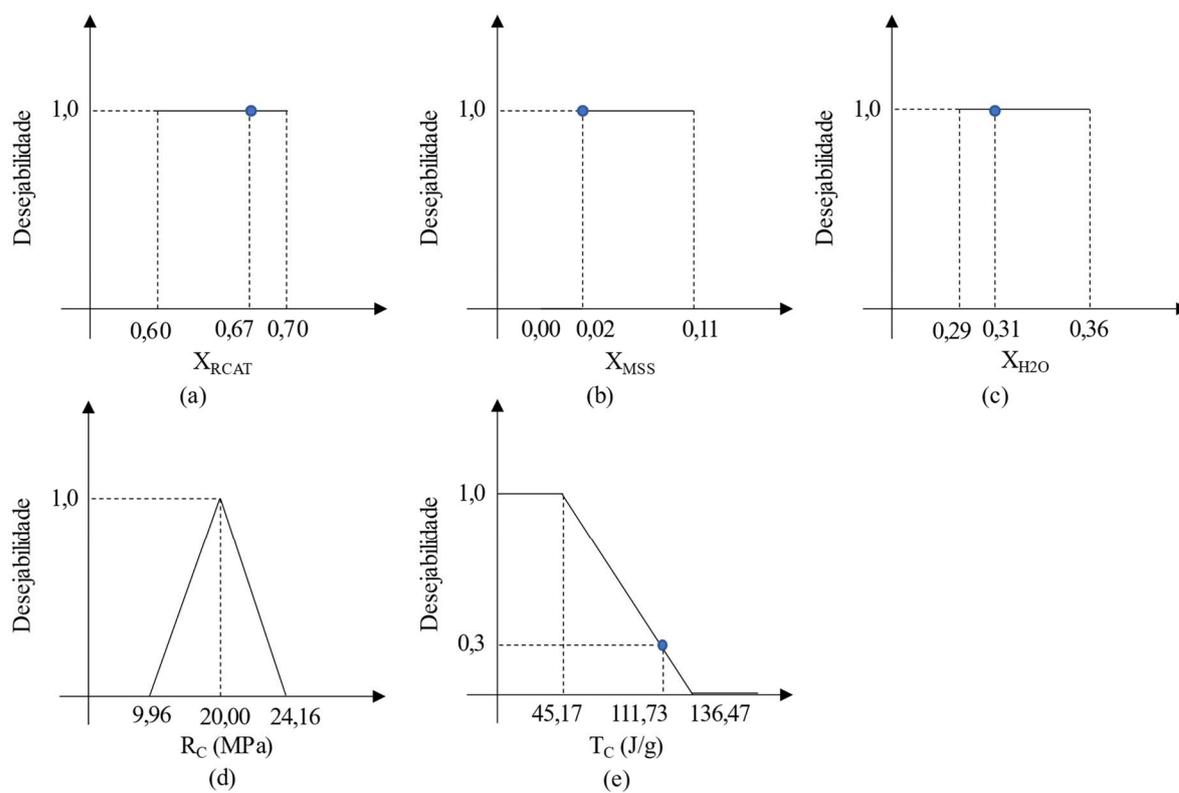
Fonte: (O AUTOR, 2021).

#### 4.3.6 Otimização múltipla e validação dos modelos

A otimização múltipla foi realizada empregando-se a função de desejabilidade proposta por Derringer e Suich (1980), que consiste no peso entre 0 a 1, dado o valor da propriedade. A partir deste procedimento, pode-se investigar a maximização da desejabilidade global da solução no problema de otimização. Esta, por sua vez, é igual a média geométrica das desejabilidades individuais obtidas com a solução para as propriedades avaliadas.

Na otimização das pastas álcali-ativadas, a  $T_C$  foi minimizada, enquanto para a  $R_C$ , utilizou-se a estratégia atingir o alvo ( $R_C$  igual a 20 MPa). Para as frações mássicas  $X_{RCA_T}$ ,  $X_{MSS}$  e  $X_{H_2O}$  foram adotados valores dentro de uma faixa pré-estabelecida, conforme ilustrado na Figura 42. A desejabilidade global na otimização das variáveis respostas foi de 0,80.

Figura 42 - Desejabilidade para a) fração mássica  $X_{\text{RCAT}}$ , b)  $X_{\text{MSS}}$ , c)  $X_{\text{H}_2\text{O}}$ , e das respostas d)  $R_c$  e e)  $T_c$ .



Fonte: (O AUTOR, 2021).

Na simulação obtiveram-se as seguintes frações mássicas dos materiais para a formulação ótima:  $X_{\text{RCAT}} = 0,668$ ,  $X_{\text{MSS}} = 0,020$ ,  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,312$ , o que corresponde a uma formulação com molaridade de 0,76 M e concentração volumétrica de sólidos igual a 0,52.

As propriedades previstas para esta formulação, bem como os resultados experimentais são apresentados na Tabela 15. Pode ser observado que os modelos otimizados foram eficientes na previsão das propriedades com baixo erro associado à resposta  $R_c$ . Para a taxa de calor acumulado, notou-se que o erro foi discretamente elevado, no entanto, o valor experimental encontra-se dentro do intervalo de confiança para o nível de confiança igual a 95% (p-Valor igual a 0,05).

Tabela 15 - Valores previstos e medidos das propriedades em estudo às pastas álcali-ativadas de uma parte.

Propriedade	Valor previsto pelo modelo	Intervalo de confiança (95%)		Resultado experimental	Erro (%)
		Limite inferior	Limite superior		
T <sub>c</sub> (J/g)	108,61	78,44	144,23	124,90	15,00
R <sub>c</sub> (MPa)	20,73	19,25	22,22	19,99	3,57

Fonte: (O AUTOR, 2021).

## 5 CONCLUSÕES

Foi proposta a desidroxilação da crisotila presente nos  $RCA_{nat}$ , a fim de reutilizar este resíduo na produção de pastas álcali-ativadas de uma parte, aplicando-o como precursor.

O planejamento fatorial  $2^3$  completo, método apresentado para o tratamento térmico dos  $RCA_{nat}$ , permitiu indicar as principais tendências, bem como a direção promissora para sua reutilização, além de determinar os efeitos das variáveis controle nas respostas experimentais, constatando-se que:

I. A variável controle temperatura (**T**) é o parâmetro com maior influência nas respostas: % calcita, % crisotila e %  $C_2S$  e que o fator tempo de calcinação (**t**) e massa de  $RCA_{nat}$  (**M**) foram estatisticamente significantes para modificar tais propriedades;

II. Verificou-se que o fator **M** foi significante para alterar o teor de amorfo no  $RCA_T$ ;

III. Os tratamentos acima de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  promoveram a desidroxilação das fibras de crisotila presentes nos  $RCA_{nat}$ . No entanto, observou-se que abaixo dessa temperatura, as perdas dos grupos hidroxilas presentes nas fibras de amianto crisotila não foram efetivas;

IV. As amostras calcinadas entre  $700$  a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  promoveram a cristalização do silicato dicálcico ( $C_2S$ ), com teores similares ao cimento belítico, sendo uma matéria-prima interessante à produção de ligantes alternativos ao cimento Portland;

V. Constatou-se a eficiência do planejamento fatorial  $2^3$  na determinação dos efeitos dos fatores nas respostas experimentais, em que ao combinar com a otimização dos tratamentos, foi possível sinterizar os resíduos visando a máxima formação da belita, maior teor de calcita e amorfo, com a mínima perda de massa e a completa desidroxilação da crisotila;

VI. A solução ótima correspondente a otimização múltipla foi sinterizado a  $5\text{ kg}$  de  $RCA_{nat}$ , calcinando-o a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , durante  $1\text{ h}$ ;

A avaliação da cinética de reação e propriedades físico-mecânicas das pastas álcali-ativadas de uma parte produzidas com  $RCA_T$ , possibilitou consolidar que:

VII. Obtiveram-se resistências mecânicas mais altas para as formulações que apresentam uma concentração de metassilicato de sódio sólido em torno de 5% (em relação a massa de  $RCA_T$ ), e que tiveram molaridade próximas a 1M;

VIII. A retração por secagem foi afetada com o aumento da concentração volumétrica de sólidos, principalmente pela fração mássica  $X_{RCAT}$ ;

IX. A aumento de concentração de metassilicato de sódio teve forte influência no calor acumulado das pastas ativadas, contribuindo à velocidade de dissolução das ligações Si - O e Al - O;

X. As formulações 10, 13, 14 e 15 apresentaram comportamentos similares, em virtude da ausência ou baixo teor de  $M_{SS}$  na dosagem das pastas;

XI. Observa-se que as formulações ativadas apresentaram resistência mecânica superior em relação às misturas sem ativador, com maior formação de C-S-H e C-A-S-H nesta condição;

XII. A formulação 11 representa a mistura com maior resistência à compressão (24,7 MPa) e densidade (2,04 g/cm<sup>3</sup>), em função da dosagem das frações mássicas  $X_{RCAT}$ ,  $X_{MSS}$  e  $X_{H_2O}$ , o que pode ter contribuído para dissolução de MgO, proporcionam aumento da  $R_c$  a partir da formação da hidrotalcita;

XIII. Os polinômios de Scheffé são eficientes na previsão das propriedades avaliadas e na otimização múltipla, bem como a eficácia do método estatístico para a dosagem das pastas AA de uma parte. A combinação do projeto de mistura e a otimização múltipla possibilitou determinarmos a formulação com fluxo das pastas trabalhável com a máxima resistência mecânica e mínima retração por secagem.

Ademais, esta aplicação mostrou-se ser bastante promissora pelo potencial de ser ligante alternativo ao cimento Portland, o que poderia contribuir à redução dos impactos ambientais associado a emissão de CO<sub>2</sub> à atmosfera. Outra variável que possivelmente pode contribuir à valorização deste ligante, fundamenta-se na reutilização do  $RCA_T$  como precursor. Dessa forma, seria possível destinar corretamente, além de agregar valor a um resíduo perigoso eliminando seu passivo carcinogênico.

## 6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- a. Estudo da reologia das pastas álcali-ativadas de uma parte, com o intuito de compreender a influência do resíduo de cimento-amianto tratado ( $RCA_T$ ) na viscosidade elongacional e tensão de cisalhamento.
- b. Estudar a aplicação do  $RCA_T$  como precursor na produção de cimento álcali-ativado (CAA) de duas partes, realizando comparativo com CAA de uma parte desenvolvidos em trabalhos anteriores.
- c. Avaliação do delineamento estatístico de mistura na determinação da formulação ótima dos CAA de duas partes.
- d. Validar o modelo fatorial correspondente ao tratamento ótimo definido a partir do planejamento fatorial  $2^3$  em escala industrial.
- e. Efeito da incorporação do  $SO_3$  nas propriedades reológicas e cinética de reação das pastas produzidas com  $RCA_T$ .
- f. Avaliar o comparativo entre as pastas álcali-ativadas de uma e duas partes com pastas de cimento Portland.

## REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM C1608-17: **Standard Test Method for Chemical Shrinkage of Hydraulic Cement Paste**. Pennsylvania, 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15261: **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da variação dimensional (retração ou expansão linear)**. Rio de Janeiro, 2005.
- \_\_\_\_\_. NBR 10004: **Resíduos sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.
- \_\_\_\_\_. NBR 13279: **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão**. Rio de Janeiro, 2005.
- ABDOLLAHNEJAD, *et al.* Fiber-reinforced one-part alkali-activated slag/ceramic binders. **Ceramics International**, v. 44, n. 8, p. 8963–8976, 2018.
- ALMAKHADMEH, M.; SOLIMAN, A. M. Effects of mixing water temperatures on properties of one-part alkali-activated slag paste. **Construction and Building Materials**, v. 266, p. 121030, 2021.
- ALMEIDA, H. S. **Avaliação de desempenho de argamassas geopoliméricas autoadensáveis dosadas pelo delineamento estatístico de misturas e reforçadas por malhas poliméricas 3D impressas**. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil). Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, 2020.
- ALONSO, M. M. *et al.* Alkali-activated mortars: Workability and rheological behaviour. **Construction and Building Materials**, v. 145, p. 576–587, 2017.
- ALREFAEI, Y.; WANG, Y. S.; DAI, J. G. The effectiveness of different superplasticizers in ambient cured one-part alkali activated pastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 97, p. 166–174, 2019.
- AMARAL, R. G. S. **Aplicação do método de projeto de experimento ao processo de extrusão termoplástica de farinha de milho**. Monografia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2014.
- ANASTASIADOU, K.; AXIOTIS, D.; GIDARAKOS, E. Hydrothermal conversion of chrysotile asbestos using near supercritical conditions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 926–932, 2010.

ANDERSON, M. J.; WHITCOMB, P. J.; BEZENER, M. A. Formulation simplified: finding the sweet spot through design and analysis of experiments with mixtures. Productivity Press, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS EXPOSTOS AO AMIANTO (ABREA). **Saúde ou emprego? O dilema do amianto, que fez Goiás desafiar STF**. Disponível em: <https://abrea.org.br/noticias/publicações/347-saúde-ou-emprego-o-dilema-do-amianto,-que-fez-goiás-desafiar-stf-2.html>. Acesso em: 8 dez. 2019.

ÁVALOS-RENDÓN, T. L. *et al.* Synthesis of belite cements at low temperature from silica fume and natural commercial zeolite. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 229, p. 79–85, 2018.

AZIMINEZHAD, M.; MAHDIKHANI, M.; MEMARPOUR, M.M. RSM-based modeling and optimization of self-consolidating mortar to predict acceptable ranges of rheological properties. **Construction and Building Materials**, v. 189, s/n, p. 1200-1213, 2018.

AYDIN, S.; BARADAN, B. Effect of activator type and content on properties of alkali-activated slag mortars. **Composites Part B: Engineering**, v. 57, p. 166–172, 2014.

BAKHAREV, T. Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing. **Cement and concrete research**, v. 35, n. 6, p. 1224-1232, 2005.

BAKHAREV, T.; SANJAYAN, J. G.; CHENG, Y. B. Alkali activation of Australian slag cements. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 1, p. 113–120, 1999.

\_\_\_\_\_. Sulfate attack on alkali-activated slag concrete. **Cement and Concrete research**, v. 32, n. 2, p. 211-216, 2002.

BELARDI, G.; PIGA, L. Influence of calcium carbonate on the decomposition of asbestos contained in end-of-life products. **Thermochimica Acta**, v. 573, p. 220–228, 2013.

BEN HAHA, M. *et al.* Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 3, p. 301–310, 1 mar. 2011.

BERNAL, S. A. *et al.* Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, n. 1, p. 46–54, 1 jan. 2011.

BERNAL, S. A. *et al.* Management and valorisation of wastes through use in producing alkali-activated cement materials. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 91, n. 9, p. 2365–2388, 2016.

BIANCHI, C.; BIANCHI, T. Asbestos between science and myth. A 6,000-year story. **Medicina del Lavoro**, v. 106, n. 2, p. 83–90, 2015.

BLOISE, A.; CATALANO, M.; GUALTIERI, A. F. Effect of grinding on chrysotile, amosite and crocidolite and implications for thermal treatment. **Minerals**, v. 8, n. 4, 2018.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 307, de 29 de Outubro 2002. **Estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil**. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2002. BULLARD, J. W. *et al.* Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208–1223, 2011.

BOUZIDI, M. A. *et al.* Synthesis and Characterization of Belite Cement with High Hydraulic Reactivity and Low Environmental Impact. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 39, p. 8659–8668, 2014.

BULLARD, J. W. *et al.* Mechanisms of cement hydration. **Cement and concrete research**, v. 41, n. 12, p. 1208-1223, 2011.

CARTWRIGHT, C.; RAJABIPOUR, F.; RADLIŃSKA, A. Shrinkage Characteristics of Alkali-Activated Slag Cements. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, n. 7, paper B4014007, 2015.

CARVALHO, F. R. D. **Análise fatorial**. Dissertação (Mestre em Matemática), Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade de Coimbra, Portugal, 2013.

CAVALLO, A.; RIMOLDI, B. Chrysotile asbestos in serpentinite quarries: a case study in Valmalenco, Central Alps, Northern Italy. **Environmental Science Processes & Impacts**, v. 15, n. 7, p. 1293–1468, 2013.

CHASSEVENT, I. Hydraulicity of slags. **Compt Rend**, v. 205, p. 670-672, 1937.

CHEN, J. J. *et al.* Solubility and structure of calcium silicate hydrate. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1499–1519, 2004.

CHEN, W. *et al.* Promoting the performance of one-part alkali-activated slag using fine

lead-zinc mine tailings. **Construction and Building Materials**, v. 236, paper 117745, 2020.

CHI, M. Effects of dosage of alkali-activated solution and curing conditions on the properties and durability of alkali-activated slag concrete. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 240–245, 2012.

CINCOTTO, M. A.; QUARCIONI, V. Â.; JOHN, V. M. **Cal na construção civil**. 2007.

CLARINGBOLD, P.J. Use of the simplex design in the study of joint action of related hormones. **Biometrics**, v. 11, n.2, p. 174-185, 1955.

COLANGELO, F. *et al.* Treatment and recycling of asbestos-cement containing waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 195, p. 391–397, 2011.

COLLINS, F.; SANJAYAN, J. G. Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 9, p. 1401–1406, 2000.

COLOMBO, P. *et al.* Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 7, n. 3, p. 225–239, 2003.

CORDEIRO, G. C.; KURTIS, K. E. Effect of mechanical processing on sugar cane bagasse ash pozzolanicity. **Cement and Concrete Research**, v. 97, p. 41–49, 2017.

CORNELL, J.A. Experiments with mixtures: a review. **Technometrics**, v. 15, n.3, p. 437-455, 1973.

\_\_\_\_\_. **Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data**. 3<sup>a</sup> ed, John Wiley & Sons, New York, p. 649, 2002.

\_\_\_\_\_. **Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mixture data**. John Wiley & Sons, New York, 2011.

CUESTA, A. *et al.* Reactive belite stabilization mechanisms by boron-bearing dopants. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 4, p. 598–606, 2012.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers and geopolymeric materials. **Journal of thermal analysis**, v. 35, p. 429-441, 1989.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. **Journal Thermal Analisis**, v. 37, p. 1633-1656, 1991.

DAVIDOVITS, J. Properties of geopolymer cements. **Proceeding first international conference on alkaline cements and concretes**, Scientific Research, Institute on Binders and Materials, p. 131-149, 1994.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, Milwaukee, v. 12, n.4, p. 214-219, 1980.

DEVOR, R.E. *et al.* **Statistical quality design and control - Contemporary concepts and methods**. Prentice Hall, New Jersey, Inc. Cap.15-20, p.503-744, 1992.

DIAS, C.M.R. *et al.* Envelhecimento de longo prazo de telhas onduladas de fibrocimento – O efeito da carbonatação, lixiviação e chuva ácida. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, p. 255–265, 2008.

DIAS, C.M.R. **Fibrocimentos com gradação funcional**. 2011. 156 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2011.

DIAS, C. M. R.; CAMPELLO, E. M. B.; SAVASTANO JR, H.; JOHN, V. M. Exploratory pre-industrial test linking FGM and Hatschek technologies for the manufacture of asbestos-free corrugated cementitious roof sheets. **Construction and Building Materials**, v. 190, p. 975-984, 2018.

DIAS, C. M. R.; SAVASTANO JR. H.; JOHN, V. M. Exploring the potential of functionally graded materials concept for the development of fiber cement. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 2, p. 140-146, 2010.

DIAS, C. M.; SAVASTANO, H.; TAQUEDA, M. E. S.; JOHN, V. M. Mixture screening design to choose formulations for functionally graded fiber cements. In: **Materials Science Forum**. Trans Tech Publications, p. 65-70, 2010.

DONALDSON, K.; TRAN, C. L. An introduction to the short-term toxicology of respirable industrial fibres. **Mutation Research**, v. 553, p. 5–9, 2004.

DURAN ATIŞ, C. *et al.* Influence of activator on the strength and drying shrinkage of alkali-activated slag mortar. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 1, p. 548–555, 2009.

DURDZIŃSKI, P. T. *et al.* Fly ash as an assemblage of model Ca–Mg–Na–aluminosilicate glasses. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 263-272, 2015.

DUXSON, P. *et al.* Geopolymer technology: The current state of the art. **Journal of**

**Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2917–2933, 2007.

FLANAGAN, D. M. Asbestos. **Science for a changing world**, p. 26–27, s/n, 2019.

GARCÍA-LODEIRO, I. *et al.* Effect of calcium additions on N–A–S–H cementitious gels. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 7, p. 1934–1940, 2010.

GARCÍA-LODEIRO, I.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends. **Cement and Concrete Research**, v. 52, p. 112–122, 2013.

GARCÍA-LODEIRO, I. *et al.* Alkaline activation of synthetic aluminosilicate glass. **Ceramics International**, v. 40, n. 4, p. 5547–5558, 2014.

GARCÍA-LODEIRO, I.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Cements with a low clinker content: versatile use of raw materials. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**, n. 2165–0373, p. 140–151, 2015.

GARCÍA-LODEIRO, I. *et al.* Effect of calcium on the alkaline activation of aluminosilicate glass. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 7697–7707, 2016.

GLASBY, T. *et al.* Geopolymer Concrete Aircraft Pavements at Brisbane West Wellcamp Airport. **Proceedings of the 27th Biennial National Conference of the Concrete Institute of Australia in conjunction with the 69th RILEM Week**, Concrete Institute of Australia, Sydney, 2015.

GLEICHMAR, G. *et al.* **Process of treatment and environment-friendly utilization of asbestos-cement products**. n. 5,676,750. Concessão: 14 out. 1997.

GLUKHOVSKY, V. D. Soil silicate-based products and structures. **Gosstroizdat Publish**, 1957.

GLUKHOVSKY, V. D. **Soil Silicate Articles and Constructions**. Budivel'nik, Kiev, 1967.

GOMEZ, E. *et al.* Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2–3, p. 614–626, 2009.

GUALTIERI, A. F.; BOCCALETTI, M. Recycling of the product of thermal inertization of cement-asbestos for the production of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 8, p. 3561–3569, 2011.

GUALTIERI, A. F. *et al.* The transformation sequence of cement-asbestos slates up to

1200 °C and safe recycling of the reaction product in stoneware tile mixtures. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 2, p. 563–570, 2008.

GUALTIERI, A. F.; TARTAGLIA, A. Thermal decomposition of asbestos and recycling in traditional ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 1409–1418, 2000.

GUALTIERI, A. F. *et al.* Recycling of the product of thermal inertization of cement-asbestos for various industrial applications. **Waste Management**, v. 31, n. 1, p. 91–100, 2011.

GUALTIERI, A. F. *et al.* Recycling of the product of thermal inertization of cement-asbestos in geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 31, p. 47–51, 2012.

HANJITSUWAN, S. *et al.* Effects of NaOH concentrations on physical and electrical properties of high calcium fly ash geopolymer paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 45, p. 9–14, 2014.

HARRIS, L. V.; KAHWA, I. A. Asbestos: Old foe in 21st century developing countries. **Science of the Total Environment**, v. 307, p. 1–9, 2003.

HEAH, C. Y. *et al.* Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 912–922, 2012.

HEITZMANN, R. F. *et al.* Mineral binder and compositions employing the same, Mineral binder and compositions employing the same. **US Patent 4.642.137**, 1987.

HOJATI, M.; RADLIŃSKA, A. Shrinkage and strength development of alkali-activated fly ash-slag binary cements. **Construction and Building Materials**, v. 150, p. 808–816, 2017.

HONG, S.; YOUNG, J. F. Hydration Kinetics and Phase Stability of Dicalcium Silicate Synthesized by the Pechini Process. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 7, p. 1681–1686, 1999.

HU, X. *et al.* Studying the effect of alkali dosage on microstructure development of alkali-activated slag pastes by electrical impedance spectroscopy (EIS). **Construction and Building Materials**, v. 261, p. 119982, 2020.

IWASZKO, J. Making asbestos-cement products safe using heat treatment. **Case Studies in Construction Materials**, v. 10, paper e00221, 2019.

IWASZKO, J. *et al.* Structural and microstructural aspects of asbestos-cement waste vitrification. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 195, p. 95–102, 2018.

IWASZKO, J.; ZAWADA, A.; LUBAS, M. Influence of high-energy milling on structure and microstructure of asbestos-cement materials. **Journal of Molecular Structure**, v. 1155, p. 51–57, 2018.

JANG, J. G.; LEE, N. K.; LEE, H. K. Fresh and hardened properties of alkali-activated fly ash/slag pastes with superplasticizers. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 169–176, 2014.

JAVIER, C. S. Selecting the slack variable in mixture experiment. **Ingeniería, Investigación y Tecnología**, v. 16, n. 4, p. 613-623, 2015.

JIAO, J. *et al.* A densely connected end-to-end neural network for multiscale and multiscene SAR ship detection. **IEEE Access**, v. 6, p. 20881-20892, 2018.

JO, H.; JANG, Y. N.; JO, J. H. A low temperature detoxification method for treatment of chrysotile-containing waste roofing slate. **Minerals**, v. 7, n. 8, 2017.

KACIMI, L.; CYR, M.; CLASTRES, P. Synthesis of  $\alpha'$ -L-C<sub>2</sub>S cement from fly-ash using the hydrothermal method at low temperature and atmospheric pressure. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1–3, p. 593–601, 2010.

KANAREK, M. S. Mesothelioma from Chrysotile Asbestos: Update. **Annals of Epidemiology**, v. 21, n. 9, p. 688–697, 2011.

KASHANI, A. *et al.* The interrelationship between surface chemistry and rheology in alkali activated slag paste. **Construction and Building Materials**, v. 65, p. 583–591, 2014.

KAUR, K.; SINGH, J.; KAUR, M. Compressive strength of rice husk ash based geopolymer: The effect of alkaline activator. **Construction and Building Materials**, v. 169, p. 188–192, 2018.

KAZAN-ALLEN, L. Current Asbestos Bans. **International Ban Asbestos Secretariat**, p. 1, 2019.

KE, X.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L. Controlling the reaction kinetics of sodium carbonate-activated slag cements using calcined layered double hydroxides. **Cement**

**and Concrete Research**, v. 81, p. 24–37, 2016.

KHALE, D.; CHAUDHARY, R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 3, p. 729–746, 2007.

KOUTNÍK, P. *et al.* Low viscosity metakaolinite based geopolymer binders. **Construction and Building Materials**, v. 230, paper 116978, 2020.

KRIVENKO, P. V. Alkaline cements. **Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes**, Kiev, Ukraine, p. 11–129, 1994.

KUHL, H. **Slag cement and process of making the same**. US Patent 900.939, 1908.

KUSIOROWSKI, R. *et al.* Thermal decomposition of different types of asbestos. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 109, p. 693–704, 2012.

KUSIOROWSKI, R.; ZAREMBA, T.; PIOTROWSKI, J. The potential use of cement-asbestos waste in the ceramic masses destined for sintered wall clay brick manufacture. **Ceramics International**, v. 40, n. 8 PART A, p. 11995–12002, 2014.

KUSIOROWSKI, R. *et al.* Utilisation of cement-asbestos wastes by thermal treatment and the potential possibility use of obtained product for the clinker bricks manufacture. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 20, p. 6757–6767, 2015.

KUSIOROWSKI, R.; ZAREMBA, T.; PIOTROWSKI, J. Influence of the type of pre-calcined asbestos containing wastes on the properties of sintered ceramics. **Construction and Building Materials**, v. 106, p. 422–429, 2016.

LATELLA, B. A.; PERERA, D. S.; DURCE, D.; MEHRTENS, E. G.; DAVIS, J. Mechanical properties of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of Si/Al  $\approx$  2 and Na/Al  $\approx$  1. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 2693–2699, 2008.

LECOMTE, I. *et al.* (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 16, p. 3789–3797, 2006.

LEE, N. K.; JANG, J. G.; LEE, H. K. Shrinkage characteristics of alkali-activated fly ash/slag paste and mortar at early ages. **Cement and Concrete Composites**, v. 53, p. 239–248, 2014.

LEONELLI, C. *et al.* Microwave thermal inertisation of asbestos containing waste and

its recycling in traditional ceramics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1–3, p. 149–155, 2006.

LEONG, H. Y. *et al.* The effect of different Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O ratios of alkali activator on compressive strength of fly ash based-geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 106, p. 500-511, 2016.

LI, C.; SUN, H.; LI, L. A review: The comparison between alkali-activated slag (Si + Ca) and metakaolin (Si + Al) cements. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 9, p. 1341–1349, 2010.

LIEW, Y.M. *et al.* Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. **Progress in Materials Science**, v. 83, p. 595-629, 2016.

LIGABUE, M. L. *et al.* Recycling of thermally treated cement-asbestos for the production of porcelain stoneware slabs. **Journal of Cleaner Production**, v. 247, paper 119084, 2020.

LIU, G.; CHERESH, P.; KAMP, D. W. Molecular Basis of Asbestos-Induced Lung Disease. **Annual Review of Pathology: Mechanisms of Disease**, v. 8, n. 1, p. 161–187, 2013.

LIU, C.; YAO, X.; ZHANG, W. Controlling the setting times of one-part alkali-activated slag by using honeycomb ceramics as carrier of sodium silicate activator. **Construction and Building Materials**, v. 235, p. 117091, 2020.

LONGHI, M. A. **Álcali-ativação do lodo de caulim calcinado e cinza pesada com ativadores convencionais e silicato de sódio alternativo**. Dissertação (Mestre em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2015.

LUUKKONEN, T. *et al.* One-part alkali-activated materials: A review. **Cement and Concrete Research**, v. 103, p. 21–34, 2018.

MA, C. *et al.* Preparation of cleaner one-part geopolymer by investigating different types of commercial sodium metasilicate in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 636–647, 2018.

MA, Y.; YE, G. The shrinkage of alkali activated fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 68, p. 75–82, 2015.

MACIOSKI, G. **Estudo da álcali-ativação de pó de blocos cerâmicos com cal hidratada**. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil). Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, 2017.

MAGALHÃES, M. N.; DE LIMA, A. C. P. **Noções de probabilidade e estatística**. 6ª ed. São Paulo: EDUSP, 2011. 424 p.

MARJANOVIĆ, N. *et al.* Physical-mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash-blast furnace slag blends. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 1421–1435, 2015.

MARQUES, V. M.; GOMES, L. P.; KERN, A. P. Avaliação ambiental do ciclo de vida de telhas de fibrocimento com fibras de amianto ou com fibras de polipropileno. **Ambiente Construído**, v. 16, n. 1, p. 187–201, 2016.

MELO NETO, A. A.; CINCOTTO, M. A.; REPETTE, W. Drying and autogenous shrinkage of pastes and mortars with activated slag cement. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 4, p. 565–574, 2008.

MENDES, R. Asbestos and disease: state-of-the-art review and a rationale for urgent change in current Brazilian polic. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 17, n. 1, p. 7–29, 2001.

MERMERDAS, K.; ALGIN, Z.; OLEIWI, S. M.; NASSANI, D. E. Optimization of lightweight GGBFS and FA geopolymer mortars by response surface method. **Construction and Building Materials**, v. 139, p. 159-171, 2017.

MILLS, S. J. *et al.* Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides. **Mineralogical Magazine**, v. 76, n. 5, p. 1289–1336, 2012.

MOBILI, A. *et al.* Metakaolin and fly ash alkali-activated mortars compared with cementitious mortars at the same strength class. **Cement and Concrete Research**, v. 88, p. 198–210, 2016.

MOHAJERANI, A. *et al.* Recycling waste materials in geopolymer concrete. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 21, n. 3, p. 493–515, 2019.

MOHAMED, O. A.; HASAN MASOOD, S.; LAL BHOWMIK, J. Optimization of fused deposition modeling process parameters for dimensional accuracy using I-optimality criterion. **Measurement**, v. 81, p. 174–196, 2016.

MOHAMMED, B. S. *et al.* Optimization and characterization of cast in-situ alkali-activated pastes by response surface methodology. **Construction and Building Materials**, v. 225, p. 776–787, 2019.

MONTGOMERY, D. **Design and Analysis of Experiments**. 8<sup>a</sup> ed. United States: John Wiley e Sons, p.717, 2013.

MONTGOMERY, D.; RUNGER, G.C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. 3<sup>a</sup> ed. New York: John Wiley e Sons, p. 817, 2003.

MURTA, F. L. **Produção de argamassas a partir da ativação alcalina de metacaulim e de resíduo de tijolo moído por cales virgem e hidratada**. Dissertação (Mestre em Engenharia Civil), Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), Campos dos Goytacazes - Rio da Janeiro, 2008.

MYERS, R. J. *et al.* Thermodynamic modelling of alkali-activated slag cements. **Applied Geochemistry**, v. 61, p. 233-247, 2015.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. 4<sup>a</sup> ed. Canada: John Wiley e Sons, p. 855, 2016.

NAM, S. N.; JEONG, S.; LIM, H. Thermochemical destruction of asbestos-containing roofing slate and the feasibility of using recycled waste sulfuric acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 265, p. 151–157, 2014.

NETO, B. D. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, E. R. **Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2<sup>a</sup> ed. São Paulo: Editora Unicamp, p. 412, 2001.

NEVILE A. M. **Tecnologia do concreto**. 2<sup>a</sup> ed. Porto Alegre: Bookman Editora, p. 411, 2013.

OBMIŃSKI, A.; JANECZEK, J. The effectiveness of asbestos stabilizers during abrasion of asbestos-cement sheets. **Construction and Building Materials**, v. 249, paper 118767, 2020.

ODERJI, S. Y.; CHEN, B.; JAFFAR, S. T. A. Effects of relative humidity on the properties of fly ash-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 268-273, 2017.

ODERJI, S. Y. *et al.* Influence of superplasticizers and retarders on the workability and strength of one-part alkali-activated fly ash/slag binders cured at room temperature. **Construction and Building Materials**, v. 229, paper 116891, 2019.

OLIVEIRA, M. C. B. **Caracterização tecnológica do minério de crisotila da mina de Cana Brava, GO**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo (USP) - Instituto de Geociências, São Paulo, 1996.

ONUAGULUCHI, O. *et al.* Performance of scrap tire steel fibers in OPC and alkali-activated mortars. **Materials and Structures**, v. 50, n. 2, p. 1–10, 2017.

ORGANIZATION, World Health. Asbestos: elimination of asbestos-related diseases. **World Health Organization**, p. 1-4, 2006.

PACHECO-TORGAL, F.; JOLALI, S. **Ligantes obtidos por ativação alcalina**. TecMinho, ISBN 978-989-95961-4-6, p. 5-19, 2009.

PACHECO-TORGAL, F. *et al.* **Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes**. 1<sup>a</sup> ed. United States: Woodhead Publishing, p. 819, 2015.

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review. Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 7, p. 1305–1314, 2008.

PALACIOS, M.; PUERTAS, F. Effect of shrinkage-reducing admixtures on the properties of alkali-activated slag mortars and pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 5, p. 691–702, 2007.

PARK, *et al.* Elimination of asbestos use and asbestos-related diseases: An unfinished story. **Cancer Science**, v. 103, p. 1751–1755, 2012.

PAWEŁCZYK, A. *et al.* Chemical elimination of the harmful properties of asbestos from military facilities. **Waste Management**, v. 61, p. 377–385, 2017.

PELISSER, F.; GLEIZE, P. J. P.; MIKOWSKI, A. Propriedades nanomecânicas do silicato de cálcio hidratado de síntese. **Ambiente Construído**, v. 9, n. 42, p. 129–139, 2009.

PELISSER, F.; GLEIZE, P. J. P.; PETERSON, M. Síntese de complexos de silicato de cálcio hidratado/polímeros. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, v. 4, p. 702-708, 2011.

PIEPEL, G.F. A note comparing component-slop, Scheffé and Cox parameterizations of the linear mixture experiment model. **Journal of Applied Statistics**, v. 33, n. 4, 397-403, 2006.

PROVIS, J. L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?. **Materials and structures**, v. 47, n. 1, p. 11-25, 2014.

PROVIS, J. L. *et al.* Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 336, n. 1–3, p. 57–63, 2009.

PROVIS, J. L.; BERNAL, S. A. Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, n. 1, p. 299–327, 2014.

PROVIS, J. L.; VAN DEVENTER, J. S. J. **Introduction to geopolymers. In: Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications.** Elsevier, Woodhead Publishing, ISBN 9781845694494, p. 1–11, 2009.

PUERTAS, F. *et al.* A model for the CASH gel formed in alkali-activated slag cements. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 12, p. 2043-2056, 2011.

PURDON, A. O. The action of alkalis on blast-furnace slag. **J Journal of the Society of Chemical Industry**, v. 59, p. 191–202, 1940.

RAEIS-ABDOLLAHI, E. *et al.* Effects of prenatal exposure to chrysotile asbestos on hippocampal neurogenesis and long-term behavioral changes in adult male rat offspring. **Behavioural Brain Research**, v. 371, n. 111962, 2019.

RAMOS-BONILLA, J. P. *et al.* An asbestos contaminated town in the vicinity of an asbestos-cement facility: The case study of Sibaté, Colombia. **Environmental Research**, v. 176, n. 108464, 2019.

RICHARDSON, I. G. *et al.* The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (CSH) phase. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 5, p. 813-829, 1994.

ROBAYO-SALAZAR, R. A.; GUTIÉRREZ, R. M. Natural volcanic pozzolans as an available raw material for alkali-activated materials in the foreseeable future: A review. **Construction and Building Materials**, v. 189, p. 109–118, 2018.

ROMAGNOLI, M.; LEONELLI, C.; KAMSE, E.; GUALTIERI, M. L. Rheology of

geopolymer by DOE approach. **Construction and Building Materials**, v. 36, p. 251-258, 2012.

ROVNANÍK, P. *et al.* Rheological properties and microstructure of binary waste red brick powder/metakaolin geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 188, p. 924–933, 2018.

ROY, D. M. Alkali-activated cements: Opportunities and challenges. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 2, p. 249–254, 1999.

RYU, G.S. *et al.* The mechanical properties of fly ash-based geopolymer concrete with alkaline activators. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 409–418, 2013.

SÁNCHEZ-HERRERO, M. J.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Studies About the Hydration of Hybrid “Alkaline-Belite” Cement. **Frontiers in Materials**, v. 6, p. 66, 2019.

SCHEFFÉ, H. Experiments with mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society B 20**. v. 20, n.2, p. 344-360, 1958.

SCRIVENER, K. *et al.* Advances in understanding cement hydration mechanisms. **Cement and Concrete Research**, v. 124, paper 105823, 2019.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**. v. 41, n. 7, p. 651-665, 2011.

SERPELL, R.; ZUNINO, F. Recycling of hydrated cement pastes by synthesis of  $\alpha'$ -H-C<sub>2</sub>S. **Cement and Concrete Research**, v. 100, p. 398–412, 2017.

SHAH, S. F. A. *et al.* Comparative study on the effect of fiber type and content on the performance of one-part alkali-activated mortar. **Construction and Building Materials**, v. 243, paper 118221, 2020.

SHI, Z. *et al.* Effect of alkali dosage and silicate modulus on carbonation of alkali-activated slag mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 113, p. 55–64, 2018.

SHI, C.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 3, p. 1656-1663, 2006.

SHI, C.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v.

41, n. 7, p. 750–763, 2011.

SHI, C.; KRIVENKO, P. V.; ROY, D. **Alkali-Activated Cements and Concretes**. 1ª ed. Canada: CJS Press, p. 392, 2006.

SILVA, A. L. G.; ETULAIN, C. R. **Avaliação do Impacto Econômico da Proibição do Uso do Amianto na Construção Civil no Brasil**. . Relatório. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), p. 36, 2010.

SKIBSTED, J.; ANDERSEN, M. D. The effect of alkali ions on the incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C–S–H) phase resulting from Portland cement hydration studied by  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 2, p. 651-656, 2013.

SPASIANO, D.; PIROZZI, F. Treatments of asbestos containing wastes. **Journal of Environmental Management**, v. 204, p. 82–91, 2017.

SPASIANO, D. *et al.* Sustainable bio-hydrothermal sequencing treatment for asbestos-cement wastes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 364, p. 256–263, 2019.

STAYNER, L.; WELCH, L. S.; LEMEN, R. The Worldwide Pandemic of Asbestos-Related Diseases. **Annual Review of Public Health**, p. 205–206, 2013.

STEPKOWSKA, E. T. *et al.* Phase transformation on heating of an aged cement paste. **Thermochimica Acta**, v. 420, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 79–87, 2004.

SULTAN, M. E. *et al.* Incorporation of cement bypass flue dust in fly ash and blast furnace slag-based geopolymer. **Case Studies in Construction Materials**, v. 8, p. 315–322, 2018.

SUN, Z. *et al.* Study of alkali activated slag as alternative pavement binder. **Construction and Building Materials**, v. 186, p. 626–634, 2018.

SUN, Z.; VOLLPRACHT, A. Isothermal calorimetry and in-situ XRD study of the NaOH activated fly ash, metakaolin and slag. **Cement and Concrete Research**, v. 103, p. 110–122, 2018.

SURVEY, U. S. G. **MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2019**. United States: Science for a changing world, p. 26, 2019.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2ª ed., Thomas Telford, London, 1997.

TELSCHOW, S. **Clinker Burning Kinetics and Mechanism**. Tese (Department of

Chemical and Biochemical Engineering). Technical University of Denmark (DTU), p. 13, 2012.

TONG, K. T. *et al.* Use of Vietnamese rice husk ash for the production of sodium silicate as the activator for alkali-activated binders. **Journal of cleaner production**, v. 201, p. 272-286, 2018.

VALENTIM, I. B. **Dissolução da crisotila brasileira na presença de dodecilsulfato de sódio e dipalmitoifosfatidilcolina**. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2006.

VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J. L.; DUXSON, P. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. **Minerals Engineering**, v. 29, p. 89–104, 2012.

VASCONCELOS, E. C. **Uma aplicação da metodologia projeto e análise de experimentos na construção de matrizes QFD**. Dissertação (Mestre em Engenharia de Produção). Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2004.

VIANI, A. *et al.* Crystal chemistry of the high temperature product of transformation of cement-asbestos. **Journal of Hazardous Materials**, v. 248–249, n. 1, p. 69–80, 2013.

VIANI, A.; GUALTIERI, A. F.; POLLASTRI, S.; *et al.* Crystal chemistry of the high temperature product of transformation of cement-asbestos. **Journal of Hazardous Materials**, v. 248–249, n. 1, p. 69–80, 2013.

VIANI, A.; GUALTIERI, A. F. Recycling the product of thermal transformation of cement-asbestos for the preparation of calcium sulfoaluminate clinker. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 813–818, 2013.

VIANI, A.; GUALTIERI, A. F. Preparation of magnesium phosphate cement by recycling the product of thermal transformation of asbestos containing wastes. **Cement and Concrete Research**, v. 58, p. 56–66, 2014.

VIRTA, R. L. Worldwide Asbestos Supply and Consumption Trends from 1900 through 2003. **Science for a changing world**, Virginia, p. 46, 2006.

WANG, S.D. Review of recent research on alkali-activated concrete in China. **Magazine of Concrete Research**, v. 43, n. 154, p. 29-35, 1991.

WANG, W.; NOGUCHI, T. Alkali-silica reaction (ASR) in the alkali-activated cement

(AAC) system: A state-of-the-art review. **Construction and Building Materials**, v. 252, paper 119105, 2020.

WANG, S.D.; SCRIVENER, K. L. Hydration products of alkali activated slag cement. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 3, p. 561-571, 1995.

WERKEMA, M. C. C.; AGUIAR, S. **Planejamento e Análise de Experimentos: Como Identificar as Principais Variáveis Influentes em um Processo**. Ed. Fundação Chistiano Ottoni, Belo Horizonte, 1996.

WITEK, J.; KUSIOROWSKI, R. Neutralization of cement-asbestos waste by melting in an arc-resistance furnace. **Waste Management**, v. 69, p. 336–345, 2017.

XUAN, D. X.; SHUI, Z. H. Rehydration activity of hydrated cement paste exposed to high temperature. **Fire and Materials**, v. 35, n. 7, p. 481–490, 2011.

YANG, T. *et al.* Geopolymer with improved thermal stability by incorporating high-magnesium nickel slag. **Construction and Building Materials**, v. 155, p. 475–484, 2017.

YE, H. *et al.* Quantitative analysis of phase assemblage and chemical shrinkage of alkali-activated slag. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 14, p. 245–260, 2016.

YE, H.; RADLIŃSKA, A. Shrinkage mechanisms of alkali-activated slag. **Cement and Concrete Research**, v. 88, p. 126–135, 2016.

YOUSEFI ODERJI, S.; CHEN, B.; JAFFAR, S. T. A. Effects of relative humidity on the properties of fly ash-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 268–273, 2017.

YVON, Y.; SHARROCK, P. Characterization of thermochemical inactivation of asbestos containing wastes and recycling the mineral residues in cement products. **Waste and Biomass Valorization**, v. 2, n. 2, p. 169–181, 2011.

ZHANG, Z. *et al.* Effect of drying procedures on pore structure and phase evolution of alkali-activated cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 96, p. 194–203, 2019.

ZHENG, W. M. *et al.* Novel Preparation of Foamed Glass-ceramics from Asbestos Tailings and Waste Glass by Self-expansion in High Temperature. **Journal of Non-**

**Crystalline Solids**, v. 529, paper 119767, 2020.

ZUO, Y.; NEDELJKOVIĆ, M.; YE, G. Coupled thermodynamic modelling and experimental study of sodium hydroxide activated slag. **Construction and Building Materials**, v. 188, p. 262–279, 2018.

## APÊNDICE A

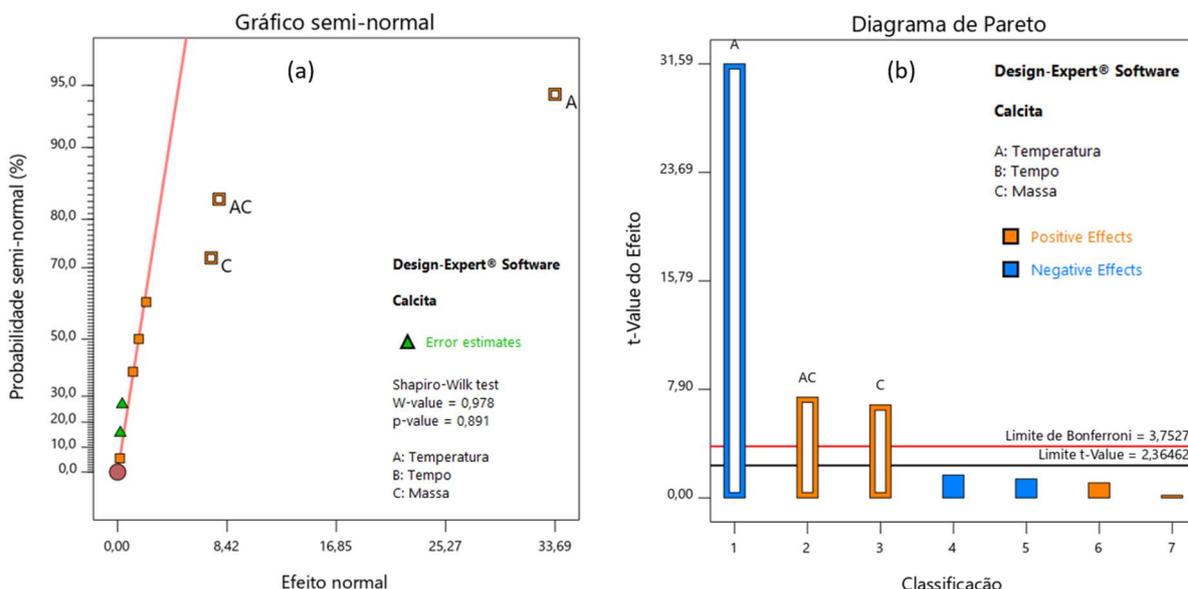
Neste apêndice é apresentado o diagrama de Pareto e o gráfico semi-normal das respostas experimentais obtidas tratamento térmico do RCA<sub>nat</sub>. Estas ferramentas foram utilizadas para selecionar os efeitos dos fatores estatisticamente significantes no planejamento fatorial 2<sup>3</sup> completo no *Software Design Expert*<sup>®</sup>. Na sequência são apresentados alguns dos critérios adotados nesta dissertação.

No gráfico semi-normal, a seleção dos efeitos deve ser iniciada a direita da linha de erro (cor vermelha), com destaque para os efeitos mais afastados, indicando mais significância para o modelo fatorial. Os efeitos à esquerda ou próximos a linha de erro, provavelmente não será estatisticamente significativo (menores que 50% dos efeitos). Esta validação pode ser realizada no diagrama de Pareto, já que este verificar a presença de um efeito mais significativo que não era óbvio no gráfico semi-normal. Com esta ferramenta é possível observar também se o efeito selecionado pertence a um erro ou pode ser um efeito verdadeiro.

Os efeitos selecionados que estão acima do Limite de *Bonferroni* são certamente importantes e devem ser deixados no modelo. Para os efeitos acima do limite t-Valor são possivelmente importantes e devem ser adicionados se fizerem sentido ao experimentador. Os efeitos abaixo do limite t-Valor só devem ser selecionados para suportar a hierarquia. Eles também podem ser forçados a entrar no modelo pelo analista.

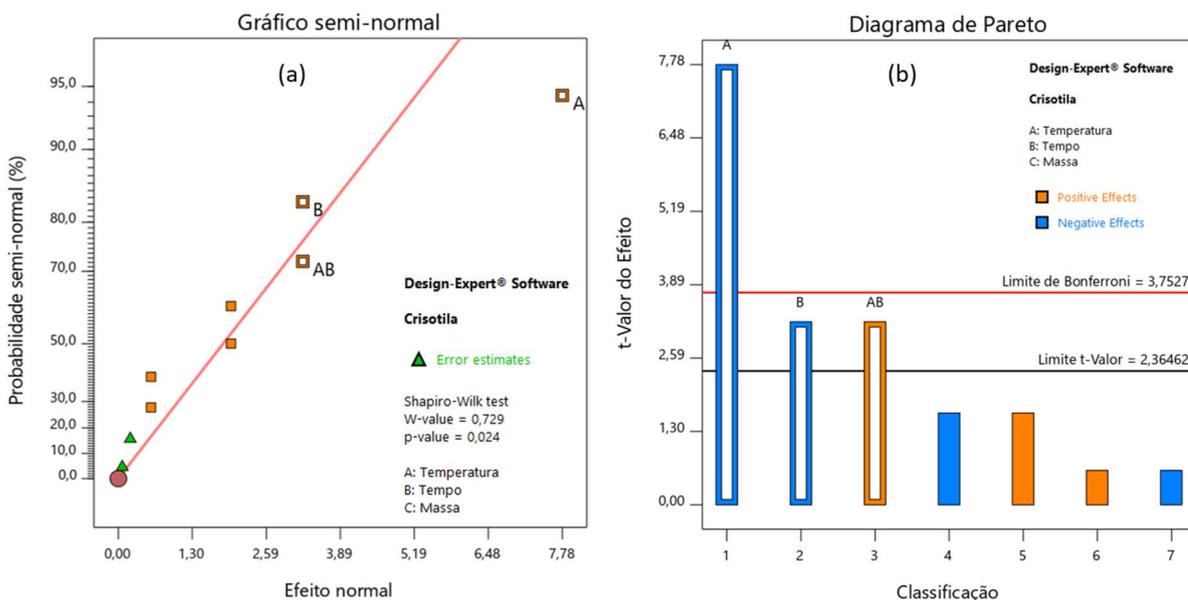
A seguir é apresentado o gráfico semi-normal e o diagrama de Pareto correspondente a cada resposta experimental:

Figura 1 – Escolha dos efeitos correspondente a cada fator utilizando os gráficos: a) semi-normal e; b) diagrama de Pareto para a variável resposta % Calcita.



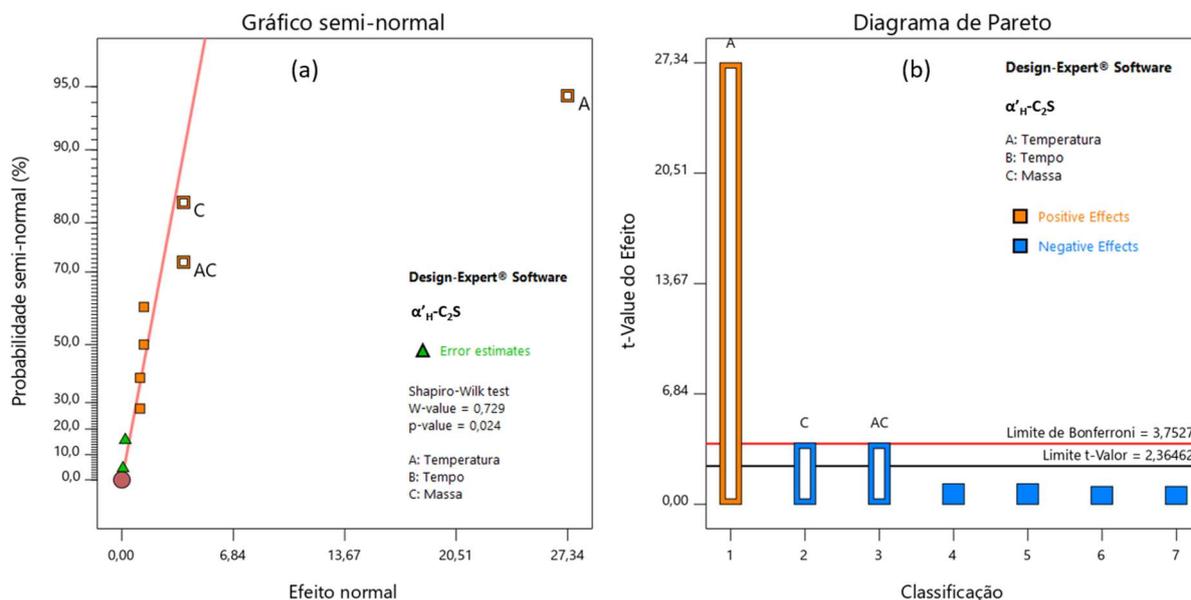
Fonte: (O AUTOR, 2021).

Figura 2 – Escolha dos efeitos correspondente a cada fator utilizando os gráficos: a) semi-normal e; b) diagrama de Pareto para a variável resposta % Crisotila.



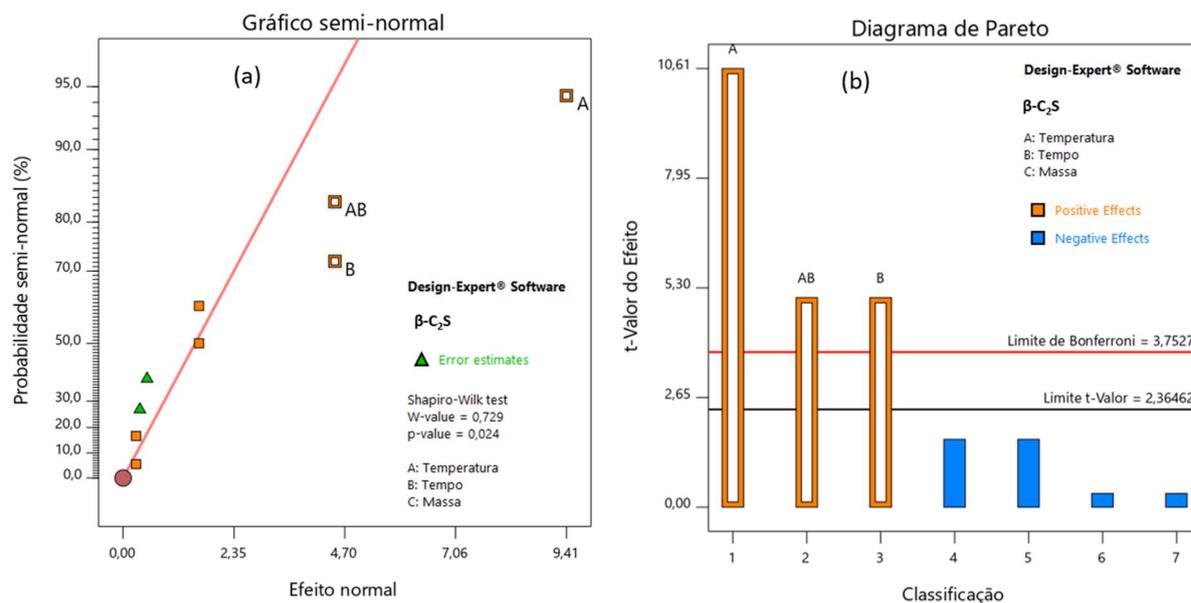
Fonte: (O AUTOR, 2021).

Figura 3 – Escolha dos efeitos correspondente a cada fator utilizando os gráficos: a) semi-normal e; b) diagrama de Pareto para a variável resposta %  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S.



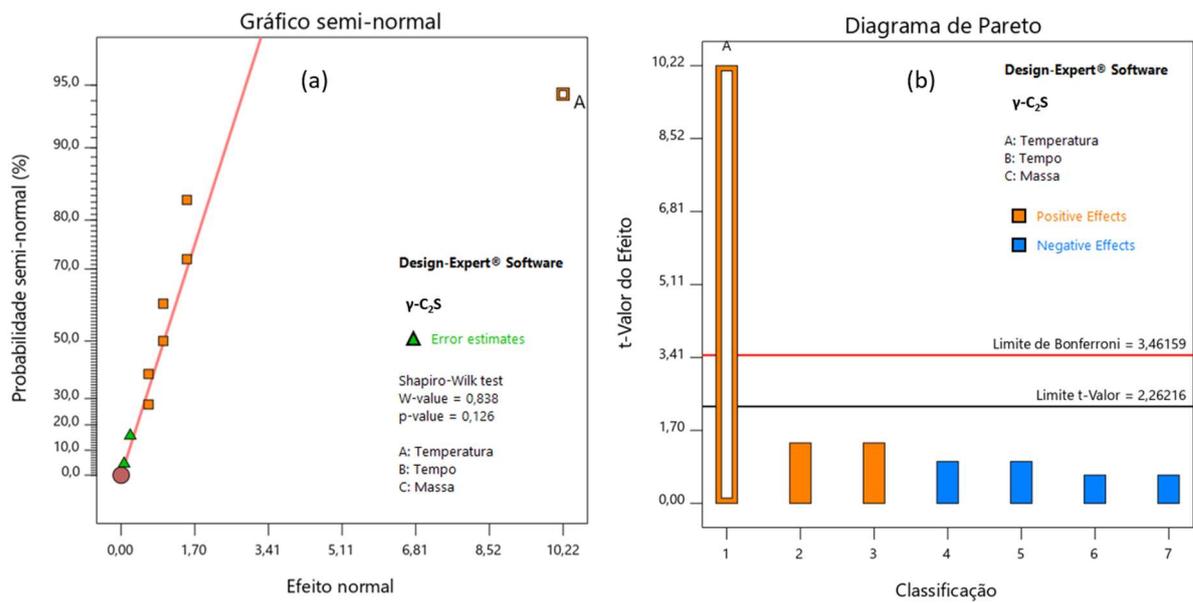
Fonte: (O AUTOR, 2021).

Figura 4 – Escolha dos efeitos correspondente a cada fator utilizando os gráficos: a) semi-normal e; b) diagrama de Pareto para a variável resposta %  $\beta$ -C<sub>2</sub>S.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

Figura 5 – Escolha dos efeitos correspondente a cada fator utilizando os gráficos: a) semi-normal e; b) diagrama de Pareto para a variável resposta %  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

## APÊNDICE B

Tabela A.1 – Efeitos das variáveis controle nos percentuais de % *calcita* nos RCA<sub>T</sub>.

<b>Fator</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>QM</b>	<b>F<sub>calc</sub></b>	<b>p-valor</b>
<b>Modelo</b>	5391,01	3	1797,00	416,06	<0,0001
<b>T</b>	4902,42	1	4902,42	1135,07	<0,0001
<b>M</b>	224,63	1	224,63	52,01	0,0002
<b><sup>1</sup>TM</b>	263,95	1	263,95	61,11	0,0001
<b>Falta de Ajuste</b>	28,52	5	5,90	16,51	0,0581
<b>Erro Puro</b>	0,72	2	0,3576		
<b>Total</b>	5421,24	10			

Nota: Soma dos quadrados (SQ); Grau de liberdade (GL); Quadrado médio (QM); <sup>1</sup>TM representa os fatores temperatura e massa de RCA, respectivamente; R<sup>2</sup> ajustado (R<sup>2</sup><sub>adj</sub>) igual a 0,99 e R<sup>2</sup> de previsão (R<sup>2</sup><sub>pred</sub>) igual a 0,98.

Fonte: (O AUTOR, 2021).

Tabela A. 2 – Efeitos das variáveis controle nos percentuais de % *crisotila* nos RCA<sub>T</sub>.

<b>Fator</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>QM</b>	<b>F<sub>calc</sub></b>	<b>p-valor</b>
<b>Modelo</b>	29,02	3	9,67	27,15	0,0007
<b>T</b>	21,57	1	21,57	60,54	0,0002
<b>t</b>	3,73	1	3,73	10,46	0,0178
<b><sup>1</sup>Tt</b>	3,73	1	3,73	10,46	0,0178
<b>Curvatura</b>	5,88	1	5,88	16,51	0,0066
<b>Falta de Ajuste</b>	2,14	4	0,53		
<b>Erro Puro</b>	0,00	2	0,00		
<b>Total</b>	37,04	10			

Nota: Soma dos quadrados (SQ); Grau de liberdade (GL); Quadrado médio (QM); <sup>1</sup>Tt representa os fatores temperatura e tempo de calcinação, respectivamente; R<sup>2</sup> ajustado (R<sup>2</sup><sub>adj</sub>) igual a 0,89 e R<sup>2</sup> de previsão (R<sup>2</sup><sub>pred</sub>) igual a 0,73.

Fonte: (O AUTOR, 2021).

Tabela A. 3 – Efeitos das variáveis controle nos percentuais de % CO<sub>2</sub> nos RCA<sub>T</sub>.

<b>Fator</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>QM</b>	<b>F<sub>calc</sub></b>	<b>p-valor</b>
<b>Modelo</b>	430,90	2	215,45	101,30	<0,0001
<b><sup>1</sup>T</b>	362,75	1	362,75	170,55	<0,0001
<b><sup>1</sup>M</b>	68,15	1	68,15	32,04	0,0005
<b>Falta de Ajuste</b>	12,27	6	2,04	0,86	0,6253
<b>Erro Puro</b>	4,75	2	2,37		
<b>Total</b>	447,92	10			

Nota: Soma dos quadrados (SQ); Grau de liberdade (GL); Quadrado médio (QM); <sup>1</sup>T e <sup>1</sup>M representam os fatores temperatura e massa de RCA, respectivamente; R<sup>2</sup> ajustado (R<sup>2</sup><sub>adj</sub>) igual a 0,95 e R<sup>2</sup> de previsão (R<sup>2</sup><sub>pred</sub>) igual a 0,93.

Fonte: (O AUTOR, 2021).

Tabela A. 4 – Efeitos das variáveis controle nos percentuais de Con<sub>ener.</sub> nos RCA<sub>T</sub>.

<b>Fator</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>QM</b>	<b>F<sub>calc</sub></b>	<b>p-valor</b>
<b>Modelo</b>	628,09	2	314,05	4,61x10 <sup>7</sup>	<0,0001
<b>T</b>	32,97	1	32,97	4,83x10 <sup>6</sup>	<0,0001
<b>t</b>	595,13	1	595,13	8,73x10 <sup>7</sup>	<0,0001
<b>Falta de Ajuste</b>	0,0001	6	6,81x10 <sup>-6</sup>		
<b>Erro Puro</b>	0,0000	2	9,09x10 <sup>-6</sup>		
<b>Total</b>	628,09	10			

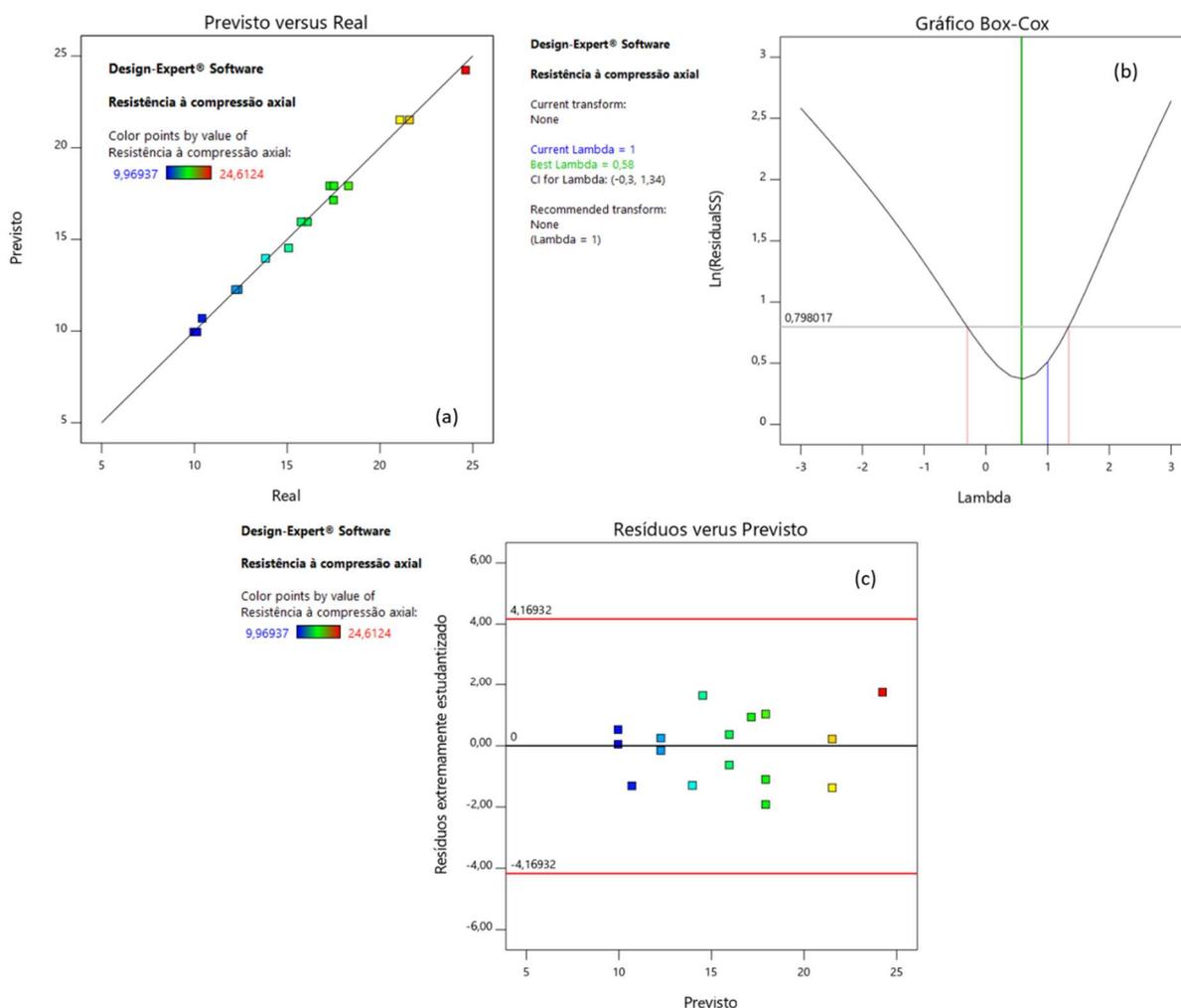
Nota: Soma dos quadrados (SQ); Grau de liberdade (GL); Quadrado médio (QM); <sup>1</sup>T e <sup>1</sup>M representam os fatores temperatura e massa de RCA, respectivamente; R<sup>2</sup> ajustado (R<sup>2</sup><sub>adj</sub>) igual a 1,00 e R<sup>2</sup> de previsão (R<sup>2</sup><sub>pred</sub>) igual a 1,00.

Fonte: (O AUTOR, 2021).

## APÊNDICE C

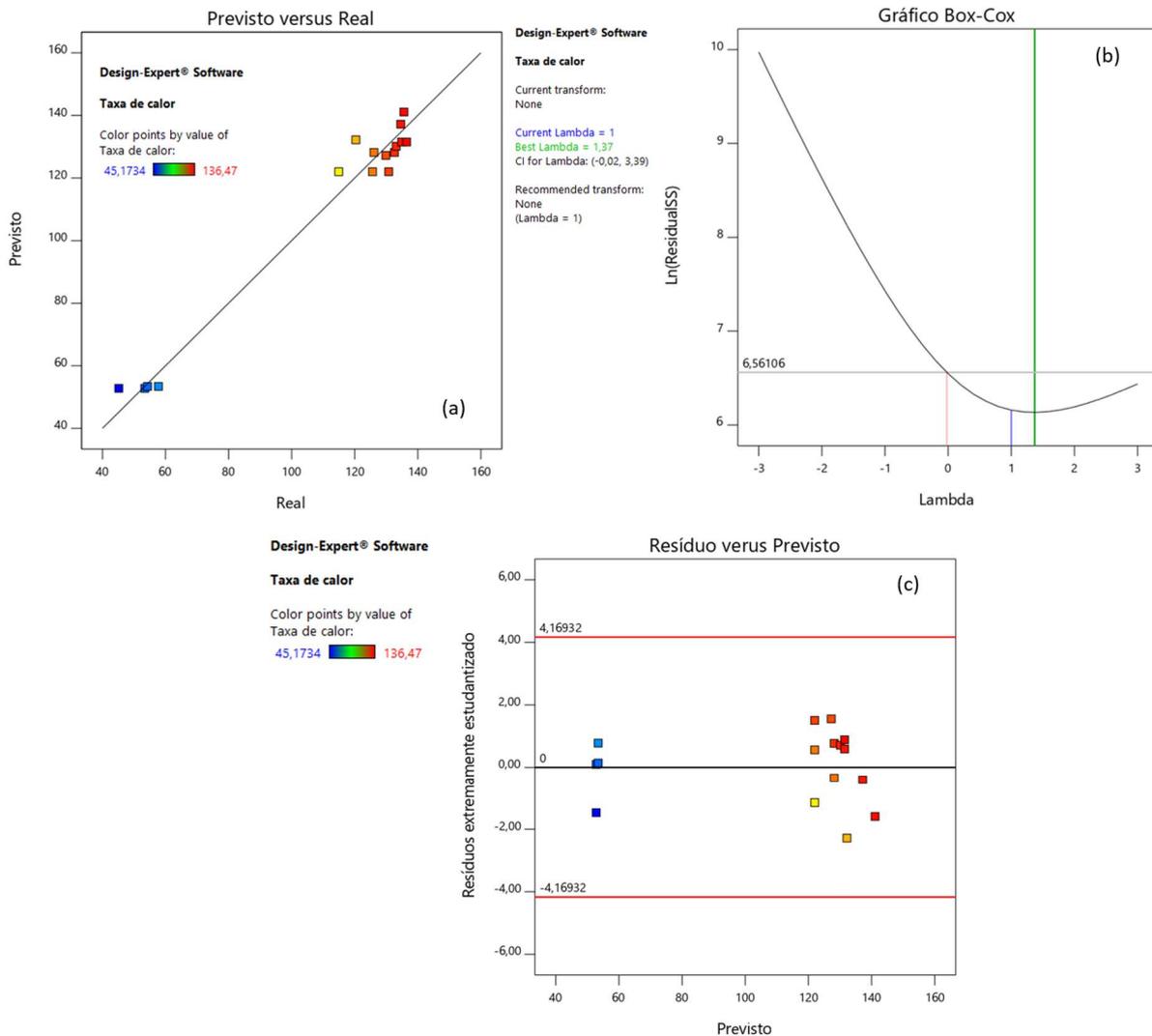
Empregou-se os gráficos previsto versus real, resíduos versus previsto, Box Cox, para detectar as anomalias nos dados das respostas experimentais. A seguir é apresentado os gráficos às respostas: resistência à compressão axial ( $R_c$ ) e taxa de calor acumulado ( $T_c$ ).

Figura 1 – Tratamento estatístico dos dados da variável respostas  $R_c$ , com auxílio das ferramentas: a) gráfico previsto versus real; b) gráfico Box-Cox e; C) gráfico resíduo versus previsto.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

Figura 2 – Tratamento estatístico dos dados da variável resposta  $T_C$ , com auxílio das ferramentas: a) gráfico previsto versus real; b) gráfico Box-Cox e; C) gráfico resíduo versus previsto.



Fonte: (O AUTOR, 2021).

## APÊNDICE D

Tabela B.1 – Análise de variância para o modelo obtido na resistência à compressão ( $R_c$ ).

<b>Modelo</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>QM</b>	<b>F<sub>calc</sub></b>	<b>p-valor</b>
<b>Linear</b>	239,84	2	119,92	647,59	<0,0001
<b>AB</b>	0,75	1	0,75	4,05	0,0752
<b>AC</b>	3,22	1	3,22	17,38	0,0024
<b>BC</b>	0,00	1	0,00	0,02	0,9048
<b><sup>1</sup>ABC</b>	1,67	1	1,67	9,00	0,0149
<b>Falta de Ajuste</b>	0,89	3	0,29	2,33	0,1741
<b>Erro Puro</b>	0,77	6	0,13		
<b>Total</b>	277,67	15			

Nota: Soma dos quadrados (SQ); Grau de liberdade (GL); Quadrado médio (QM); <sup>1</sup>ABC representam as frações mássicas  $R_{CA_T}$ ,  $M_{SS}$  e  $H_2O$ , respectivamente;  $R^2$  ajustado ( $R^2_{adj}$ ) igual a 0,99 e  $R^2$  de previsão ( $R^2_{pred}$ ) igual a 0,98.

Fonte: (O AUTOR, 2021).

Tabela B. 2 – Análise de variância para o modelo obtido na taxa calor acumulado ( $T_c$ ).

<b>Modelo</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>QM</b>	<b>F<sub>calc</sub></b>	<b>p-valor</b>
<b>Linear</b>	10576,14	2	5288,07	100,64	<0,0001
<b>AB</b>	2,97	1	2,97	0,05	0,8173
<b>AC</b>	995,95	1	995,95	18,95	0,0018
<b>BC</b>	14,24	1	14,24	0,27	0,6152
<b><sup>1</sup>ABC</b>	1168,66	1	1168,66	22,24	0,0011
<b>Falta de Ajuste</b>	279,63	3	93,21	2,89	0,1242
<b>Erro Puro</b>	193,28	6	32,21		
<b>Total</b>	18332,74	15			

Nota: Soma dos quadrados (SQ); Grau de liberdade (GL); Quadrado médio (QM); <sup>1</sup>ABC representam as frações mássicas  $R_{CA_T}$ ,  $M_{SS}$  e  $H_2O$ , respectivamente;  $R^2$  ajustado ( $R^2_{adj}$ ) igual a 0,96 e  $R^2$  de previsão ( $R^2_{pred}$ ) igual a 0,83.

Fonte: (O AUTOR, 2021).

Tabela B. 3 – Análise de variância para o modelo obtido na densidade das pastas.

<b>Modelo</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>QM</b>	<b>F<sub>calc</sub></b>	<b>p-valor</b>
<b>Linear</b>	0,0174	2	0,0087	133,1100	<0,0001
<b><sup>1</sup>AB</b>	0,0013	1	0,0013	19,8300	0,0010
<b><sup>1</sup>AC</b>	0,0006	1	0,0006	9,8800	0,0094
<b>Falta de Ajuste</b>	0,0005	5	0,0001	2,0000	0,2114
<b>Erro Puro</b>	0,0003	6	0,0000		
<b>Total</b>	0,0226	15			

Nota: Soma dos quadrados (SQ); Grau de liberdade (GL); Quadrado médio (QM); <sup>1</sup>ABC representam as frações mássicas RCA<sub>T</sub>, M<sub>SS</sub> e H<sub>2</sub>O, respectivamente; R<sup>2</sup> ajustado (R<sup>2</sup><sub>adj</sub>) igual a 0,96 e R<sup>2</sup> de previsão (R<sup>2</sup><sub>pred</sub>) igual a 0,93.

Fonte: (O AUTOR, 2021).

Tabela B. 4 – Análise de variância para o modelo obtido na retração por secagem (R<sub>S</sub>).

<b>Modelo</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>QM</b>	<b>F<sub>calc</sub></b>	<b>p-valor</b>
<b>Linear</b>	4,60	2	2,30	11,13	0,0023
<b>AC</b>	4,45	1	4,45	21,54	0,0007
<b><sup>1</sup>ABC</b>	5,42	1	5,42	26,24	0,0003
<b>Falta de Ajuste</b>	0,99	5	0,20	0,94	0,5165
<b>Erro Puro</b>	1,27	6	0,21		
<b>Total</b>	16,06	15			

Nota: Soma dos quadrados (SQ); Grau de liberdade (GL); Quadrado médio (QM); <sup>1</sup>ABC representam as frações mássicas RCA<sub>T</sub>, M<sub>SS</sub> e H<sub>2</sub>O, respectivamente; R<sup>2</sup> ajustado (R<sup>2</sup><sub>adj</sub>) igual a 0,80 e R<sup>2</sup> de previsão (R<sup>2</sup><sub>pred</sub>) igual a 0,68.

Fonte: (O AUTOR, 2021).

Tabela B. 4 – Análise de variância para o modelo obtido na retração química (R<sub>Q</sub>).

<b>Modelo</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>QM</b>	<b>F<sub>calc</sub></b>	<b>p-valor</b>
<b>Linear</b>	0,0001	2	0,0000	7,29	0,0096
<b>AC</b>	0,0002	1	0,0002	38,01	<0,0001
<b><sup>1</sup>ABC</b>	0,0002	1	0,0002	37,87	<0,0001
<b>Falta de Ajuste</b>	0,0000	5	8,96x10 <sup>-6</sup>	5,24	0,0339
<b>Erro Puro</b>	0,0000	6	1,71x10 <sup>-6</sup>		
<b>Total</b>	0,0005	15			

Nota: Soma dos quadrados (SQ); Grau de liberdade (GL); Quadrado médio (QM); <sup>1</sup>ABC representam as frações mássicas RCA<sub>T</sub>, M<sub>SS</sub> e H<sub>2</sub>O, respectivamente; R<sup>2</sup> ajustado (R<sup>2</sup><sub>adj</sub>) igual a 0,84 e R<sup>2</sup> de previsão (R<sup>2</sup><sub>pred</sub>) igual a 0,78.

Fonte: (O AUTOR, 2021).