

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**ROGÉRIO BARBOSA DA SILVA**

**PRODUÇÃO OTIMIZADA E CARACTERIZAÇÃO DE BLOCO SÍLICO-CALCÁRIO  
UTILIZANDO REJEITO DE MINERAÇÃO DE CARVÃO *IN NATURA***

**CURITIBA**

**2022**

**ROGÉRIO BARBOSA DA SILVA**

**PRODUÇÃO OTIMIZADA E CARACTERIZAÇÃO DE BLOCO SÍLICO-CALCÁRIO  
UTILIZANDO REJEITO DE MINERAÇÃO DE CARVÃO *IN NATURA***

**OPTIMIZED PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF SAND LIME BRICKS  
USING TAILING FROM *IN NATURA* COAL MINING**

Tese apresentada como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Prof. Dr. Adalberto Matoski

Coorientador(a): Prof. D.Sc Alex Neves Júnior

**CURITIBA**

**2022**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es).  
Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

01/10/2022 10:48



**Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Curitiba**



ROGERIO BARBOSA DA SILVA

**PRODUÇÃO OTIMIZADA E CARACTERIZAÇÃO DE BLOCO SÍLICO-CALCÁRIO UTILIZANDO  
REJEITO  
DE MINERAÇÃO DE CARVÃO IN NATURA**

Trabalho de pesquisa de doutorado apresentado como requisito para obtenção do título de Doutor Em Engenharia Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).  
Área de concentração: Construção Civil.

Data de aprovação: 28 de Setembro de 2022

Dr. Adalberto Matoski, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Joao Elias Abdalla Filho, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Marianne Do Rocio De Mello Maron Da Costa, Doutorado - Universidade Federal do Paraná (Ufpr)

Dr. Paulina Kostrzewa Demczuk, Doutorado - Kielce University Of Technology

Dr. Wellington Mazer, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 28/09/2022.

Dedico este trabalho aos meus pais, minha esposa e  
meus irmãos!



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente aos meus pais Alzira e Cícero e meus irmãos Régis e Raquel por sempre me apoiar e permitir de todas as formas possíveis que eu pudesse chegar ao fim dessa jornada.

À minha esposa Genilza por estar ao meu lado e ser meu motivo de orgulho, cumplicidade e felicidade! Te amo!

Ao prof. Dr. Adalberto Matoski por dividir sua experiência e sabedoria, orientando esta pesquisa da melhor forma possível.

Ao prof. D.Sc Alex Neves Júnior, pela co-orientação ao nível de excelência que permitiu esta pesquisa ser realizada.

Aos professores da banca pela participação com suas críticas e sugestões que elevaram o nível da pesquisa para outro patamar.

À prof. Dra Paulina Kostrzewa-Demczuk por toda a parceria, sabedoria e auxílio durante o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Daniel por fornecer material e auxílio durante toda a pesquisa.

Ao técnico Felipe por todas as análises realizadas e parceria de laboratório.

Aos colegas de turma do PPGEC e da UTFPR que fiz durante toda a jornada.

Por fim, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para que esta tese de doutorado pudesse ser concluída.

## RESUMO

O objetivo dessa pesquisa foi a caracterização de corpos de prova de blocos sílico-calcário (bsc) utilizando rejeito de mineração de carvão in natura em substituição à areia natural, utilizando a técnica de Experimentos de Misturas para otimizar proporções entre as matérias-primas que maximizam a resistência à compressão dos corpos de prova produzidos. A pesquisa foi realizada produzindo inicialmente corpos de prova com diferentes proporções entre as matérias-primas que foram escolhidas através de técnicas de Experimentos de Misturas para que fosse obtido um modelo de superfície de resposta capaz de prever e otimizar proporções que maximizam a resistência à compressão de novos corpos de prova produzidos. A caracterização das matérias-primas foi realizada por: Granulometria, Fluorescência de raios x (FRX), Difração de raios x (DRX), Análise Térmica (AT) e Enxofre total, para os corpos de prova inicialmente produzidos foram: Resistência à compressão, DRX, AT e Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS (MEV-EDS). Análise de variância (ANOVA) e teste de tukey foram utilizados para avaliar a significância estatística das variáveis. Os corpos de prova otimizados pelo modelo foram caracterizados por Ensaio de resistência à compressão, DRX, AT, MEV-EDS, Absorção de água, Retração linear, Densidade aparente e Ensaio de envelhecimento acelerado avaliando a resistência à compressão, lixiviação e solubilização. Para os corpos de prova inicialmente produzidos foram obtidas resistências à compressão entre 4,99MPa a 19,26 MPa. Análises estatísticas mostraram que a cal hidratada é a variável que mais contribui com o aumento da resistência e o rejeito a que mais contribui com a queda da resistência à compressão. O modelo de superfície de resposta obtido foi satisfatório para estudos de predição e otimização para proporções que apresentam pelo menos 15% de areia e até 76% de rejeito, mostrando que a proporção que maximiza a resistência à compressão é obtida com 90% de areia e 10% de cal hidratada. Os corpos de prova produzidos com proporção otimizada apresentaram absorção de água entre 14,75% e 16,22%, densidade aparente entre 1894kg/m<sup>3</sup> e 1922 kg/m<sup>3</sup>, sem retração ou expansão de suas medidas. O ensaio de envelhecimento acelerado mostrou que as condições climáticas simuladas não afetou a resistência à compressão, porém aumentou as quantidades lixiviadas de alguns metais e aumentou a solubilização em níveis que sugerem que os corpos de prova possam agir como estabilizantes/solidificantes destes metais analisados, a alta solubilização de sulfato sugere que futuros blocos produzidos possam ser utilizados em condição não saturada. Por fim, o rejeito apresentou potencial para ser utilizado na fabricação do bsc em substituição à areia natural.

**Palavras chave:** Rejeito de mineração de carvão; Bloco sílico-calcário; Tobermorita; Alumino-tobermorita; Silicato de cálcio hidratado.

## ABSTRACT

The aim of this research was the characterization of specimens of sand-lime bricks (slb) using in natura coal mining tailings to replace natural sand, using the Mixture Experiment technique to optimize proportions between the raw materials that maximize the compressive strength of the specimens produced. The research was carried out initially by producing specimens with proportions between the raw materials that were chosen through Mixture Experiments technique so that a response surface model was obtained capable of optimizing proportions that maximize the compressive strength of new specimens produced. The characterization of the raw materials was carried out by: Granulometry, X-Ray Fluorescence (XRF), X-Ray Diffraction, Thermal Analysis (TA) and Total Sulfur, for the specimens initially produced were: Compressive strength, XRD, TA and Scanning Electron Microscopy with EDS (SEM-EDS). Analysis of Variance (ANOVA) and Tukey test were used to assess the statistical significance of the variables. The specimens optimized by the model were characterized by compressive strength test, XRD, TA, SEM-EDS, Water Absorption, Linear Shrinkage, Apparent Density and Accelerated aging test evaluating the compressive strength, leaching and solubilization. For the specimens initially produced, compressive strengths between 4.99MPa to 19.26 MPa were obtained. Statistical analyzes showed that hydrated lime is the variable that most contributes to the increase in strength and the tailings that most contribute to the decrease in compressive strength. The response surface model obtained was satisfactory for prediction and optimization studies for proportions that present at least 15% sand and up to 76% tailings, showing that the proportion that maximizes compressive strength is obtained with 90% sand and 10% hydrated lime. The specimens produced with an optimized proportion showed water absorption between 14.75% and 16.22%, apparent density between 1894 kg/m<sup>3</sup> and 1922 kg/m<sup>3</sup>, without retraction or expansion of their measures. The accelerated aging test showed that the climatic conditions simulated did not affect the compressive strength, however it increased the leached amounts of some metals and increased the solubilization at levels that suggest that the specimens can act as stabilizers/solidifiers of these analyzed metals, the high sulfate solubilization suggests that the future bricks can be used in unsaturated condition. Finally, the tailings showed potential to be used in the manufacture of slb to replace natural sand.

**Keywords:** Coal mining tailings; Sand-lime bricks; Tobermorite; Alumino-tobermorite; Hydrated calcium silicate.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas de formação dos diferentes tipos de carvão mineral .....	22
Figura 2 - Produção mundial de carvão de 1978 a 2019.....	24
Figura 3 - Principais jazidas de carvão mineral.....	25
Figura 4 - Método de extração de minério pelo método de câmara e pilar.....	27
Figura 5 - Método de lavra em tiras .....	28
Figura 6 - Fluxograma do beneficiamento de minérios.....	29
Figura 7 - Quantidade média de rejeitos gerados após beneficiamento .....	31
Figura 8 - Produção acumulada de rejeitos de carvão no Brasil.....	32
Figura 9 - Demanda energética gerada pelas principais fontes de energia de 2019 - 2030 .....	34
Figura 10 - Fontes de geração de energia elétrica em 2050 .....	35
Figura 11 - Esquema de produção do bsc .....	39
Figura 12- Taxa de solubilização do quartzo em função do pH e temperatura.....	41
Figura 13 - Taxa de solubilização do quartzo e sílica amorfa em função do pH.....	41
Figura 14 - Curva granulométrica para produção de bsc em uma fábrica na Polônia..	42
Figura 15 - Resistência mecânica em função da pressão de moldagem.....	46
Figura 16 - Resistência mecânica em função da pressão de moldagem.....	46
Figura 17 - Resistência mecânica em função da pressão de moldagem.....	47
Figura 18 - Pressão de vapor de saturação da água .....	48
Figura 19 - Diagrama de Taylor.....	50
Figura 20 - Taxa de solubilidade em função da temperatura.....	51
Figura 21 - Formação de monômeros de ácido ortosilícico pela dissolução do quartzo .....	52
Figura 22 - Reação de dimerização do ácido ortosilícico .....	52
Figura 23 - Reação de dimerização do ácido ortosilícico .....	52
Figura 24 - Oligomerização do ácido polisilícico .....	53
Figura 25 - Estrutura química da tobermorita 11A .....	54
Figura 26 - Imagem de MEV da estrutura da tobermorita 11A.....	55
Figura 27 - Imagem de MEV da estrutura da Al-tobermorita.....	56
Figura 28 - Estrutura química da xonotlita.....	56
Figura 29 - Imagem de MEV da estrutura da xonotlita .....	57
Figura 30 - Formatos e dimensões dos blocos modulares de 12,5 cm.....	58
Figura 31 - Formatos e dimensões dos blocos modulares de 20 cm.....	58
Figura 32 - Espaço simplex para mistura de 2 componentes.....	64
Figura 33 - Espaço simplex para mistura de 3 componentes.....	64
Figura 34 - Espaço simplex para uma mistura de 4 componentes .....	65
Figura 35 - Exemplo de superfície de resposta .....	66
Figura 36 - Representação dos pontos em rede simplex para alguns {q,m}.....	69
Figura 37 - Representação dos pontos em centroide simplex .....	70
Figura 38 - Sub região gerada do simplex original por L-pseudocomponente .....	72
Figura 39 - Regiões experimentais definidas por: intersecção dos U-pseudocomponentes (a) e U-simplex (b) .....	74
Figura 40 - Região experimental para componentes com restrições simultâneas .....	76
Figura 41 - Exemplo de gráfico de probabilidade normal .....	86
Figura 42 - Exemplo de gráfico de resíduos homocedásticos .....	88
Figura 43 - Exemplo de gráfico de resíduos independentes .....	89
Figura 44 - Tipos de Leverage: a) "bom" e b) "ruim" .....	91
Figura 45 - Fluxograma do programa experimental .....	95

Figura 46 - Rejeito de mineração de carvão. Em a) vista panorâmica e b) vista aproximada .....	96
Figura 47 - Amostras de areia natural e cal virgem.....	97
Figura 48 - Sub-região simplex com os traços escolhidos.....	103
Figura 49 - Forma metálica e êmbolo .....	106
Figura 50 - Corpos de prova moldados.....	107
Figura 51 - Autoclave e cp's em prateleira.....	108
Figura 52 - Curva granulométrica das matérias-primas.....	114
Figura 53 - DRX da areia natural.....	116
Figura 54 - DRX do rejeito <i>in natura</i> e autoclavado.....	117
Figura 55 - DRX da cal virgem .....	118
Figura 56 - DRX da cal hidratada .....	119
Figura 57 - AT da areia natural.....	120
Figura 58 - AT da cal virgem .....	120
Figura 59 - AT da cal hidratada.....	121
Figura 60 - Termogravimetria (TG) do rejeito <i>in natura</i> e autoclavado .....	122
Figura 61 - Termogravimetria derivativa (DTG) do rejeito <i>in natura</i> e autoclavado ....	122
Figura 62 - Ensaio de resistência à compressão dos cp's para construção e teste do modelo.....	124
Figura 63 - Comparativo das resistências em relação às quantidades de cal hidratada .....	125
Figura 64 - DRX de todos os traços com 5% de cal hidratada.....	131
Figura 65 - DRX de todos os traços com 7,5% de cal hidratada.....	132
Figura 66 - DRX de todos os traços com 10% de cal hidratada.....	132
Figura 67 - Termogravimetria (TG) de todos os traços com 5% de cal hidratada .....	134
Figura 68 - Termogravimetria derivativa (DTG) de todos os traços com 5% de cal hidratada .....	134
Figura 69 - Termogravimetria (TG) de todos os traços com 7,5% de cal hidratada ....	135
Figura 70 - Termogravimetria derivativa (DTG) de todos os traços com 7,5% de cal hidratada .....	135
Figura 71 - Termogravimetria (TG) de todos os traços com 10% de cal hidratada ....	136
Figura 72 - Termogravimetria derivativa (DTG) de todos os traços com 10% de cal hidratada .....	136
Figura 73 - MEV-EDS (2500x) da amostra de traço C - 5% de cal hidratada .....	139
Figura 74 - MEV-EDS (10000x) na amostra de traço I - 5% de cal hidratada.....	140
Figura 75 - MEV-EDS (10000x) na amostra de traço D - 5% de cal hidratada .....	140
Figura 76 - MEV-EDS (5000x) na amostra de traço T2 - 7,5% de cal hidratada.....	141
Figura 77 - MEV-EDS (10000x) na amostra de traço A - 7,5% de cal hidratada .....	141
Figura 78 - MEV-EDS (5000x) na amostra de traço T3 - 7,5% de cal hidratada.....	142
Figura 79 - MEV-EDS (5000x) na amostra de traço T7 - 10% de cal hidratada.....	142
Figura 80 - MEV-EDS (10000x) na amostra de traço J - 10% de cal hidratada.....	143
Figura 81 - MEV-EDS (10000x) na amostra de traço T8 - 10% de cal hidratada.....	143
Figura 82 - Coeficiente de correlação.....	146
Figura 83 - Análise dos resíduos - normalidade.....	148
Figura 84 - Análise dos resíduos - homocedasticidade.....	149
Figura 85 - Análise dos resíduos - independência .....	150
Figura 86 - Gráfico de previsto x observado.....	151
Figura 87 - Modelo de superfície de resposta - 2D.....	153
Figura 88 - Modelo de superfície de resposta - 3D.....	153
Figura 89 - Resistência à compressão dos cp's otimizados .....	156
Figura 90 - DRX dos traços otimizados.....	157

<b>Figura 91 - TG de todos os traços otimizados .....</b>	<b>158</b>
<b>Figura 92 - DTG de todos os traços otimizados .....</b>	<b>158</b>
<b>Figura 93 - MEV-EDS (10000x) do traço OT2.....</b>	<b>160</b>
<b>Figura 94 - MEV (100x) do traço OT2.....</b>	<b>161</b>
<b>Figura 95 - Resistência à compressão após envelhecimento acelerado.....</b>	<b>163</b>

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Pesquisas realizadas utilizando rejeito de mineração de carvão .....	36
Quadro 2 - Produção de bsc com resíduos e rejeitos.....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de carvão no Brasil por estados (tonelada) .....	26
Tabela 2 - Caracterização do rejeito de mineração da região de Santa Catarina .....	33
Tabela 3 - Classes de resistência dos blocos.....	59
Tabela 4 - Tabela ANOVA .....	82
Tabela 5 -Tabela ANOVA com teste de falta de ajuste .....	84
Tabela 6 - escolha das variáveis e intervalos de proporções de misturas .....	101
Tabela 7 - Traços utilizados na construção do modelo .....	102
Tabela 8 - Traços para teste do modelo e estudo do efeito do rejeito .....	103
Tabela 9 - Faixas granulométricas utilizadas para o rejeito e areia .....	104
Tabela 10 - Médias das temperaturas e UR para ensaio de envelhecimento acelerado .....	113
Tabela 11 - diâmetros característicos para granulometria das matérias-primas .....	115
Tabela 12 - Resultado de FRX das matérias-primas.....	115
Tabela 13 - Enxofre total no rejeito <i>in natura</i> .....	123
Tabela 14 - ANOVA da resistência em função da cal hidratada .....	126
Tabela 15 - Teste de Tukey para as porcentagens de cal hidratada .....	126
Tabela 16 - ANOVA da resistência em função do rejeito com 5% de cal hidratada ....	127
Tabela 17 - Teste de Tukey para as porcentagens de rejeito e 5% de cal hidratada...	127
Tabela 18 - ANOVA da resistência em função do rejeito com 7,5% de cal hidratada .	128
Tabela 19 - Teste de Tukey para as porcentagens de rejeito e 7,5% de cal hidratada	128
Tabela 20 - ANOVA da resistência em função do rejeito com 8,33% de cal hidratada	129
Tabela 21 - Teste de Tukey para as porcentagens de rejeito e 8,33% de cal hidratada .....	129
Tabela 22 - ANOVA da resistência em função do rejeito com 10% de cal hidratada ..	130
Tabela 23 - Teste de Tukey para as porcentagens de rejeito e 10% de cal hidratada.	130
Tabela 24 - Temperaturas e porcentagens de perdas de massa das amostras .....	138
Tabela 25 - Valores dos parâmetros do modelo .....	145
Tabela 26 - ANOVA, teste de falta de ajuste, R <sup>2</sup> e R <sup>2</sup> ajustado.....	147
Tabela 27 - Predição da resistência à compressão para diferentes proporções .....	151
Tabela 28 - Traços otimizados pelo modelo .....	154
Tabela 29 - Teste de tukey para os traços otimizados .....	156
Tabela 30 - Temperaturas e porcentagens de perdas de massa dos traços otimizados .....	159
Tabela 31 - Ensaio de absorção de água .....	162
Tabela 32 - Ensaio de densidade aparente .....	162
Tabela 33 - Teste de tukey para o traço OT2 em relação à envelhecimento acelerado .....	163
Tabela 34 - Teste de tukey para o traço OT3 em relação à envelhecimento acelerado .....	164
Tabela 35 - Análise de lixiviação.....	164
Tabela 36 - Análise de solubilização .....	165



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AT	Análise Térmica
BSC	Bloco Sílico-Calcário
CP's	Corpos de prova
DAM	Drenagem ácida de minas
DIN	<i>DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG</i>
DRX	Difração de Raios-x
DTG	Termogravimetria derivativa
EDS	Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-x ( <i>Energy Dispersive Spectrometers</i> )
FRX	Fluorescência de Raios-x
ISO	<i>International Standard Organization</i>
NBR	Norma brasileira
TG	Termogravimetria
VIF	<i>Variance Inflation Factor</i>

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>1.1 OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
1.1.1 Geral .....	17
1.1.2 Específicos .....	17
<b>1.2 JUSTIFICATIVA</b> .....	<b>18</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>21</b>
<b>2.1 CARVÃO MINERAL</b> .....	<b>21</b>
2.1.1 Origem e Tipos de Carvão Mineral .....	21
2.1.2 Panorama da Produção de Carvão .....	23
2.1.3 Etapas da Produção do Carvão Mineral .....	26
2.1.4 Geração de Resíduos .....	31
2.1.5 O Futuro do Carvão Mineral .....	34
2.1.6 Pesquisas Com Rejeitos De Mineração De Carvão .....	36
<b>2.2 BLOCO SÍLICO-CALCÁRIO</b> .....	<b>37</b>
2.2.1 Histórico .....	37
2.2.2 Definição .....	38
2.2.3 Produção .....	38
2.2.4 Características técnicas .....	57
2.2.5 Produção de bsc com resíduos e rejeitos .....	60
2.2.6 Otimização no processo de produção do bsc .....	61
<b>2.3 EXPERIMENTOS DE MISTURAS</b> .....	<b>62</b>
2.3.1 Definição .....	62
2.3.2 O Espaço Simplex .....	63
2.3.3 Pseudocomponentes .....	71
2.3.4 Algoritmos de otimização .....	76
2.3.5 Avaliando a superfície de resposta .....	79
2.3.6 Otimização .....	93
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>95</b>
<b>3.1 MATÉRIAS-PRIMAS</b> .....	<b>96</b>
3.1.1 Rejeito .....	96
3.1.2 Areia, Cal Virgem e Água .....	96
<b>3.2 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS</b> .....	<b>97</b>
3.2.1 Preparação das Matérias-Primas .....	97

3.2.2	Caracterização das Matérias-Primas .....	98
3.2.3	Escolha dos Traços .....	100
3.2.4	Produção dos Corpos de Prova .....	104
3.2.5	Caracterização dos Corpos de Prova .....	108
3.2.6	Modelo de Superfície de Resposta .....	110
3.2.7	Otimização de Traços com Maiores Resistências à Compressão .....	111
3.2.8	Produção de Corpos de Prova com Traços Obtidos do Modelo .....	111
3.2.9	Caracterização dos Corpos de Prova Otimizados .....	111
<b>4</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>114</b>
<b>4.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA .....</b>	<b>114</b>
4.1.1	Ensaio de Granulometria .....	114
4.1.2	Fluorescência de Raios-x .....	115
4.1.3	Difração de Raios-x .....	116
4.1.4	Análise Térmica .....	119
4.1.5	Enxofre Total .....	123
<b>4.2</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....</b>	<b>124</b>
4.2.1	Ensaio de Resistência à Compressão .....	124
4.2.2	Difração de Raios X .....	131
4.2.3	Análise Térmica .....	133
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-x (EDS).....	139
<b>4.3</b>	<b>MODELO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA .....</b>	<b>145</b>
4.3.1	Modelo Selecionado .....	145
4.3.1.1	Coeficiente de correlação (R) .....	146
4.3.1.2	ANOVA, teste de falta de ajuste, coeficiente de determinação e determinação ajustado.....	147
4.3.1.3	Análise dos resíduos.....	148
4.3.1.4	Teste de predição .....	150
4.3.2	Otimização .....	152
4.3.2.1	Modelo em 2D e 3D .....	152
4.3.2.2	Traços otimizados.....	154
<b>4.4</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA OTIMIZADOS .....</b>	<b>155</b>
4.4.1	Resistência à Compressão .....	155
4.4.2	Difração de Raios X .....	156
4.4.3	Análise Térmica .....	157

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-x (EDS).....	160
4.4.5 Absorção de Água .....	161
4.4.6 Densidade aparente.....	162
4.4.7 Retração Linear .....	162
4.4.8 Envelhecimento Acelerado .....	163
<b>5 CONCLUSÕES .....</b>	<b>167</b>
<b>TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>169</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>170</b>
<b>ANEXO A - Ensaio de resistência à compressão .....</b>	<b>177</b>
<b>ANEXO B - Imagens de MEV .....</b>	<b>183</b>
<b>ANEXO C - TG e DTG dos traços antes e após ensaio de envelhecimento acelerado.....</b>	<b>186</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Todos os anos a indústria da mineração vem extraíndo os mais diferentes tipos de minérios que possuem valores comerciais e diversas aplicações em praticamente todas as partes do mundo, e um dos principais setores responsáveis por essa atividade é a mineração de carvão. A mineração de carvão ganhou força e notoriedade logo no início da revolução industrial a partir do século XVIII, uma vez que o produto extraído era a principal fonte de geração de energia das máquinas à vapor que começaram a surgir naquela época. Hoje em dia a produção de carvão atende à diferentes setores econômicos com principal utilização na geração de energia elétrica e siderúrgica.

Para ser utilizado, o carvão precisa ser extraído do subsolo e passar por uma série de processos conhecido como beneficiamento. Neste processo, o carvão mineral é separado do restante do material que compõe o solo gerando uma quantidade enorme de material sem valor agregado que é conhecido como rejeito. O rejeito de mineração de carvão geralmente é composto por material arenoso e argiloso e em diferentes partes do mundo existe também a presença da pirita. A pirita é um mineral sulfetado que quando exposto à umidade reage formando como produto o ácido sulfúrico que se exposto ao meio ambiente gera um fenômeno conhecido como drenagem ácida de minas (DAM). No Brasil as maiores jazidas de carvão se encontram na região sul mais precisamente nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina.

No início da mineração de carvão no Brasil a destinação do rejeito não era feita de forma correta e muitos problemas ambientais como a DAM foram constatados nas regiões de descartes. Atualmente existem legislações mais rigorosas quanto à destinação dos rejeitos e muitas das empresas mineradoras o fazem através de aterros sanitários, porém como a extração continua ocorrendo, a geração de rejeitos e sua destinação final de forma mais ecológica ainda será um grande problema a ser resolvido para os próximos anos. Com base nessa perspectiva é que muitas pesquisas vêm sendo realizadas de forma a obter uma destinação mais adequada e dando a esse material um valor agregado que possa ser utilizado em prol da sociedade. Nessa premissa que muitas pesquisas foram realizadas para aproveitamento deste rejeito na produção de materiais que possam ser utilizados no setor da construção civil.

Dentre os materiais existentes no setor da construção civil está o chamado bloco sílico-calcário (bsc). O bsc é um material produzido pela mistura de areia natural, cal hidratada e água, moldados sob pressão em prensas hidráulicas e em seguida autoclavadas para que as reações químicas entre as matérias-primas possam ocorrer promovendo o endurecimento do bloco. A produção desses blocos exige grandes quantidades de areia natural que é um material não renovável a curto prazo e que se encontra em escassez em diversas partes do mundo. Assim, outro problema ambiental começa a surgir que é a extração da areia natural, uma vez que ela é fonte de matéria-prima para tantos outros setores da economia mundial e seu consumo vem crescendo cada vez mais. Desta forma, encontrar novas fontes de dióxido de silício para que o consumo de areia também possa diminuir torna-se um problema a ser resolvido.

Como o rejeito de mineração de carvão possui material arenoso em sua constituição e o bsc utiliza areia natural na sua produção, a substituição da areia pelo rejeito pode ser uma alternativa para a produção de blocos que atendam aos requisitos estabelecidos pelo setor da construção civil, ao mesmo tempo que pode promover a diminuição do consumo de areia bem como destinar os rejeitos de mineração para uma solução mais ambientalmente promissora.

## **1.1 OBJETIVOS**

### 1.1.1 Geral

O objetivo geral desta pesquisa é estudar a viabilidade da utilização de rejeito de carvão mineral *in natura* em substituição a areia natural para a produção de blocos sílico-calcário.

### 1.1.2 Específicos

Os objetivos específicos desta pesquisa são:

- Determinar a resistência à compressão de corpos de prova de bloco sílico-calcário utilizando rejeito de carvão mineral *in natura*, areia natural e cal hidratada;

- Desenvolver um modelo matemático de superfície de resposta para obter proporções entre as matérias-primas que maximiza a resistência à compressão dos corpos de prova produzidos;
- Estudar a influência do rejeito e da cal hidratada na resistência à compressão dos corpos de prova;
- Identificar as características físico-químicas necessárias à comercialização em território nacional, dos blocos sílico-calcario.

## 1.2 JUSTIFICATIVA

O setor produtivo de carvão brasileiro situado na região sul produz anualmente milhares de toneladas do mineral visando a obtenção de carvão principalmente para suprir a demanda de geração de energia elétrica cujo consumo aumenta a cada ano. Visto que as usinas hidrelétricas respondem pela maior parte da geração de energia elétrica nacional e mesmo com a projeção do uso de combustíveis fósseis para geração de energia diminuir para os próximos 30 anos, os últimos anos de seca e estiagem estão fazendo com que a demanda pelo carvão mineral continue aumentando e esse cenário pode se agravar ainda mais devido aos problemas causados pelo aquecimento global.

Com o aumento da produção de carvão há o aumento da geração do rejeito que é produzido após sua fase de beneficiamento, e apesar da legislação permitir seu depósito em aterros sanitários, a quantidade de rejeito gerado continua a aumentar, uma vez que aproximadamente 70% de cada tonelada de mineral retirado para beneficiamento ser descartado na forma de rejeito, isso sem falar das quantidades de rejeitos que já foram gerados em mais de 100 anos da mineração do carvão apenas na região sul do Brasil. Diante dessa perspectiva torna-se necessário realizar estudos que possam reaproveitar estes tipos de rejeitos para diferentes aplicações industriais.

O setor da construção civil é um dos que podem se beneficiar destas pesquisas, pois possui grande consumo de diversos tipos de materiais como cimento, materiais cerâmicos, areia, entre outros. Produzir novos materiais de construção ou melhorar os já existentes, utilizando materiais sem valor agregado como o rejeito é uma forma de reduzir o alto impacto ambiental que a produção destes insumos causa, e um dos materiais que podem ser produzidos utilizando rejeitos são os blocos sílico-calcarícos.

A produção destes blocos é tradicionalmente feita pela mistura de areia natural, cal hidratada e água. A areia natural é um dos insumos mais explorados e comercializados no mundo todo, sendo utilizados mais de 50 bilhões de toneladas por ano principalmente no setor da construção civil (ONU, 2022). Por ser um material renovável a longo prazo, o grande consumo aliado à legislações fracas e escassas em muitos países como Índia e Marrocos por exemplo, está gerando a chamada máfia da areia, um comércio que promove a extração e venda de forma ilegal e que causam um grande impacto ambiental ao degradar o leito dos rios destruindo os habitats (EL PAÍS, 2022). Desta forma, pesquisas que visam buscar substituir a areia natural por outros materiais que possam ser utilizados no setor da construção civil tornam-se essenciais.

Várias pesquisas já foram realizadas visando a adição ou substituição da areia natural por diversos tipos de rejeitos e também resíduos de outros tipos de materiais. Internacionalmente pode-se destacar as pesquisas de Zhang e colaboradores (2017) que produziram bsc com rejeito *in natura* de mineração de cobre; Stepien e colaboradores (2019a) que produziram bsc utilizando resíduo de vidro moído e DU e colaboradores (2012) que produziram bsc utilizando resíduo de manganês eletrolítico, todos substituindo a areia natural para sua produção. Nacionalmente encontra-se a pesquisa de Araújo (2012) que produziu bsc utilizando resíduo de produção de mármore em substituição à areia natural. Não foram evidenciadas em literatura pesquisas nacionais e internacionais que utilizaram o rejeito de mineração de carvão, tanto calcinado como *in natura* para produção destes tipos de blocos.

Outra forma de atingir o objetivo de produção destes materiais de construção reduzindo o impacto ambiental está no uso de ferramentas estatísticas como Experimentos de Misturas. Experimentos de Misturas são um conjunto de técnicas e procedimentos baseados em conceitos estatísticos que são utilizados para encontrar proporções ideais de misturas entre matérias-primas que resultem em um modelo matemático que possa ser utilizado para otimizar uma propriedade físico-química desejada. Ao utilizar essas técnicas, a produção de qualquer material utilizando ou não rejeitos e resíduos, pode ser realizada de forma mais racional, com economia de materiais e promovendo diretamente a redução de impacto ambiental como consequência.

A utilização desta técnica na produção de bsc pode ser uma ferramenta adicional para sua produção de forma a obter um valor maximizado da resistência à



compressão que é a principal característica a ser observada para a comercialização destes blocos no Brasil e no mundo. Buscas na literatura mostraram que a utilização dessa técnica para produção de bsc são escassas, com destaque para os estudos de Kuhnt e colaboradores (2020) que obtiveram um modelo matemático obtido pela técnica de mistura-processo, que leva em conta variáveis adicionais (variáveis de processo como a temperatura de autoclavagem por exemplo) além somente das proporções da mistura, o modelo obtido pelo autor foi capaz de otimizar o bsc com a propriedade de resistência à compressão maximizada em função das quantidades de matérias-primas convencionais, tipo de cal, granulometria e pressão na autoclave. Nacionalmente não há evidência de pesquisas que utilizam esta técnica na produção otimizada do bsc.

É diante da temática citada acima que a proposta apresentada por esta tese de doutorado se justifica objetivando a produção de um material de construção que pode atender a requisitos normativos para seu comércio em território nacional, produzidos de forma otimizada utilizando técnicas estatísticas, ao mesmo tempo que pode promover a redução do consumo de areia, um dos principais insumos utilizados pela construção civil, utilizando um rejeito de mineração que não precisa ser calcinado e que porventura seria descartado no meio ambiente.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 CARVÃO MINERAL

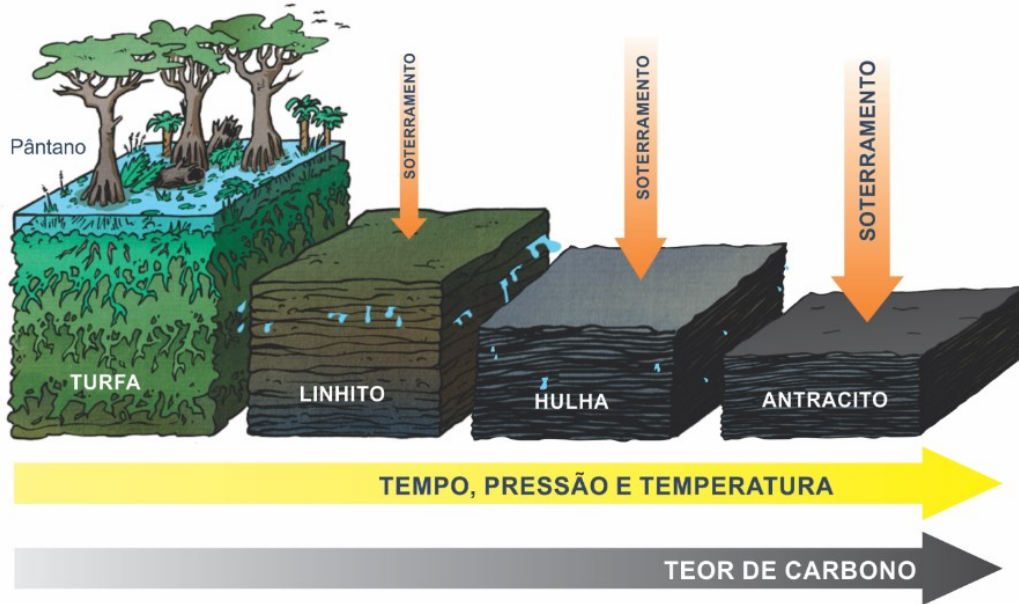
#### 2.1.1 Origem e Tipos de Carvão Mineral

O carvão mineral é uma rocha sedimentar de cor escura, formada por uma complexa mistura de componentes orgânicos fossilizados, principalmente como restos de plantas e árvores ao longo de milhões de anos, estes componentes de vegetação pré-históricas que se acumulavam em bacias de regiões lodosas e com presença de água, foram soterradas por solos arenosos e argilosos, que com o passar do tempo aumentaram a temperatura e a pressão local fazendo com que o hidrogênio e oxigênio presente nos materiais orgânico fossem eliminados, concentrando o carbono; esse processo conhecido por carbonização, deu origem ao material que conhecemos hoje por carvão mineral (SUGUIO, 2003).

Apesar de ser formado basicamente de carbono, o carvão mineral é também composto por quantidades de oxigênio, hidrogênio, enxofre e cinzas (compostos inorgânicos que estão presentes na rocha carbonosa mas que não tem poder de queima, como sílica, argilas, carbonatos, material piritoso, etc.), provenientes das madeiras que foram fossilizadas e transformadas pelo processo de carbonização. Como a madeira em geral apresenta aproximadamente 50% de carbono em sua constituição, é de se esperar que a quantidade de material carbonoso do carvão mineral extraído dos solos seja proporcional a quantidade e tipos de madeiras e vegetação que sofreram o processo de carbonização e também das pressões e temperaturas a qual estes materiais foram submetidos ao longo do tempo. Desta forma, surgiram diferentes depósitos de carvão mineral em todo o mundo cuja classificação é baseada nas quantidades e porcentagens de carbono encontradas, as principais classificações de carvão mineral conhecidas hoje são: turfa, linhito, hulha e antracito (SUGUIO, 2003).

A figura 1 ilustra de forma simplificada como são formados esses diferentes tipos de carvão mineral.

**Figura 1 - Etapas de formação dos diferentes tipos de carvão mineral**



Fonte: Kuchenbecker (2021)

- **Turfa:** a turfa é um sedimento carbonoso de idades quaternárias, formada pelas condições paleoclimáticas de diferentes tipos de plantas herbáceas ou plantas lenhosas arborescentes, como de regiões pantanosas; desta forma, as turfás apresentam diferentes composições químicas em função dos tipos de plantas e das condições sob as quais esses sedimentos foram submetidos. A densidade da turfa é em geral de  $1\text{g/cm}^3$  com teor de umidade entre 65% e 95% e uma quantidade de carbono que varia de 55% a 65%, cujo poder calorífico encontra-se na faixa de 3000 a 5000 cal/g do peso seco (SUGUIO, 2003).

Quando seca, a turfa pode ser utilizada para queima, sendo assim, em alguns países do hemisfério norte ela é utilizada para produção de eletricidade em usinas termelétricas; no Brasil, a turfa já chegou a ser explorada para esse propósito, porém sua utilização mais comum hoje em dia é na área agrícola, utilizada como adubos e fertilizantes em plantações e jardinagem (FRANCHI et al, 2006).

- **Linhito:** o linhito possui uma coloração mais acastanhada e foi formada nos períodos cenozoicos e mesozoicos, por vegetações e árvores com menos teores de celulose em relação às que formaram a turfa. Sua densidade está em torno de 1,1 a  $1,3\text{g/cm}^3$ , umidade entre 10% a 30% e quantidades de carbono variando entre 65% a 75%, cujo poder calorífico encontra-se entre 4000 a 6000 cal/g. No Brasil há ocorrência de linhitos em diversas regiões, porém a principal concentração está na região amazônica (SUGUIO, 2003).

O linhito é o estágio inicial do uso como carvão mineral combustível, e por possuir um relativamente baixo teor de carbono, ele é utilizado principalmente como combustível em usinas termelétricas em diversos países do mundo, tendo a Alemanha e a China como os principais produtores mundiais, sendo que o Brasil não explora as reservas existentes (World Energy Resources, 2013).

- **Hulha:** a hulha, também conhecida como carvão betuminoso, é formada por restos de vegetais cujas estruturas vegetais ainda podem ser vistas, porém apenas ao microscópio e em pequenas parcelas, uma vez que suas estruturas morfológicas ainda se encontram pouco deformadas dentro do carvão betuminoso. A hulha constitui o carvão negro propriamente dito e encontrado em sedimentos da era paleozóica e mesozoica inferior, possuindo densidade entre 1,2 a 1,5 g/cm<sup>3</sup>, com teor de carbono variando entre 75% a 90% e quantidade de água entre 2% e 7%, com conteúdo variável de matéria mineral (cinzas). No Brasil, a hulha é encontrada na região sul, em sua maioria nos estados do rio Grande do Sul e em Santa Catarina, é também encontrada em pequenas quantidades no Paraná e em São Paulo. O poder calorífico da hulha brasileira fica em torno de 5000 a 6800 cal/g, mas em alguns países, a hulha é considerada como sendo o carvão que possui poder calorífico superior a 8100 cal/g.

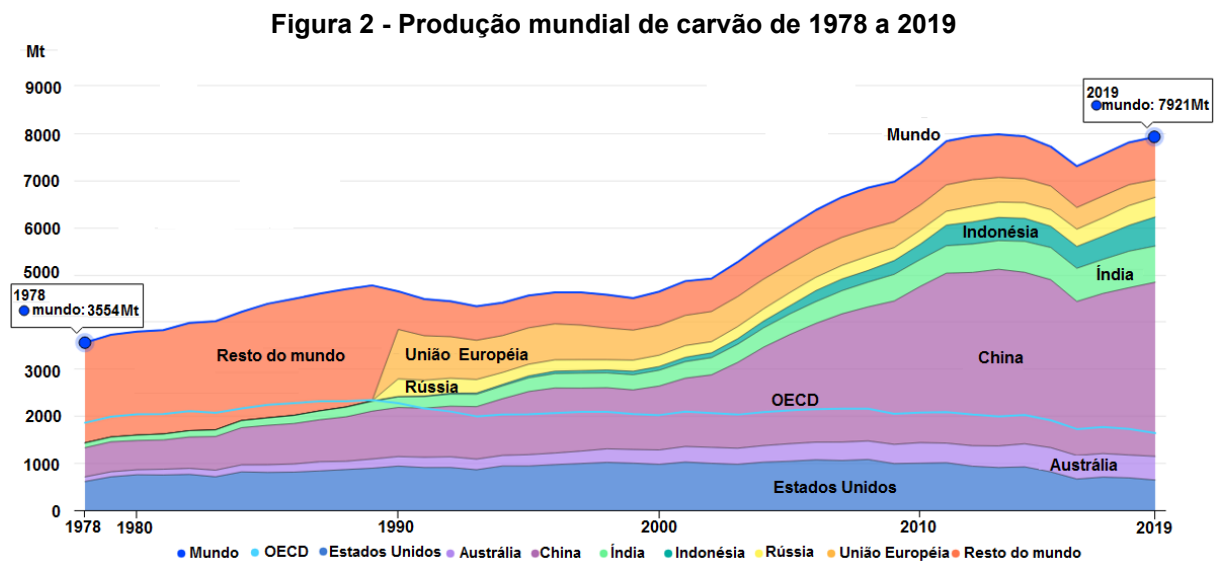
A hulha possui a característica de ser transformada em coque, que é um produto artificial criado a partir da queima da hulha em um ambiente sem oxigênio, resultando num sólido duro e poroso, cuja aplicação encontra-se muito na indústria siderúrgica, fornecendo o carbono necessário na produção do aço (ALVES, 2017).

- **Antracito:** o antracito é formado pelo metamorfismo do carvão mineral e corresponde ao tipo de carvão com maior quantidade de carbono e pobre em substâncias voláteis, sua quantidade de carbono está acima de 90%, possuindo densidade entre 1,4 a 1,7g/cm, com poder calorífico superior a 8000 cal/g. Sua ocorrência no Brasil é rara, mas podendo ser obtida através da destilação do carvão betuminoso do sul do país (SUGUIO, 2003). O antracito pode ser utilizado como combustível, mas também como possui alta taxa de carbono e pouca impureza, ele é muito utilizado na indústria para filtração de água (COSMO, 2020).

## 2.1.2 Panorama da Produção de Carvão

### 2.1.2.1 Produção mundial de carvão

O carvão mineral foi um dos produtos mais importantes da era industrial que se iniciou no século 19 com a chamada revolução industrial, e até hoje continua sendo valioso e explorado em muitos países do mundo, uma vez que é um produto relativamente abundante, barato e com potencial econômico elevado por possuir diferentes usos industriais. A figura 2 mostra a produção mundial de carvão, do ano de 1978 até o ano de 2019, segundo dados da *International Energy Agency* (IEA).



Fonte: Adaptado de IEA (2021a)

Nota-se que a produção mundial de carvão mais que dobrou nos últimos 40 anos, sendo produzidos 7921 Mt em 2019, com China, Estados Unidos, Índia e Indonésia sendo os maiores produtores atualmente. Ainda segundo a IEA (2021a), a principal fonte de utilização de todo o carvão extraído está na geração de eletricidade em usinas termelétricas e na indústria siderúrgica.

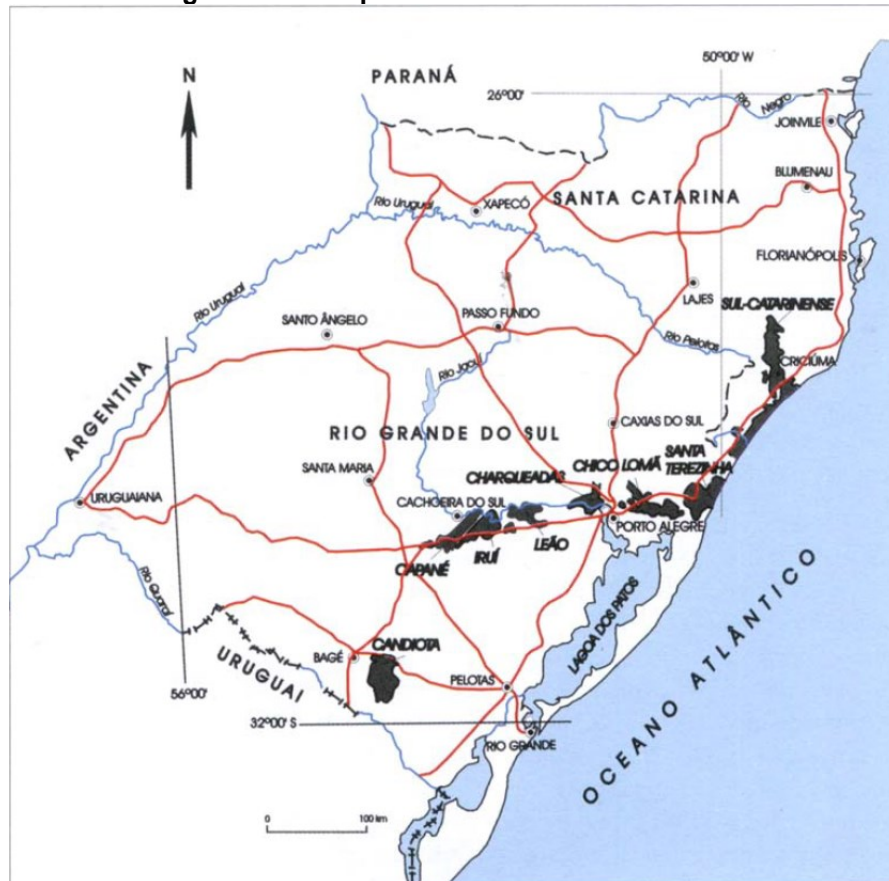
#### 2.1.2.2 Produção de carvão no Brasil

O carvão mineral foi descoberto no Brasil por volta de 1795 quando técnicos ingleses construíam ferrovias próximo a região do baixo Jacuí, no Rio Grande do Sul; em 1801 surgiram as primeiras notícias da descoberta de carvão em Candiota, também no Rio Grande do Sul, próximo à fronteira com o Uruguai. Já a mineração deste carvão só foi iniciada a partir da metade do século passado, numa mina inaugurada pelo então imperador D. Pedro II, em Arroio dos ratos - RS, cuja mina foi

chamada de Princesa Isabel. Posteriormente foram descobertas outras jazidas de carvão nos estados de Santa Catarina e algumas poucas no Paraná.

Hoje em dia o Brasil possui oito grandes jazidas, das quais sete estão no RS e 1 em SC, que podem ser visualizadas na figura 3.

**Figura 3 - Principais Jazidas de carvão mineral**



Fonte: Gomes et al (1998)

Dessas jazidas, saem os carvões em forma de antracito e hulha, porém, o carvão nacional é considerado de baixa qualidade para alguns setores industriais, uma vez que praticamente em todas as jazidas, o conteúdo de cinzas e enxofre é relativamente alto (GOMES et al, 1998).

Segundo o Sindicato da Indústria de Extração de Carvão do Estado de Santa Catarina - SIESESC (2021), existem atualmente dez empresas que fazem a extração e beneficiamento de praticamente todo o carvão que é produzido no país nos estados de SC, RS e PR. A tabela 1 mostra os números de carvão ROM (*Run-of-mine*) extraídos desde o ano de 2012 até 2019.

**Tabela 1 - Produção de carvão no Brasil por estados (tonelada)**

<b>ANO</b>	<b>Paraná</b>	<b>Santa Catarina</b>	<b>Rio Grande do Sul</b>	<b>Total</b>
2012	315.131	6.053.109	4.432.300	10.800.540
2013	272.505	7.615.062	6.109.811	13.997.378
2014	267.996	6.940.112	6.335.163	13.543.271
2015	340.000	6.316.770	6.259.740	12.916.510
2016	209.696	5.986.077	4.840.598	11.036.371
2017	207.230	6.352.556	3.619.998	10.179.784
2018	390.230	6.467.265	3.626.298	10.483.793
2019	301.558	5.518.780	3.613.478	9.433.816

**Fonte: Adaptado de (SIESESC, 2021)**

A produção de carvão nacional, apesar de números expressivos, representou no ano de 2019 apenas 0,12% da produção mundial, cujas reservas foram estimadas em mais de 6,5 bilhões de toneladas (BP, 2020).

No Brasil, o carvão extraído nessas minas é utilizado para geração de energia elétrica, e geração de calor para indústrias petroquímicas, de papel, alimentos e cerâmica; na indústria siderúrgica, o carvão é utilizado porém com a mistura de carvão importado de outros países, uma vez que suas características intrínsecas faz com que ele seja considerado de baixa qualidade para a indústria siderúrgica (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2020).

### 2.1.3 Etapas da Produção do Carvão Mineral

Para chegar até a fase final de utilização do carvão mineral, este possui etapas de produção que são basicamente a sua extração do subsolo e o beneficiamento.

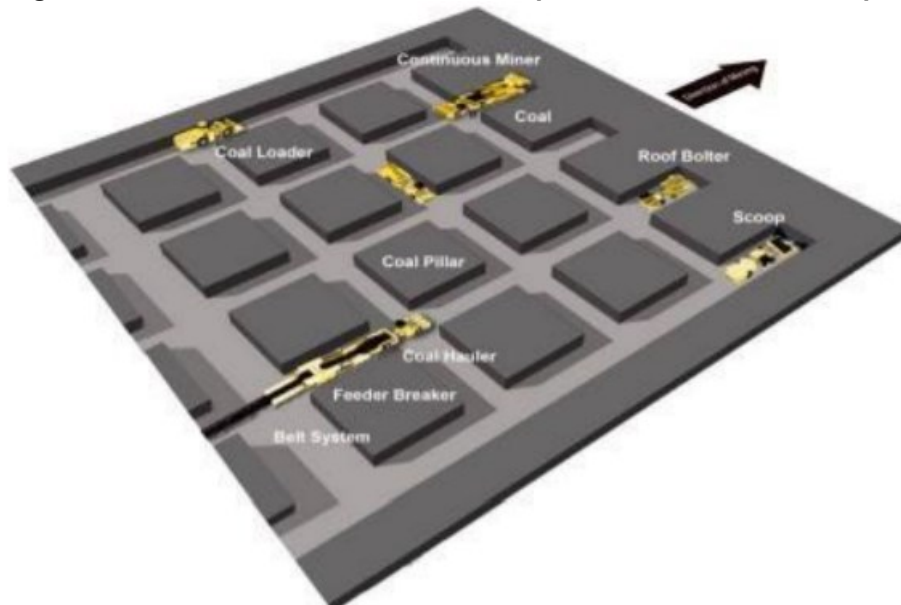
A fase inicial e mais onerosa da produção do carvão mineral é sua extração do subsolo, e na região sul do Brasil, os depósitos de carvão encontram-se na horizontal, em camadas superficiais, ou até centenas de metros abaixo da superfície. Assim, para extrair o carvão, dependendo da profundidade da camada explorada, existem diferentes técnicas de extração do mineral, sendo classificadas em mineração subterrânea e mineração de superfície (COSMO, 2020)

#### 2.1.3.1 Mineração subterrânea

Um dos métodos mais utilizados para mineração subterrânea em todo o mundo é conhecido pelo nome de câmara e pilar, este método de lavra, como o próprio nome diz, utiliza câmaras criadas por maquinários especializados, cuja sustentação do solo após a extração do carvão é fornecida por pilares remanescentes naturais do material lavrado, que posteriormente são deixados intactos ou recuperados. Além de fornecer apoio necessário para que não haja desabamento, os pilares também são projetados para restringir movimentos de superfícies, proteger as vias de ventilação para distribuição do fluxo de ar, agir como elemento de proteção temporária em locais de alta tensão lateral e como pilares de eixo para proteção de estruturas críticas de minas que adotam este método de lavra do carvão (VINCENZI, 2015).

A figura 4 mostra um esquema ilustrativo de como é realizado este método de mineração.

**Figura 4 - Método de extração de minério pelo método de câmara e pilar**



**Fonte: Vincenzi (2015)**

Este método é geralmente utilizado para mineração onde o corpo do minério encontra-se em uma posição bastante próxima da horizontal e em profundidades relativamente pequenas; para extração do carvão por exemplo, a profundidade pode ser de até aproximadamente 450 metros e para outros minérios metálicos, esta profundidade pode ser de até 700 metros (OLIVEIRA, 2019).

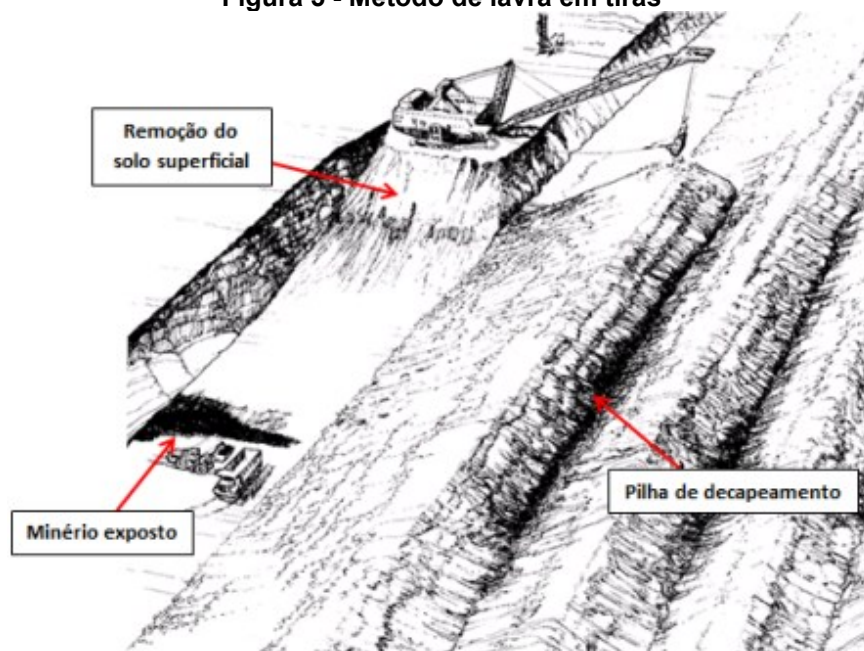
### 2.1.3.2 Mineração de superfície



A técnica de mineração de superfície de minérios em geral, como o próprio nome diz, é aquela cuja extração é feita sem a necessidade de escavações em grandes profundidades, sendo executada na superfície do local a ser minerado. Esta técnica, também conhecida por lavra a céu aberto, possui três diferentes métodos de exploração que são a lavra por bancada, lavra de pedreiras e a lavra em tiras ou fatias, que é a mais utilizada para a extração do carvão (CURI, 2017).

A lavra em tiras é o método utilizado para extração de minérios de forma acamada ou tubular, cujos depósitos se encontram em superfícies horizontais ou sub-horizontais, próximos ao nível da superfície, de forma que a remoção do solo exponha o minério para sua extração. Após a remoção do solo de cobertura, que são escavadas de forma retangular (tiras), o mineral é extraído e na sequência, paralelamente a uma tira, o processo é repetido, sendo que o solo de cobertura, ou o estéril que é retirado, é colocado em cima da tira que foi lavrada anteriormente, repetindo-se assim o processo. A figura 5 ilustra o processo de lavra descrito acima.

**Figura 5 - Método de lavra em tiras**



**Fonte: Carli (2013)**

Este é um método muito utilizado para extração de carvão em muitos países, cujos depósitos possuem as características citadas, uma vez que este método de extração é relativamente mais viável economicamente e ambientalmente mais

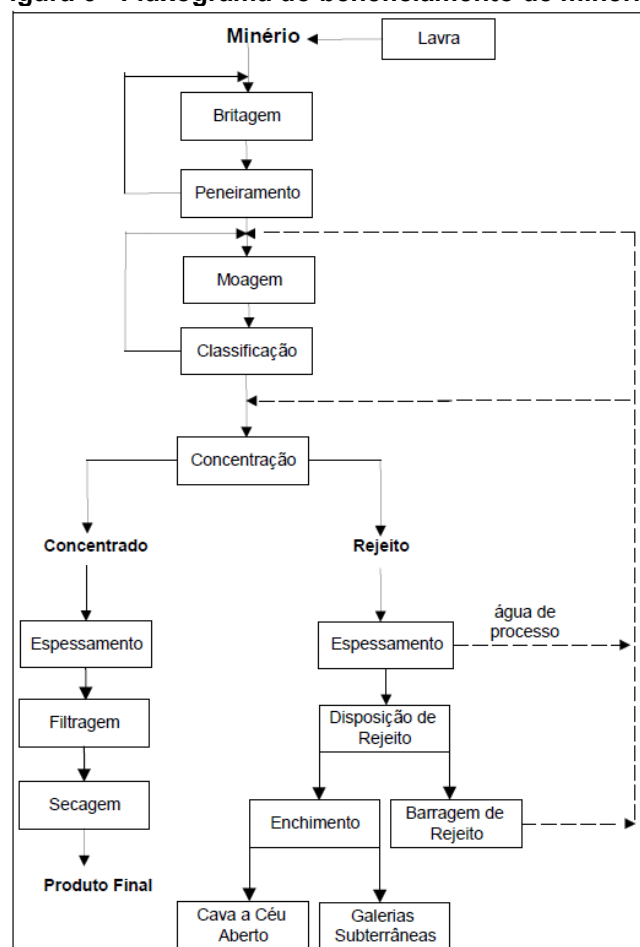
favorável que os outros métodos, pois recupera de forma sistemática o local que está sendo explorado (CARLI, 2013).

### 2.1.3.3 Beneficiamento do carvão

Após a extração do minério bruto, o carvão que sai da mina é conhecido agora como carvão ROM (*Run-of-Mine*) ou direto-da-mina, cujo produto precisa passar por um processo conhecido por beneficiamento, ao qual a maior quantidade de materiais inorgânicos (estéril) e impurezas possam ser retirados, deixando apenas o material carbonoso propriamente dito, melhorando a qualidade final do carvão (LUZ, 2010).

De forma geral, o beneficiamento do carvão mineral, bem como outros tipos de minérios que são extraídos em todo o mundo, possuem as mesmas etapas de beneficiamento, estas etapas podem ser resumidas em um fluxograma, visualizado na figura 6.

**Figura 6 - Fluxograma do beneficiamento de minérios**



**Fonte: Luz (2010)**

### ➤ **Britagem e moagem**

Após a extração do carvão ROM, a primeira etapa do beneficiamento é a britagem, esta etapa tem por finalidade a redução do tamanho da rocha a fim de começar a separação do carvão do material de rejeito, também conhecido como ganga, nesta etapa, diferentes tipos de granulometria de rochas podem surgir, sendo que para cada faixa granulométrica utilizam-se diferentes equipamentos para a britagem.

Em geral, as etapas de britagem envolvem até três estágios, sendo: britagem primária, cuja rocha de aproximadamente 1000mm é reduzida para até 100mm; britagem secundária, com redução de 100mm para 10mm e britagem terciária, com redução de 10mm para 1mm.

A redução para uma menor granulometria de fragmentos de até 5mm para granulometrias menores é feita através da moagem. Na moagem são utilizados diferentes tipos de moinhos (bolas, martelo, barras, etc.) que retornarão diferentes granulometrias ao produto dependendo de seu uso final, por exemplo, para queima nas usinas termelétricas, o carvão precisa ter uma granulometria tal qual mais de 70% seja passante na peneira 200 mesh (LUZ, 2010).

### ➤ **Classificação e concentração**

No beneficiamento de diferentes minérios, alguns precisam passar pela fase de classificação após a britagem e a moagem, esta etapa visa separar a parte britada e moída em diferentes faixas granulométricas para etapas subsequentes até a extração final do minério. Para o beneficiamento do carvão, após a britagem e moagem, este passa a etapa de concentração, que é continuar o processo de separação do estéril do carvão utilizando diferentes técnicas, conhecidas por técnicas gravíticas, que faz uso da separação do estéril e do carvão por meio da densidade. Nas minas de beneficiamento de carvão brasileiras, é comum o uso de uma técnica de concentração do carvão conhecida por jigagem.

A jigagem é um processo de separação por densidade, utilizando o maquinário conhecido como jigue, este utiliza correntes pulsantes de água que faz com que o material mais denso (rejeito) separe do carvão, que é um material bem menos denso, este concentrado de carvão é retirado e seu beneficiamento final

passará pelos processos de filtragem e secagem para posterior uso nas termelétricas ou siderurgia, já os rejeitos serão retirados, tratados e descartados no meio ambiente (LUZ, 2010).

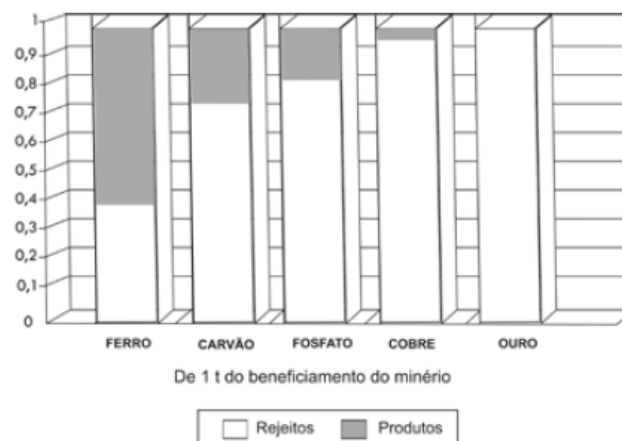
#### 2.1.3.4 Rejeitos

A fase final de beneficiamento de qualquer minério, após a separação do material de interesse, gera um subproduto sem utilidade para a indústria, este material descartado é conhecido como rejeito. Em geral, os rejeitos são retirados após a jigagem, passando por diferentes processos de secagem para reaproveitamento da água e o material seco restante é depositado geralmente nas barragens de rejeitos. Vale lembrar que existem diferentes técnicas de produção de barragens pois existem rejeitos que são inertes e outros que podem possuir material contaminante e não inerte, como por exemplo a pirita, que está presente na maioria das minas de carvão, cujo produto gera a drenagem ácida de minas, conhecida como DAM (LUZ, 2010).

#### 2.1.4 Geração de Resíduos

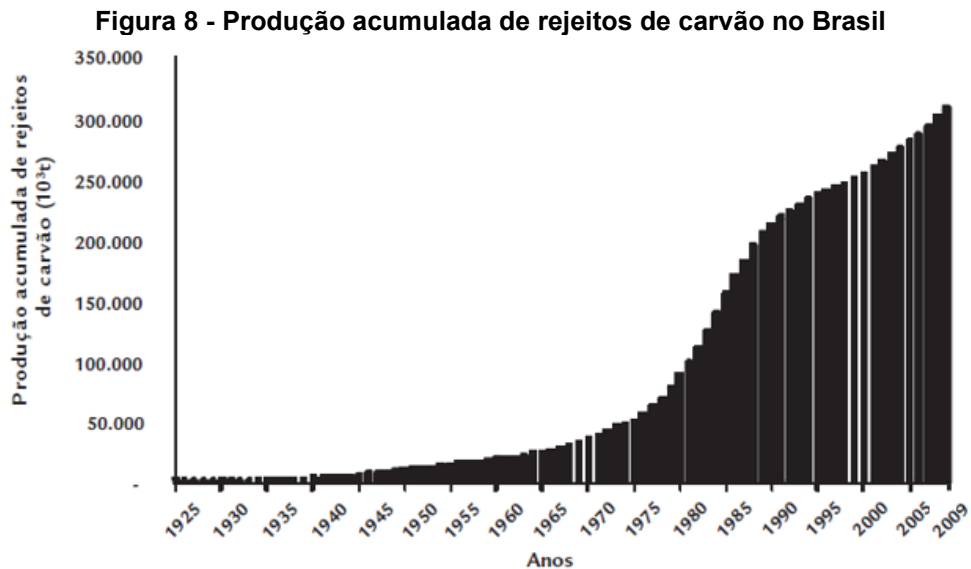
De forma geral, os resíduos de mineração compreendem tanto os rejeitos quanto os estéreis, e toda mineração, seja de carvão ou outros tipos, ao final de seu beneficiamento irão gerar toneladas de rejeitos. A figura 7 mostra a quantidade de rejeitos em média que são gerados na extração de alguns dos principais minérios no Brasil.

**Figura 7 - Quantidade média de rejeitos gerados após beneficiamento**



Fonte: Luz (2010)

Nota-se que na indústria do carvão, aproximadamente mais de 70% do que é extraído das minas vira rejeito ao final do processo de beneficiamento. A Figura 8 mostra a quantidade de rejeitos que já foram gerados devido às atividades de mineração no país.



Fonte: adaptado de Filho et al (2013)

Nota-se que até o ano de 2009 já foram gerados mais de 300 milhões de toneladas de rejeitos, todos produzidos praticamente pela região sul do país (FILHO et al, 2013).

Estes rejeitos geralmente possuem densidades maiores que  $2 \text{ g/cm}^3$  e são compostos não só de partículas finas, mas também de partículas com granulometrias mais grossas, as partículas finas estão na faixa granulométrica da ordem de 1 mm e partículas mais grossas, que também são conhecidas por rejeitos R1 (rejeito primário - piritoso), R2 (rejeito secundário - xistoso) e R3 (rejeito terciário - carbonoso), possuem faixa granulométrica compreendidas entre 25 a 37 mm (SOARES et al, 2008)

No geral, os rejeitos são formados pela presença de material mineral argiloso e arenoso, bem como a presença de minerais sulfetados como a pirita, porém, suas quantidades podem ser variáveis dependendo da região ao qual ele se encontra, bem como da faixa granulométrica do rejeito. Desta forma, a caracterização de um rejeito de carvão pode ser feita por técnicas de análises químicas e mineralógicas, que são realizadas para obter a real composição de que são formados os rejeitos. Filho et al

(2013) fez um estudo de caracterização de um rejeito de mineração da região de Santa Catarina, cujos principais resultados podem ser vistos na tabela 2.

**Tabela 2 - Caracterização do rejeito de mineração da região de Santa Catarina**

Densidade relativa	Granulometria (mm)	Enxofre (%)	Cinzas (%)	DRX de Composto cristalino (%)
2,2	2,0 - 50,8	2,4	8,9	quartzo (58), gipso (14), caulinita (12), jarosita (10), illita (6)
2,4	0,1 - 0,2	3,6	7,8	quartzo (53), gipso (14), caulinita (10), jarosita (16), illita (7)
2,2 - 2,8	2,0 - 50,8	2,2	50,7	quartzo (75), gipso (4), caulinita (4), plagioclásio (8), illita (5), feldspato alcalino (4)
2,4 - 2,8	0,1 - 0,2	3,7	5,3	quartzo(63), gipso(17), caulinita (6), jarosita (6), feldspato alcalino (5), illita (3)
2,8	2,0 - 50,8	38,4	8,5	pirita(69), quartzo(18), gibbsita (13)
2,8	0,1 - 0,2	16,1	1,8	quartzo(40); pirita(19), plagioclásio (10), jarosita (8), gibbsita (7), gipso (6), caulinita (6), feldspato alcalino (4)
N/D	< 0,1	2,6	17	quartzo(54), gipso (19), jarosita (14), caulinita (13)

**Fonte: Adaptado de (FILHO et al, 2013)**

Nota-se através da tabela 2 que a quantidade de material mineral cristalino é variado, conforme a granulometria e a faixa de densidade do rejeito, porém apresentando praticamente os mesmos minerais silicatados e argilominerais, e nota-se também a presença de enxofre em algumas das frações granulométricas estudadas. O enxofre, como dito anteriormente, está presente nas minas de carvão brasileiras, principalmente na forma de pirita, e sua presença ainda nos rejeitos é causador de um grande problema ambiental (FILHO et al, 2013).

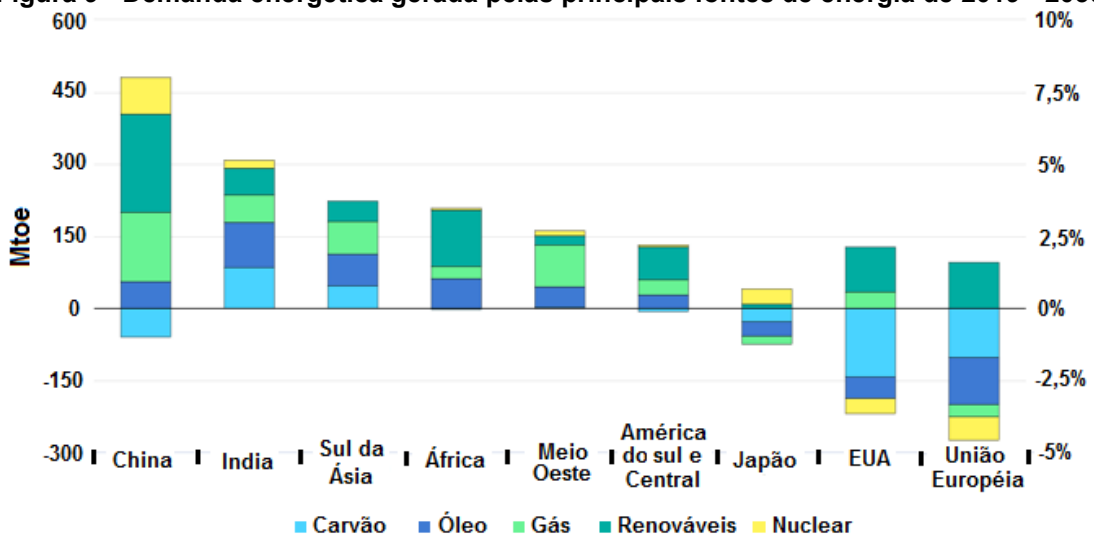
O descarte desses rejeitos geralmente é feito próximos às instalações de beneficiamento do carvão e até a década de 90 eram feitos a céu aberto, o que gerou um dos principais problemas ambientais da indústria da mineração de carvão que é a chamada drenagem ácida de minas, conhecida por DAM. A DAM é causada principalmente devido a oxidação de minerais sulfetados, como pirita, na presença de oxigênio e água proveniente das chuvas, causando uma sequência de reações químicas que promovem redução de pH e liberação de vários tipos de metais como alumínio, ferro e manganês, bem como a lixiviação de elementos tóxicos e dispersão de contaminantes para o meio ambiente (GALHARDI & SOLDERA, 2018).

Desta forma, é sempre necessário conhecer a composição química e mineralógica dos rejeitos, uma vez que é através da determinação de suas quantidades, principalmente de enxofre, que se pode ter uma ideia do seu potencial de geração de DAM. A caracterização desses rejeitos também pode ser feita analisando-se o teor de carbono, quantidade de voláteis e quantidade de enxofre total (aproximadamente 7% no rejeito bruto) que é dividido em enxofre pirítico (aproximadamente 90% da quantidade de enxofre total do rejeito bruto), sulfático e orgânico, em conjunto com as técnicas químicas e mineralógicas convencionais (WEILER et al, 2014).

### 2.1.5 O Futuro do Carvão Mineral

Segundo a IEA (2021b), o carvão mineral foi o responsável por 27% de toda a energia gerada em todo o mundo, dos quais 38% foi utilizado na geração de eletricidade no ano de 2017. Apesar de ainda ser uma fonte de energia abundante, o uso do carvão mineral vem diminuindo aos poucos em diversos países, que tentam suprir suas demandas energéticas através de novas fontes de energias renováveis, como a eólica e a solar por exemplo. A Figura 9 mostra o cenário da demanda de energia gerada por carvão e outras principais fontes de energia, por políticas declaradas pelos respectivos países, entre os anos de 2019 até 2030.

**Figura 9 - Demanda energética gerada pelas principais fontes de energia de 2019 - 2030**

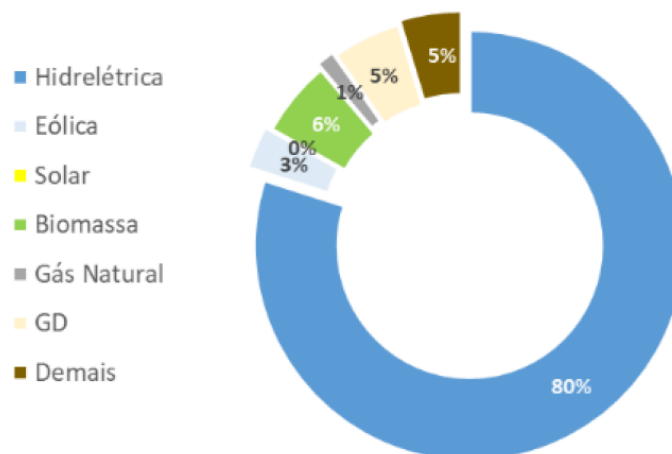


Fonte: Adaptado de World Energy Outlook (2021)

Nota-se que a maioria dos países, e principalmente os maiores consumidores que são a China e EUA pretendem diminuir suas demandas energéticas utilizando o carvão, mesmo que essa diminuição seja relativamente baixa (menos de 3%), dos grandes consumidores, somente a Índia pretende aumentar sua demanda energética por carvão; e nota-se também que os países estão tentando aumentar sua demanda pela utilização de energias renováveis.

No Brasil, como afirmado anteriormente, o carvão produzido é destinado praticamente para produção de energia elétrica, desta forma, para analisar o setor carbonífero para os próximos anos, deve-se analisar como está a previsão da matriz energética para produção de eletricidade. O MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (2020), através do Plano Nacional de Energia (PNE) 2050, estabeleceu novas projeções para o futuro da matriz elétrica nacional até o ano de 2050. A Figura 10 mostra a projeção das fontes de geração de energia elétrica para o ano de 2050

**Figura 10 - Fontes de geração de energia elétrica em 2050**



**Fonte: Ministério de Minas e Energia (2020)**

Pela projeção, o país pretende investir mais no setor hidrelétrico e fontes renováveis de produção de energia, já a utilização do carvão mineral nem figura entre as fontes, uma vez que seu uso está previsto para ser descontinuado para essa finalidade.

Como visto, a produção e consumo do carvão mineral tende a decrescer ao longo das décadas seguintes em todo o mundo, mas esse é um processo que levará muito tempo e enquanto isso a produção do carvão segue atualmente gerando seus rejeitos, e apesar de hoje existirem leis que obrigam as empresas a tratá-los e destiná-los corretamente, estes ainda continuarão a gerar toneladas de materiais que faz com



que a problemática ambiental da geração de rejeitos ainda continuará por muitos anos. É nesse sentido que se faz necessário conduzir pesquisas científicas que possam reaproveitar estes rejeitos de alguma forma, cujos resultados possam trazer algum benefício socioambiental.

### 2.1.6 Pesquisas Com Rejeitos De Mineração De Carvão

Apesar de ser um material que não apresenta valor comercial para as empresas mineradoras, os rejeitos provenientes da indústria de mineração podem conter um alto valor agregado para diferentes outras aplicações. Nesse sentido, muitos pesquisadores têm se dedicado a utilizar estes rejeitos como forma de produção de outros materiais, ou sua utilização direta em diferentes campos do conhecimento. O quadro 1 mostra algumas das pesquisas que já foram realizadas utilizando o rejeito de mineração de carvão como material para diferentes aplicações.

**Quadro 1 – Pesquisas realizadas utilizando rejeito de mineração de carvão**

<b>Autor</b>	<b>Resumo da pesquisa</b>
(SANTOS, 2012)	Utilização do rejeito de carvão de Santa Catarina como substituinte do agregado miúdo natural na fabricação de blocos de concreto para pavimentação. Blocos com substituição de 100% pelo rejeito obtiveram 27,22 MPa de resistência à compressão.
(GEREMIAS, 2018)	Utilização do rejeito de carvão de Santa Catarina como adsorvente para redução da acidez e remoção de íons de metais em drenagem ácida
(ZACCARON et al, 2015)	Adição do rejeito de carvão para produção de blocos cerâmicos de vedação. Adição de 10% de rejeito produziu blocos com resistência à compressão de 10,18 MPa.
(BORGES et al, 2012)	Utilização do rejeito de carvão calcinado de Santa Catarina para tratamento de água contaminada pela própria mineração.
(CHHAIBA et al, 2018)	Produção de clínquer e pastas de cimento com adição de rejeitos de carvão da região do Marrocos. O clínquer produzido ao se hidratar apresentou os mesmos compostos do cimento Portland comum e pastas com até 38 MPa de resistência à compressão.
(TAHA et al, 2017)	Produção de blocos de vedação utilizando rejeito de carvão da região do Marrocos com resistência à compressão de até 17 MPa.
(KARIMAEI et al, 2020)	Substituição de até 25% do agregado graúdo por rejeito de mineração de carvão da região do Iran na produção de concretos, com resistência à compressão de 28 MPa aos 28 dias.
(WANG et al, 2016)	Produção de concreto celular autoclavado utilizando os rejeitos finos de carvão da região da China com resistência à compressão de 3,68 MPa.
(LUO et al, 2020)	Produção de blocos cerâmicos sinterizados com rejeito fino de mineração de carvão da região da China, com resistência à compressão de até 14,24 MPa.
(YANG et al, 2012)	Produção de vitrocerâmicas com rejeito fino de mineração de carvão da região da China.
(GIMENEZ et al, 2016)	Estudou a pozolanicidade de rejeitos de carvão calcinados da região da Espanha para utilização em materiais de construção

**Fonte: Autoria própria (2022)**

As pesquisas realizadas evidenciam a grande utilidade do rejeito, uma vez que possui aplicação no desenvolvimento de diferentes materiais em diferentes setores. No setor da construção civil é possível verificar sua utilização na produção de diferentes tipos de blocos, cimentos, argamassas e concretos. Porém um outro material de construção civil, muito utilizado em diversas partes do mundo, principalmente na Europa que é o bloco sílico-calcário, não foram evidenciadas pesquisas com a utilização destes rejeitos em sua produção. Partindo desse pressuposto, podemos fazer uso do rejeito de mineração do carvão para propor mais uma forma de utilização: a possibilidade de produzir blocos sílico-calcários.

## **2.2 BLOCO SÍLICO-CALCÁRIO**

### **2.2.1 Histórico**

A fabricação de blocos de construção com misturas de areia e cal se iniciou no século XVIII, estes blocos, como eram chamados “blocos de argamassas” nada mais eram do que blocos produzidos com uma argamassa de cal e areia que eram endurecidos ao ar livre pela reatividade da cal com o gás carbônico do ambiente, ou seja, endurecia pela formação de carbonato de cálcio. Este processo utilizava de 20% a 40% de cal hidratada, possuía um tempo de endurecimento muito demorado e consumia grandes quantidades de cal, fazendo deste bloco um produto nada competitivo frente aos tradicionais blocos cerâmicos, porém possuíam uma boa resistência mecânica e durabilidade (PAR & ERNEST, 1912).

Para contornar o problema do tempo de endurecimento, após a moldagem, os blocos eram colocados em reservatórios selados com adição de ácido carbônico e vapor de água, a presença do ácido acelerava o tempo de reação de síntese do carbonato de cálcio e o vapor de água produzia silicato de cálcio hidratado, logo o bloco endurecia bem mais rápido e agora existiam duas fases mineralógicas responsáveis pela resistência mecânica; desta forma ficava claro que o vapor de água auxiliava na produção desses tipos de blocos.

Assim, em 1881, o alemão W. Michaelis utilizou vapor de água a alta pressão para produzir os blocos com mistura de areia e cal, cujo processo lhe rendeu a patente de produção do bloco que ficaria conhecido como bloco sílico-calcário. Em sua

patente, ele descreve que utilizava de 10 a 40 partes de cal com 100 partes de areia, ou algum mineral contendo ácido silícico e aquecidos de 130°C a 300°C por algumas horas em um aparato especialmente construído, cujo produto era uma massa silicatada e endurecida que era resistente à água e ao ar. Sua produção desde então começou a se popularizar e já em 1896 existiam diversas fábricas que produziam o bloco sílico-calcário na Alemanha, e nos Estados Unidos a primeira fábrica surge no estado do Michigan em 1901 (PAR & ERNEST, 1912).

No Brasil, a primeira empresa a fabricar e comercializar os blocos foi a Prensil - S/A em 1973, que funciona até os dias atuais. (ANDRADE, 2009)

### 2.2.2 Definição

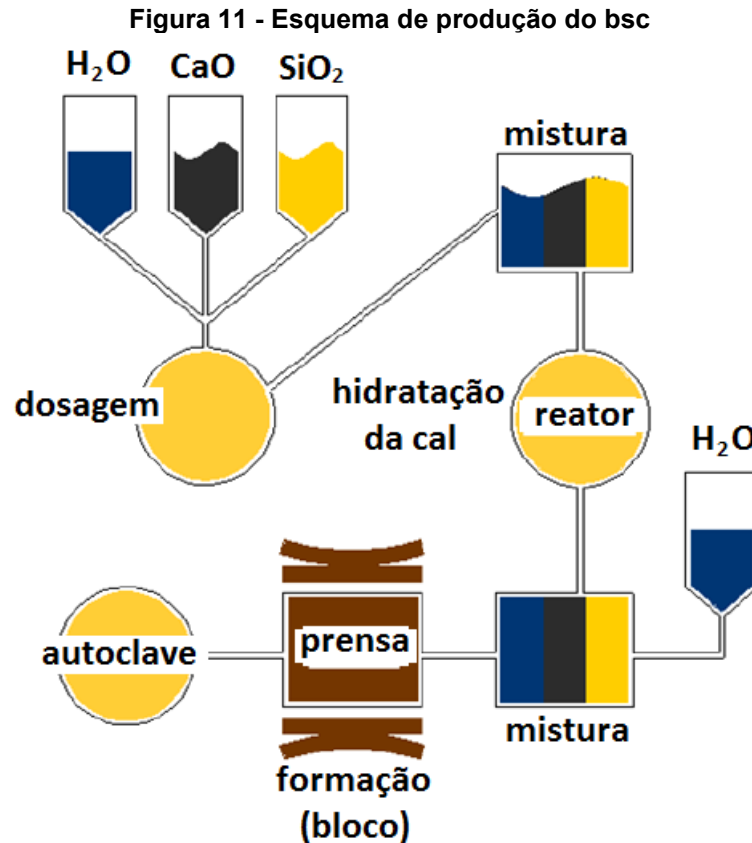
A NBR 14971-1 (ASSOCIAÇÃO..., 2003) define bloco-sílico calcário como:

Blocos prismáticos para alvenaria, fabricados com cal e agregados finos, de natureza predominantemente quartzo, que depois da mistura íntima são moldados em peças, por pressão e compactação, sofrendo posteriormente endurecimento sob ação de calor e pressão de vapor.

A definição de bloco sílico-calcário (bsc), mostra a relativa simplicidade de sua produção, utilizando basicamente apenas três matérias-primas e uma forma de produção diferenciada dos tradicionais blocos cerâmicos. Os próximos tópicos mostram como de fato esses blocos são produzidos industrialmente.

### 2.2.3 Produção

A produção do bsc em diversas partes do mundo, principalmente na Europa onde ele é muito popular, segue sempre o mesmo processo, diferenciando em parte apenas pelas proporções das matérias-primas envolvidas, mas no geral sua produção pode ser descrita segundo o diagrama mostrado na figura 11:



Fonte: Adaptado de Stepien et al (2019 (a))

Pelo esquema mostrado, o primeiro passo é a obtenção das matérias-primas que são a cal virgem, areia e água; após a correta dosagem e mistura dos três componentes, é preciso hidratar a cal e isto é feito dentro de um reator apropriado, logo após a completa hidratação caso necessário é adicionado mais água para tornar a mistura moldável para a fase de prensagem, neste passo o bloco adquire a forma final de como será comercializado; o passo seguinte é a autoclavagem, neste processo as matérias-primas sofrem reações químicas promovidas pela alta temperatura e pressão, fazendo com que o bloco adquira resistência mecânica. Logo após resfriamento, os blocos são retirados e armazenados para sua comercialização.

Os passos descritos na figura 11 mostram todo o processo de produção de forma simplificada, a seguir cada passo será mais detalhado para um melhor entendimento.

### 2.2.3.1 Matérias-primas

As matérias-primas para produção do bsc, como citado anteriormente, são apenas areia, cal virgem e água, sendo que a cal virgem é hidratada durante o processo produtivo.

### ➤ **Areia**

A areia natural é um termo utilizado para designar um material granular, de composição silicática e predominância do mineral quartzo, advindos de processos intempéricos, seguidos ou não de outros processos do ciclo das rochas como erosão, transporte e deposição que se estabelecem constante em todo o planeta (ANM, 2017).

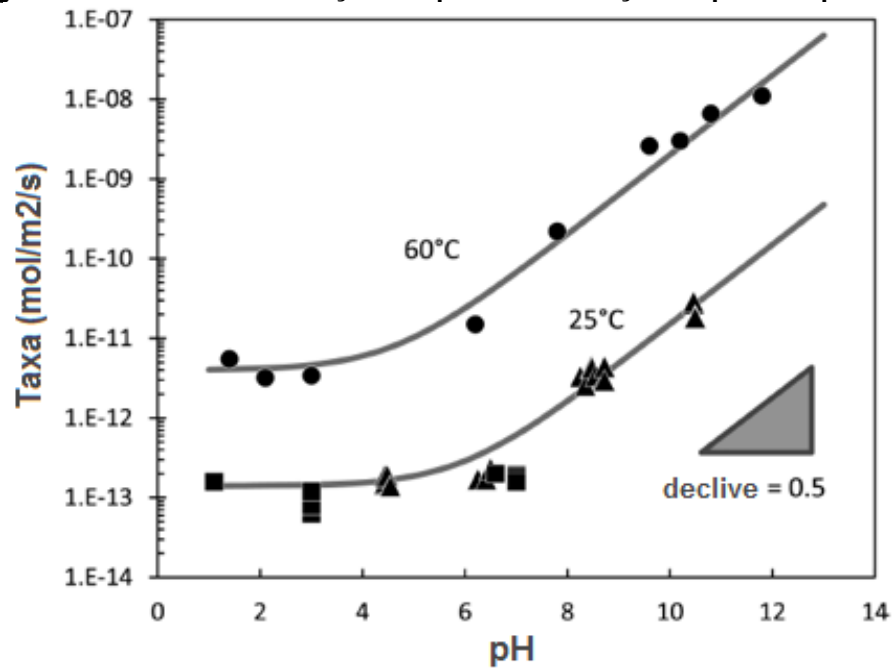
O quartzo é um dos minerais mais abundantes do planeta e é uma designação dada para os diferentes polimorfos do dióxido de silício, também conhecido como sílica cuja fórmula química é dada por  $\text{SiO}_2$ . Sua estrutura cristalina é termodinamicamente estável em diferentes faixas de temperatura, fazendo com que o quartzo se apresente sob as formas quartzo- $\alpha$ , com estrutura cristalina estável até  $573^\circ\text{C}$  e na forma quartzo- $\beta$ , estável de  $573^\circ\text{C}$  à  $867^\circ\text{C}$ , acima dessa temperatura o quartzo muda para a fase conhecida como tridimita e logo após à fase cristobalita (ILER, 1979).

Desta forma, a areia natural é utilizada na produção do bsc para fornecer o dióxido de silício, e existem características que são necessárias observar para sua utilização na produção do bsc que são: a composição química, a solubilidade e sua granulometria.

➤ **Composição química:** para que o bsc adquira alta resistência mecânica, é necessário a formação de um composto que irá reagir com a areia, a cal e a água presentes na mistura, este composto é conhecido como silicato de cálcio hidratado (C-S-H), desta forma, para que o C-S-H seja formado, é necessário a presença do  $\text{SiO}_2$ . Assim, na indústria é comum que se utilize uma areia que tenha pelo menos 92% de sua fase mineralógica constituída apenas de  $\text{SiO}_2$  (STEPIEN et al, 2019(a)).

➤ **solubilidade:** para que haja a formação do C-S-H é necessário que o  $\text{SiO}_2$  presente se solubilize na água, formando um composto conhecido como ácido ortosilícico. A taxa de solubilização do  $\text{SiO}_2$  depende basicamente de quatro fatores: a temperatura, o ph da solução, o grau de cristalinidade e a granulometria. A figura 12 mostra a relação entre a temperatura e o ph na taxa de solubilização do quartzo

Figura 12- Taxa de solubilização do quartzo em função do pH e temperatura

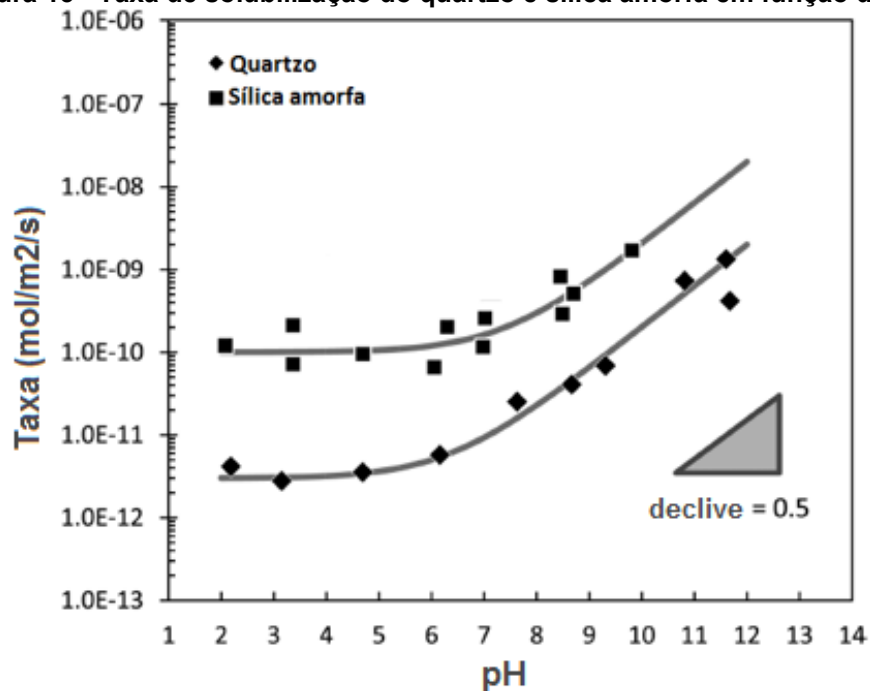


Fonte: Adaptado de Crundwell (2017)

É possível ver que a taxa de solubilização do quartzo aumenta com o aumento da temperatura de 25°C para 60°C, e também em função do pH mais básico.

Em relação à cristalinidade, a figura 13 mostra a relação entre o pH e a cristalinidade do SiO<sub>2</sub> representada por quartzo e sílica amorfa

Figura 13 - Taxa de solubilização do quartzo e sílica amorfa em função do pH



Fonte: Adaptado de Crundwell (2017)

É possível notar que a taxa de solubilização é maior para uma fase amorfa do  $\text{SiO}_2$  nas mesmas condições de temperatura e que o pH básico continua a influenciar o aumento da solubilidade (CRUNDWELL, 2017).

Em relação à granulometria, a solubilidade é maior quanto mais esférico e menor o diâmetro do grão for, em geral a solubilidade aumenta consideravelmente em grãos com diâmetros menores que  $0,1\mu\text{m}$ , o que resulta em maiores áreas específicas (HUSTAVOVA et al, 2019).

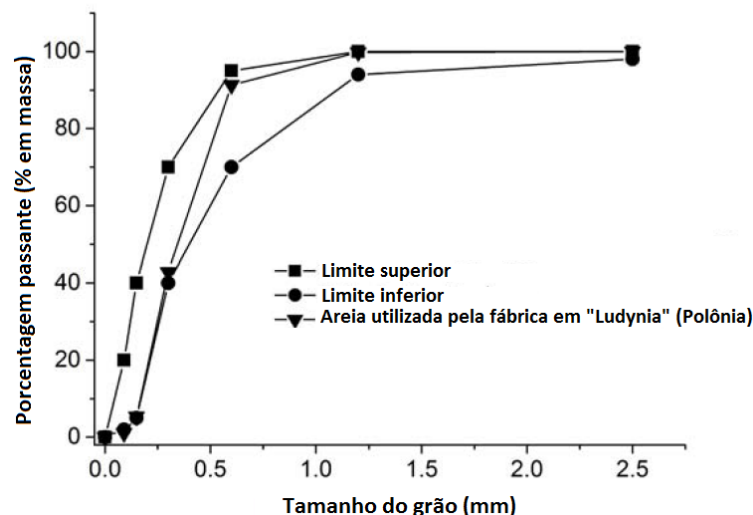
➤ **Granulometria:** Uma das mais importantes características que afetam a resistência mecânica do bsc é a granulometria da areia utilizada. Industrialmente, não existe uma composição granulométrica única a se utilizar, mas é sempre preferível o uso de granulometrias contínuas do que uma granulometria descontínua, uma vez que a granulometria contínua produz um melhor empacotamento dos grãos, o que afeta diretamente a resistência mecânica.

Purton (1974) estudou diferentes proporções de areia para produção de bsc, porém em três faixas granulométricas: entre 1,2mm e 0,6mm, entre 0,6 e 0,15mm e menor que 0,15mm.

Stepien (2019 (a)) afirma que os blocos são produzidos em uma fábrica na Polônia com 90% de areia na faixa granulométrica de 0 a 2mm, sendo que dos 90% de areia, 50-60% estão na faixa de 0-0,5mm e os 30-40% na faixa de 0.5-2mm.

Pytel (2019) produziu bsc utilizando uma curva granulométrica padrão de uma fábrica na Polônia a qual estabelece um limite inferior e superior para possibilitar a escolha da faixa granulométrica desejada, a figura 14 ilustra essa curva

**Figura 14 - Curva granulométrica para produção de bsc em uma fábrica na Polônia**



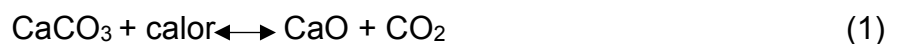
Fonte: Adaptado de Pytel (2019)

Sahu e Sing (2017) dizem que uma boa regra prática é que 15% passe na peneira 100-mesh (0,15mm) e os 85% restantes podem ser de uma faixa maior, pois agirão como efeito fíler.

### ➤ **Cal**

Cal é uma designação utilizada para definir dois tipos de materiais obtidos pela calcinação de rochas calcárias que são a cal virgem e a cal hidratada. Segundo a NBR 6453 (ASSOCIAÇÃO..., 2003) a cal virgem é um produto obtido pela calcinação de carbonatos de cálcio e/ou magnésio, constituído essencialmente de uma mistura de óxido de cálcio e óxido de magnésio, ou ainda de uma mistura de óxido de cálcio, óxido de magnésio e hidróxido de cálcio.

Como pela definição acima, a cal virgem é obtida pela decomposição térmica de rochas calcárias que podem ser compostas principalmente de carbonato de cálcio como calcita e aragonita ou carbonato de cálcio combinado com carbonato de magnésio como a dolomita, desta forma, se a rocha utilizada é predominantemente composta por carbonato de cálcio, a reação de decomposição térmica ocorrerá à aproximadamente 900°C e cal virgem será obtida pela reação descrita na equação 1:



Caso a rocha seja magnesiana ou dolomítica, a reação de decomposição térmica ocorrerá na faixa de temperatura entre 510°C à 750°C e cal virgem será obtida segundo a equação 2:



Desta forma, segundo as quantidades de carbonato de cálcio e carbonato de magnésio estão presentes, a cal poderá ser classificada como calcítica, que é a cal obtida da rocha cujo conteúdo de carbonato de magnésio seja inferior a 5% e a cal dolomítica, obtida de rocha cujo conteúdo de carbonato de magnésio esteja na faixa de 20% a 40% de sua constituição (OATS, 1998)



A cal hidratada é o material obtido após a mistura da cal virgem com água, e caso a hidratação seja de uma cal calcítica, a reação de hidratação será dada pela equação 3:



Para a hidratação de 1 mol de  $\text{Ca(OH)}_2$  (massa molar = 74,09g) são necessários 18,02 g (24,71%) de  $\text{H}_2\text{O}$  e 56,08g (75,69%) de  $\text{CaO}$ . Essa reação é exotérmica e libera calor de cerca de 276kcal/kg de  $\text{CaO}$  e dependendo da quantidade a ser hidratada esta pode elevar a temperatura da água em mais de 100°C.

Se a cal é dolomítica, a reação de hidratação é dada pela equação 4:



cujo calor liberado é de cerca de 211kcal/kg de  $\text{CaO}$  (OATS, 1998).

Para a produção do bsc, é necessário que a cal utilizada seja finamente moída, calcítica e hidratada, porém, industrialmente é comum hidratar a cal junto com a areia nos reatores de hidratação, pois como citado anteriormente, a reação de hidratação da cal produz calor e este calor é utilizado para aumentar a taxa de solubilização da areia, isto faz com que a formação de C-S-H seja mais efetiva. Desta forma, utiliza-se cal virgem com conteúdo de  $\text{CaO}$  de pelo menos 89,90% de sua constituição (STEPIEN, 2019 (a)).

### ➤ **Água**

A água possui duas funções na produção do bsc: a primeira é de hidratar a cal junto com a areia nos silos de hidratação e a segunda é ser adicionada na fase de moldagem dos blocos para obter uma massa moldável. Geralmente a quantidade adicionada é a ideal para a hidratação da cal virgem, cerca de 18g de água para 56g de óxido de cálcio respectivamente e para a moldagem, caso necessário pode ser adicionada água em torno de 7-9% do peso final da massa, esta água é obtida dos sistemas de abastecimentos locais e precisam estar livres de impurezas (STEPIEN, 2019 (a)).

### 2.2.3.2 Mistura

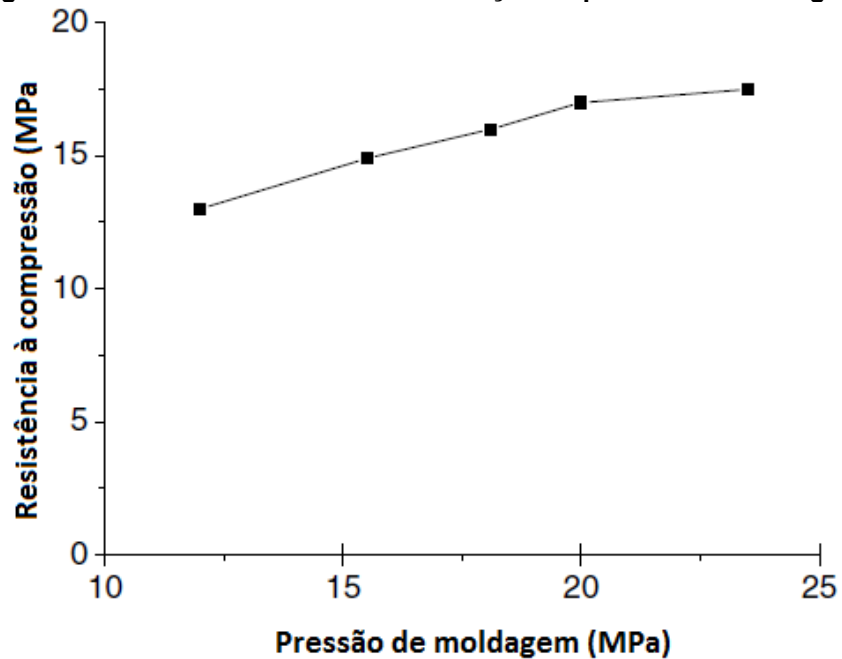
Após a obtenção das matérias primas, o próximo passo é a escolha de suas proporções ou dosagem. Não existe uma dosagem exata para isto, porém na indústria polonesa, geralmente usa-se aproximadamente 90% de areia, 7% de cal virgem e 3% de água, todos medidos em massa (STEPIEN, 2019 (a)). Na indústria alemã é comum utilizar as seguintes faixas de proporção: 85-91% de areia, 5-9% de cal virgem e 4-6% de água, todos medidos em massa (KUHNT et al, 2020).

Após a dosagem o passo seguinte é o de mistura, nessa fase primeiramente a areia é misturada com a cal virgem em misturadoras rotativas cuja cal deve ser adicionada lentamente para evitar a formação de grânulos e que ela possa se misturar intimamente aos grãos de areia, após essa mistura adiciona-se a água e continua a mistura até a obtenção de uma massa homogênea. Logo após é necessário que essa mistura fique em repouso dentro de reatores para que a cal virgem possa se hidratar, geralmente esse tempo é de cerca de 4 horas e ao final dessa etapa a massa silicatada está pronta para a fase de moldagem dos blocos (STEPIEN, 2019 (a)).

### 2.2.3.3 Moldagem

A moldagem é a fase em que a massa silicatada adquire sua forma para poder ir ao processo de autoclavagem, esse processo é realizado utilizando grandes prensas hidráulicas que pressionam a massa diretamente em formas metálicas que possuem o formato comercial desejado do bloco. Esta fase do processo também é de grande importância, pois a pressão utilizada na prensa afeta diretamente a resistência mecânica do bloco.

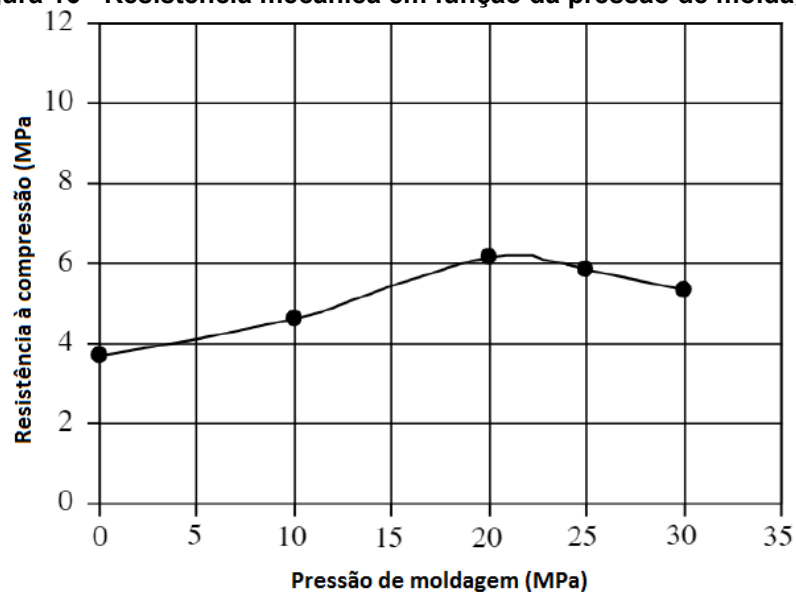
Qing e colaboradores (2009) estudaram a resistência mecânica de bsc em função de alguns parâmetros dentre os quais a pressão de moldagem dos blocos, os resultados são mostrados na figura 15:

**Figura 15 - Resistência mecânica em função da pressão de moldagem**

Fonte: Adaptado de Qing et al (2009)

Os resultados na figura 15 mostram que há um ganho considerável de resistência mecânica ao se moldar os blocos com 12 MPa e 20 MPa, porém entre 20 e 23 MPa essa diferença não é elevada.

Cicek & Tanriverdi (2007) também estudaram a resistência mecânica em função da pressão de moldagem em bsc produzidos com cinza volante e seus resultados podem ser visto na figura 16:

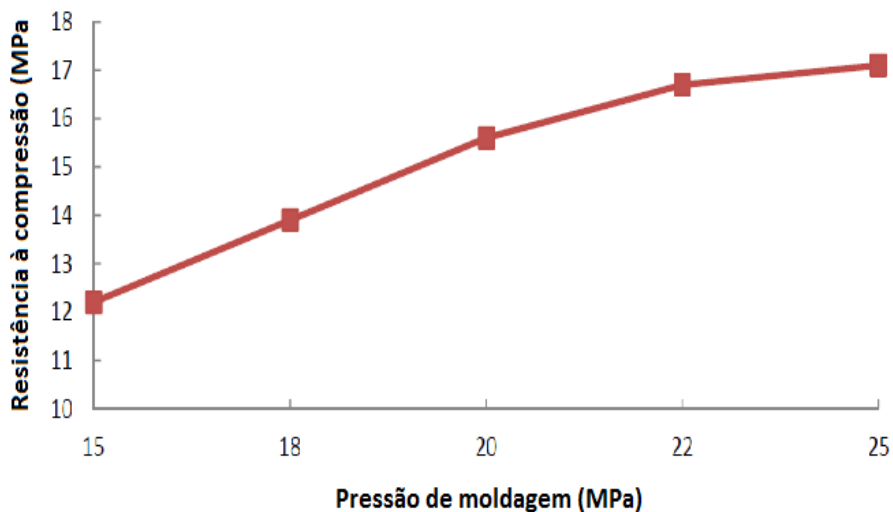
**Figura 16 - Resistência mecânica em função da pressão de moldagem**

Fonte: Adaptado de Cicek & Tanriverdi (2007)

É possível notar que existe um ganho de resistência mecânica até os 20 MPa de pressão de moldagem e entre 20 e 30 MPa há um decréscimo no valor da resistência obtida.

Hao e colaboradores (2017) estudaram a resistência mecânica em função de diferentes pressões de moldagem em bsc produzidos na China, seus resultados são mostrados na figura 17:

**Figura 17 - Resistência mecânica em função da pressão de moldagem**



Fonte: Adaptado de Hao et al (2017)

É possível observar um elevado ganho de resistência ao se utilizar entre 15 e 22 MPa de pressão de moldagem, porém entre 22 e 25 MPa não se observa um ganho efetivo de resistência.

Arabi e colaboradores (2015), Zhang e colaboradores (2017), Zhao e colaboradores (2012) e Stepien e colaboradores (2019(b)) em seus estudos produziram bsc utilizando apenas uma única pressão de moldagem no valor de 20 MPa.

Através dos estudos citados, pode-se notar que quanto maior as pressões de moldagem maiores são as resistências à compressão obtidas, porém nota-se que a partir de 25 MPa não se obtém um ganho de resistência significativo; esses resultados sugerem que valores ótimos de pressão de moldagem para produção de bsc estejam na faixa de 15 a 25 MPa.

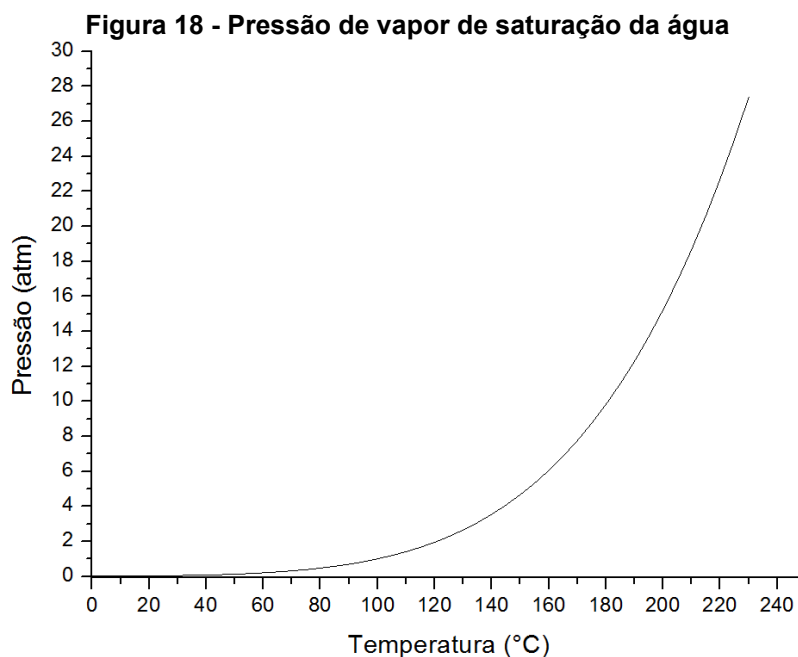
#### 2.2.3.4 Autoclavagem

A autoclavagem é o processo final de produção do bsc, é nesta etapa que a massa moldada é colocada dentro da autoclave para que as reações químicas entre as matérias-primas possam ocorrer, promovendo o endurecimento do bloco. A seguir serão descritos de forma mais detalhada todo o processo que ocorre dentro da autoclave.

### ➤ **Autoclave**

A autoclave é um vaso de pressão hermeticamente fechado que utiliza o aquecimento de um fluido, no caso a água, produzindo pressão e temperatura suficiente para que ocorra as reações químicas, essas reações que ocorrem dentro da autoclave são chamadas de reações hidrotermais (GALVÁNKOVÁ et al, 2016).

O princípio de funcionamento da autoclave para reações hidrotermais está baseado no aquecimento de água para gerar uma pressão conhecida como pressão de vapor de saturação. A pressão de vapor de saturação é a pressão correspondente a temperatura da água à qual a taxa de evaporação e condensação dentro da autoclave é constante. As correspondentes pressões e temperaturas de vapor de saturação da água podem ser vistas na figura 18:



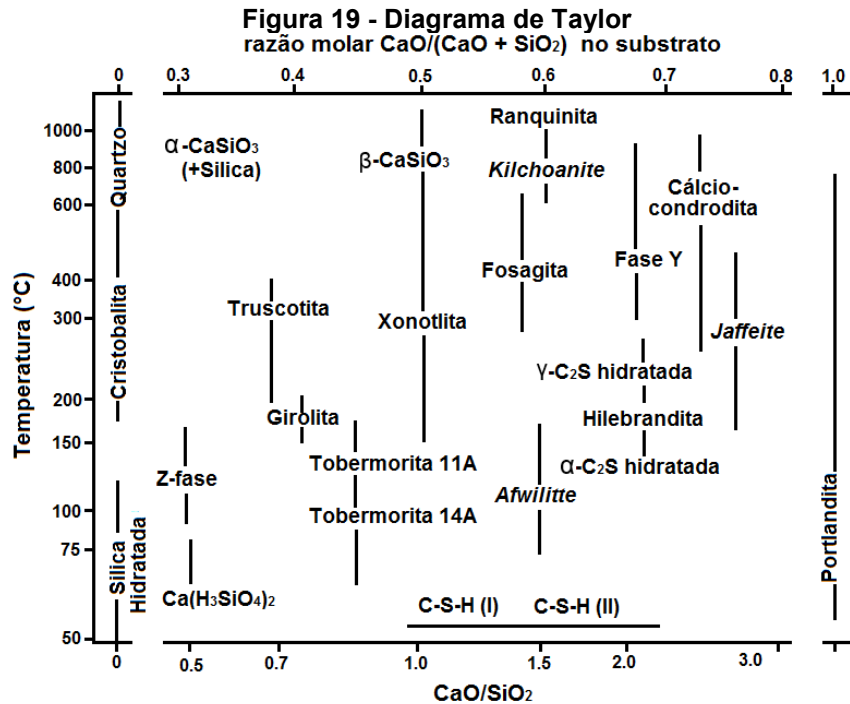
Fonte: Adaptado de Wylen et al (1998)

Desta forma, quanto maior a temperatura dentro da autoclave, maior a pressão que ela gera, isso faz com que as reações hidrotermais possam ocorrer, e para a produção do bsc industrialmente, a temperatura utilizada está em torno de 200°C cuja pressão equivalente está próximo de 15 atm, porém temperaturas acima de 170°C também podem ser utilizadas (ARABI et al, 2015).

Em autoclaves industriais para produção de bsc o tempo de produção difere conforme o tamanho da autoclave, porém geralmente o ciclo de produção é dividido em tempo de aquecimento, patamar de temperatura e tempo de resfriamento, geralmente o tempo de aquecimento e de resfriamento variam entre 1 a 2 horas, já o tempo no patamar de temperatura de aproximadamente 200°C varia em torno de 6 a 8 horas, este tempo é suficiente para a reação entre as matérias primas ocorrerem, promovendo o endurecimento do bloco (KOSTRZEWA et al, 2018).

#### ➤ **Reações que ocorrem dentro da autoclave**

O processo de endurecimento do bsc depende do tempo e temperatura de autoclavagem, porém existem diferentes faixas de temperaturas e pressões correspondentes que modificam a estrutura química, originando diferentes compostos mineralógicos formados a partir das matérias-primas. Esses diferentes compostos que são formados dependem basicamente de três fatores: do tempo de autoclavagem, da temperatura, citada anteriormente, e da quantidade entre óxido de cálcio e dióxido de silício, conhecida como relação  $\text{CaO/SiO}_2$  e abreviada por razão C/S; e podem ser visualizados através de um diagrama conhecido por diagrama de Taylor, mostrado na figura 19:



Fonte: Adaptado de (Dachowski & Komisarczyk, 2016)

O diagrama de Taylor mostra as principais fases mineralógicas dos compostos formados pelo sistema conhecido como CaO - SiO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O em função da temperatura de formação e da razão C/S. A razão C/S diz respeito às quantidades molares de CaO e SiO<sub>2</sub> da fase mineralógica formada, e é importante salientar que há diferença entre a razão C/S dos compostos dados pelo diagrama e a razão entre as quantidades de cal e areia que se utilizam como matéria-prima, uma vez que diferentes razões entre cal e areia podem produzir compostos mineralógicos diferentes (ARABI et al, 2015).

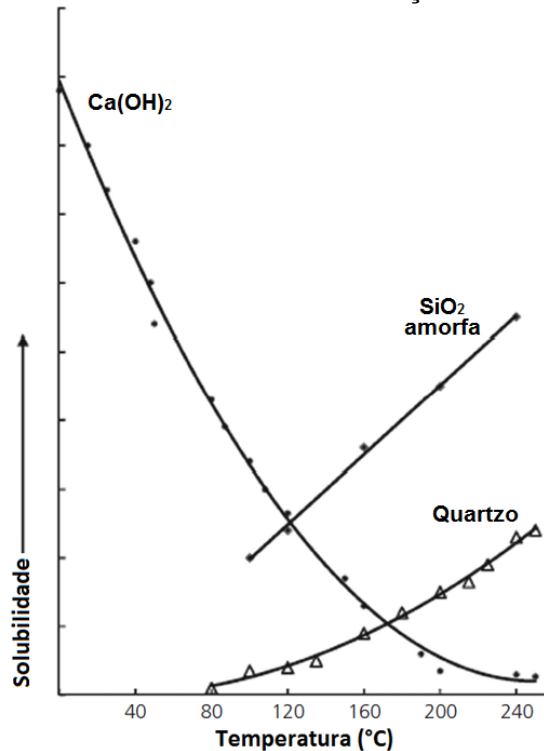
Na produção industrial do bsc, a razão entre cal e areia gira em torno de 0,09, nestas quantidades e nas temperaturas e pressão aproximadas de 200°C geralmente são produzidas duas principais fases mineralógicas dadas no diagrama de Taylor que são a tobermorita 11A, que possui razão C/S = 0,83 e a xonotlita com razão C/S = 1,0 (PYTEL, 2019).

Desta forma, para entender como o bsc adquire resistência mecânica após a autoclavagem, os próximos passos descrevem de forma mais detalhada como as matérias-primas reagem entre si, formando essas duas principais fases mineralógicas citadas.

As reações químicas que ocorrem dentro da autoclave, podem ser descritas na seguinte sequência:

1 - Inicialmente, logo após o fechamento da autoclave, a temperatura começa a subir gradualmente, nestas condições de ainda baixa temperatura a cal hidratada possui uma taxa de solubilidade bem maior do que a solubilidade da areia, esta relação de solubilidade em função da temperatura pode ser vista na figura 20:

Figura 20 - Taxa de solubilidade em função da temperatura

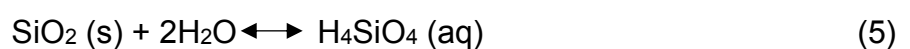


Fonte: Adaptado de Arabi et al (2015)

Isso faz com que a massa possua uma fase rica em íons  $\text{Ca}^{2+}$  e íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), tornando o meio básico e com pouca sílica dissolvida ainda.

2 - Com o contínuo aumento da temperatura, o inverso ocorre, ou seja, a taxa de solubilização da cal começa a diminuir e da sílica aumentar, favorecida pelo meio básico.

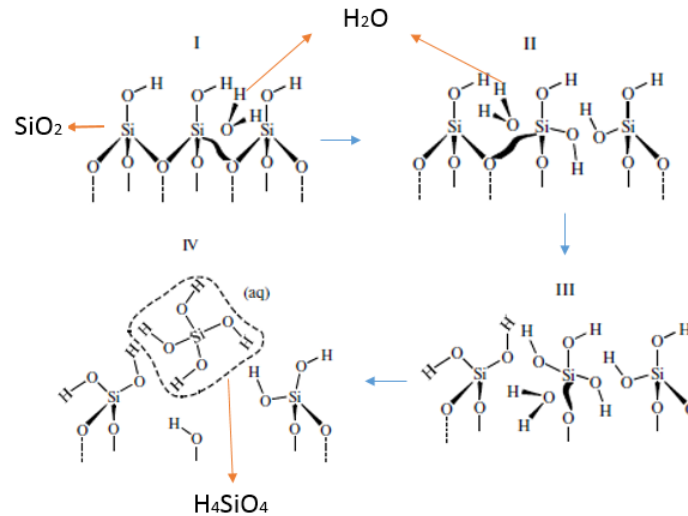
3 - A solubilização da sílica produz monômeros de um composto conhecido por ácido ortosilícico segundo a equação 5:



Esta reação pode ser representada segundo a figura 21:

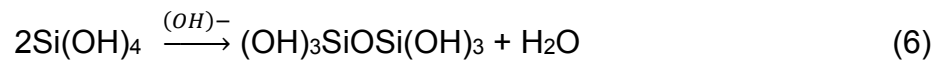


**Figura 21 - Formação de monômeros de ácido ortosilícico pela dissolução do quartzo**



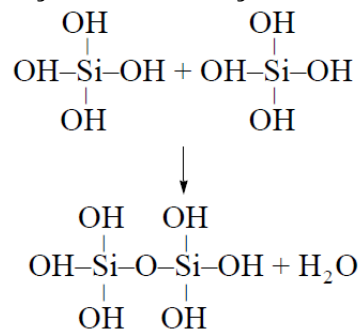
Fonte: Adaptado de Sokolowa (2013)

4 - Os monômeros de ácido ortosilícico formados, por estar em uma solução supersaturada de sílica e em meio básico, irão se polimerizar formando dímeros através da reação 6:



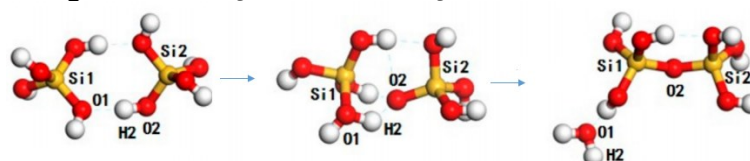
A reação da equação 6 pode ser vista de forma esquemática segundo as figuras 22 e 23:

**Figura 22 - Reação de dimerização do ácido ortosilícico**



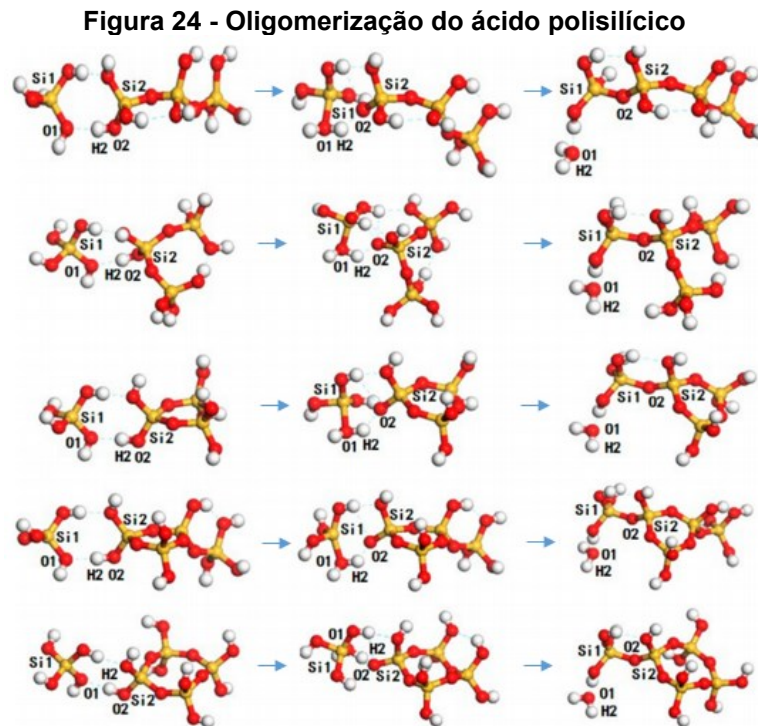
Fonte: Adaptado de Potapov (2004)

**Figura 23 - Reação de dimerização do ácido ortosilícico**



Fonte: Adaptado de Liu et al (2019)

Os dímeros formados na reação de condensação acima continuam a se ligar a outros monômeros por ligação siloxano, resultando em oligômeros de ácido polisilício de diferentes comprimentos e formas (lineares ou cíclicos) segundo o sítio de ligação do silício. Essas diferentes formas podem ser vistas na figura 24:



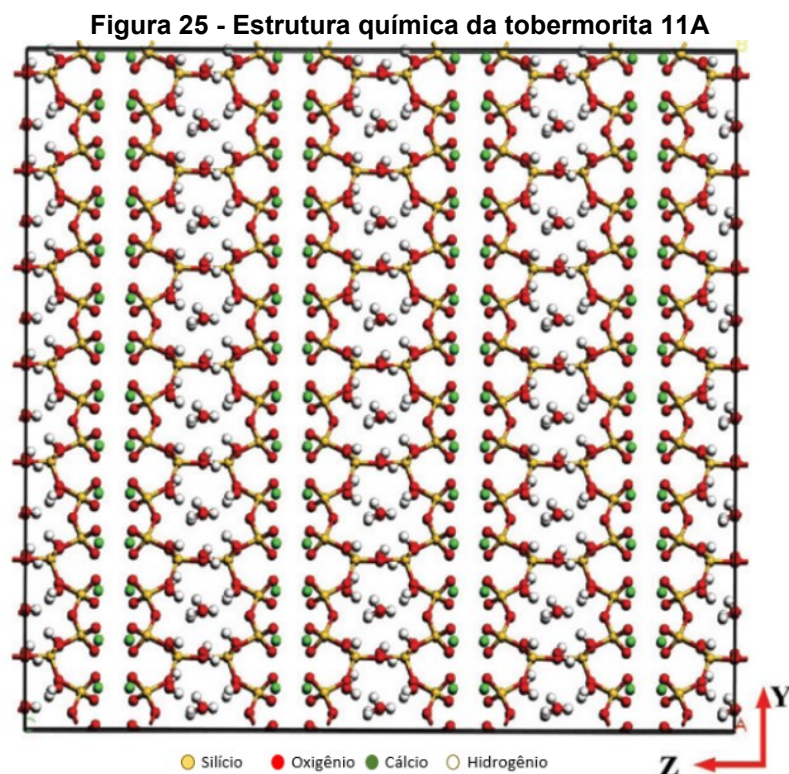
Fonte: Adaptado de Liu et al (2019)

5 - Os íons  $\text{Ca}^{2+}$  presentes na solução irão se ligar aos oligômeros através dos oxigênios por meio de atração eletrostática. Tais íons por possuírem a mesma carga elétrica se repelem e ao mesmo tempo compensam a carga negativa das cadeias de silicato, o que faz com que sejam criadas estruturas em camadas, e neste processo algumas moléculas de água também são englobadas dentro destas camadas. Essas estruturas formadas são conhecidas genericamente por silicato de cálcio hidratado, abreviado por C-S-H. O C-S-H formado pode variar suas relações estequiométricas, uma vez que são afetados diretamente pelo tempo, relação C/S e pela temperatura de autoclavagem como mostrado pelo diagrama de Taylor (HARTMANN et al, 2015).

Desta forma, conforme a temperatura sobe, diferentes estruturas de C-S-H são formadas, este processo é dinâmico e possui a seguinte sequência de formação:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{C-S-H (II)} + \alpha\text{-C}_2\text{S hidratado} \rightarrow \text{C-S-H (I)} \rightarrow \text{tobermorita} \rightarrow \text{xonotlita}$ .

As fases intermediárias são semicristalinas e podem estar presentes ao final do processo, porém em pequenas quantidades, já as duas principais fases formadas e com estruturas bem cristalizadas são a tobermorita 11A e a xonotlita. (GALVÁNKOVÁ et al, 2018).

A tobermorita é uma fase mineralógica do C-S-H cuja fórmula química varia em função da quantidade de moléculas de água que estão presentes nas camadas de C-S-H, essas quantidades de água interferem no espaçamento entre as moléculas, resultando em três classificações que são: tobermorita 14 A, cuja fórmula química é dada por  $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , tobermorita 11A, com fórmula química dada por  $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e tobermorita 9A, com fórmula química dada por  $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})$ . Um esquema da estrutura química da tobermorita 11 A pode ser vista pela figura 25:

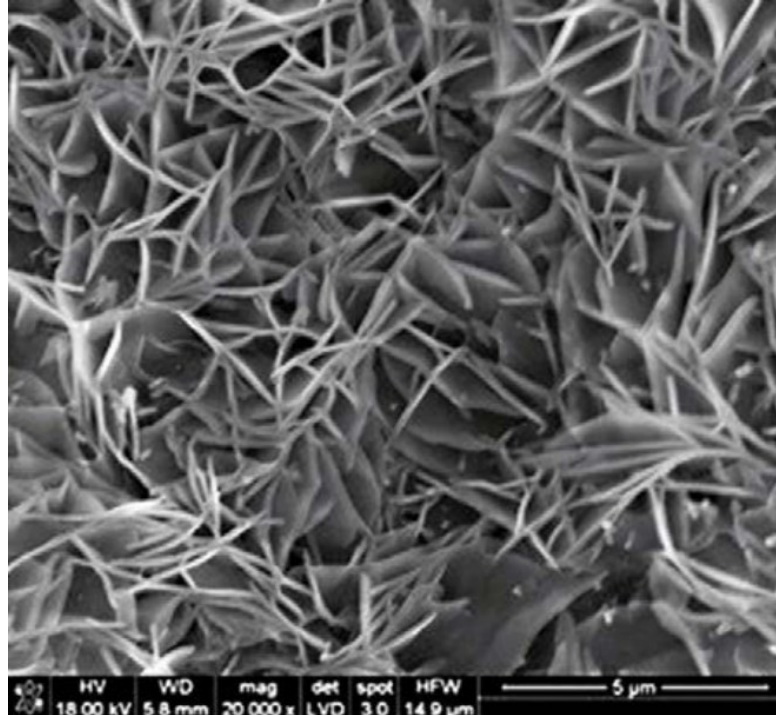


**Fonte: Adaptado de Mitra et al (2019)**

A tobermorita 11A começa a ser formada em torno de  $120^{\circ}\text{C}$  sendo uma fase de baixa cristalinidade nessa temperatura, já em torno de  $180^{\circ}\text{C}$  durante um período aproximado de duas horas já é possível observar um aumento na sua cristalinidade, sendo que após 5 horas de autoclavagem essa fase cristalina se desenvolve bem mais, já acima de 10 horas a tobermorita pode se converter em xonotlita (BARNES &

SCHEETZ, 1991). Geralmente a tobermorita formada após o tempo convencional de autoclavagem apresenta uma estrutura similar a placas lamelares cruzadas entre si, cuja imagem de MEV dessa estrutura pode ser vista na figura 26:

**Figura 26 - Imagem de MEV da estrutura da tobermorita 11A**



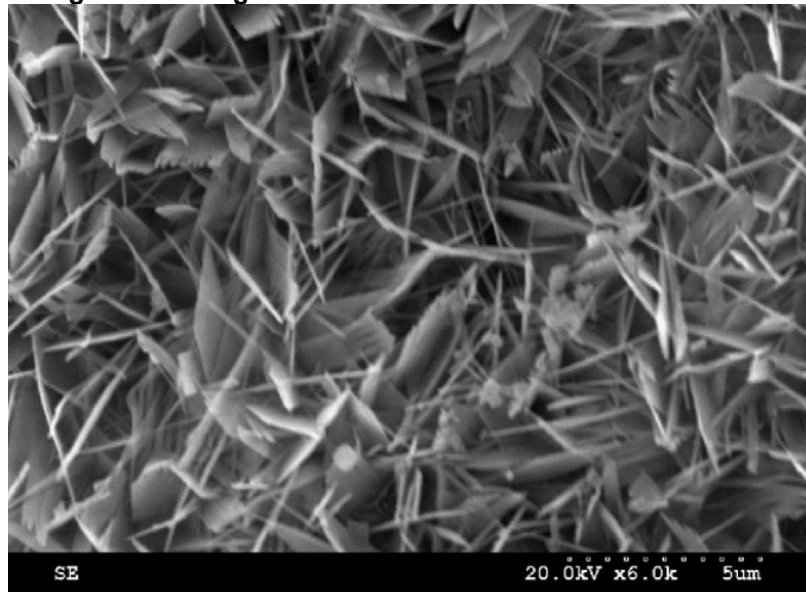
Fonte: Dachowski & Komisarczyk (2016)

No entanto, existem alguns fatores que podem afetar a formação e crescimento dos cristais de tobermorita 11A, dentre os quais temos: tempo e temperatura, citados anteriormente, e principalmente a presença de alguns elementos considerados como impurezas que são sulfatos e aluminatos. A presença de sulfatos e aluminatos podem aumentar a formação de tobermorita e ao mesmo tempo aumentar a estabilidade da estrutura, dificultando sua conversão em xonotlita (ARABI et al, 2015)

Na presença de alumínio alguns átomos de silício podem ser substituídos pelos átomos de alumínio, isso modifica a forma da tobermorita, que neste caso é chamada de Al-tobermorita (alumino tobermorita), e a forma de placas adquire uma estrutura mais como ripas, como mostrado por imagens de MEV na figura 27.



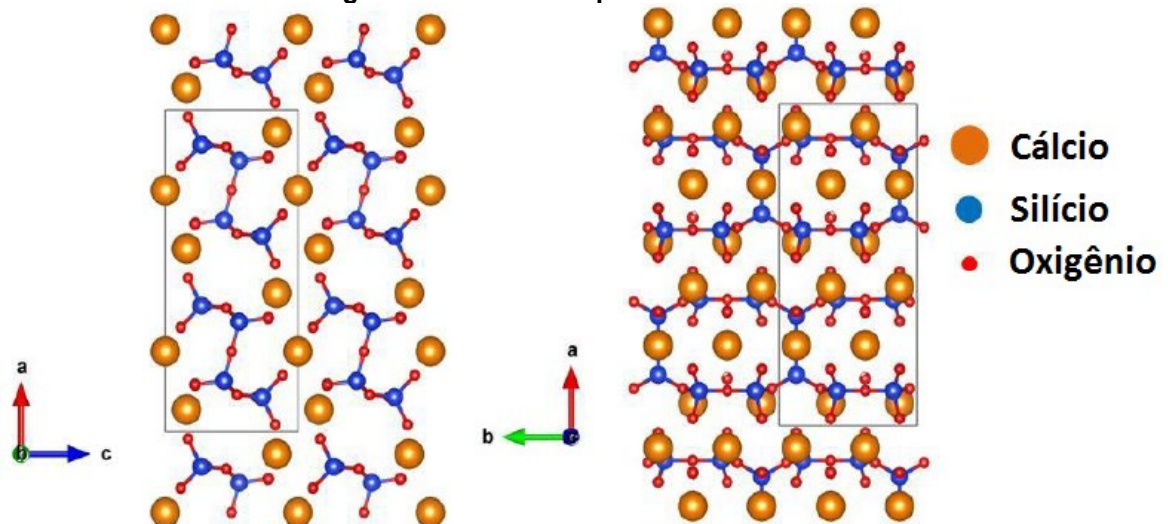
Figura 27 - Imagem de MEV da estrutura da Al-tobermorita



Fonte: Mostafa et al (2009)

A xonotlita é uma fase mineralógica do C-S-H cuja fórmula química é dada por  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ , cuja razão C/S = 1 e sem presença de água entre as cadeias de silicatos. O esquema de sua estrutura química está representada na figura 28:

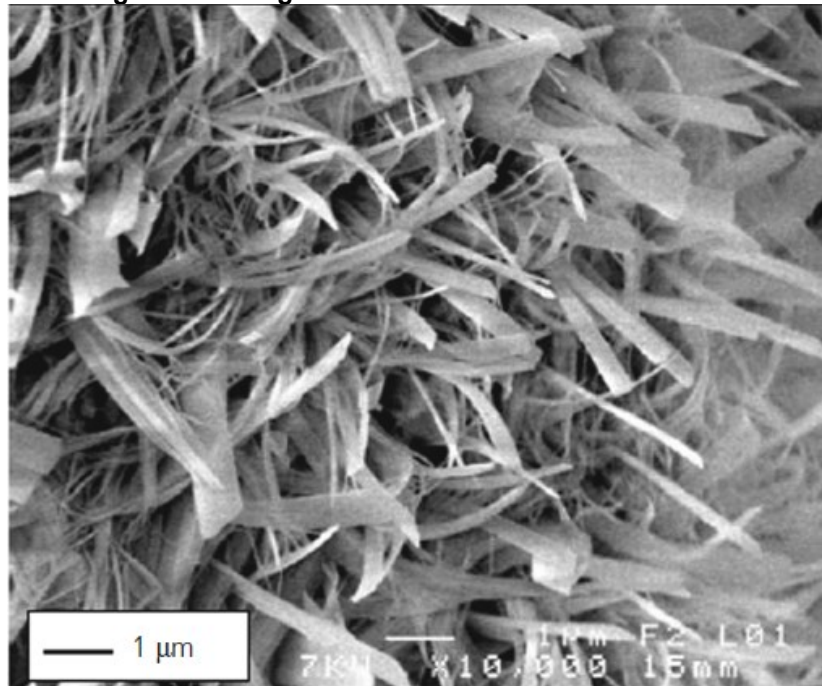
Figura 28 - Estrutura química da xonotlita



Fonte: Adaptado de Garcia (2017)

A formação de xonotlita bem cristalizada inicia-se por volta dos 200°C e sua estrutura química nessas condições se apresenta sob a forma de agulhas finas. Esta estrutura pode ser vista por MEV segundo a figura 29:

**Figura 29 - Imagem de MEV da estrutura da xonotlita**



**Fonte: Arabi et al (2015)**

A estrutura da xonotlita também está sujeita a modificações impostas pela presença de impurezas, como por exemplo, a presença do alumínio pode fazer estes átomos substituírem átomos de silício e a presença de cobalto, níquel ou magnésio pode fazer estes átomos substituírem átomos de cálcio na estrutura da xonotlita (GARCIA, 2017).

Ao fim de todo o processo de autoclavagem, os blocos adquirem a resistência mecânica desejada conforme todos os critérios citados anteriormente atendidos, e logo em seguida a autoclave é desligada com retirada do vapor e resfriada à temperatura ambiente para então ser aberta, ao final os blocos são retirados e paletizados para sua futura comercialização.

#### 2.2.4 Características técnicas

Para a comercialização em território nacional, todos os blocos produzidos devem possuir características técnicas que atendam a alguns critérios definidos por norma específica. Segundo a NBR 14974-1 (ASSOCIAÇÃO..., 2003), as características que os blocos devem possuir são: forma e dimensão, absorção de água e resistência mecânica à compressão.

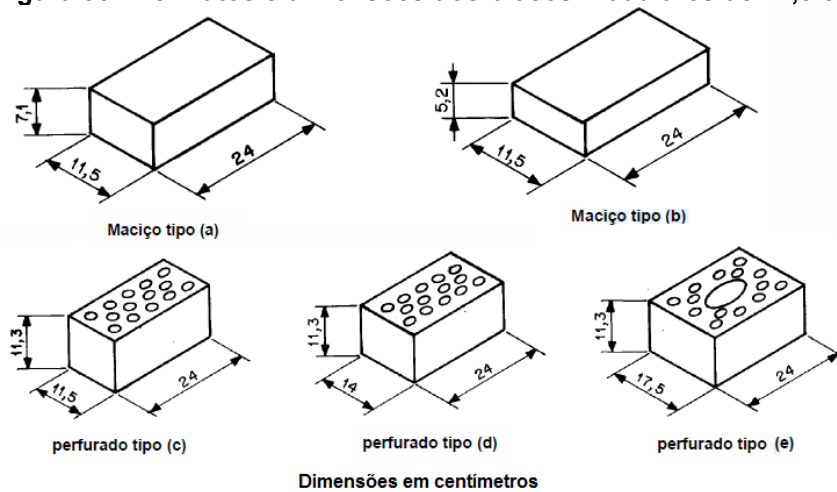
### 2.2.4.1 Forma e dimensões

A definição das dimensões e formatos dos blocos são definidos conforme o tipo, sendo:

- modular de 12,5 cm: bloco maciço ou perfurado que possui 12,5 cm de altura e comprimento, já considerando 1 cm referente à junta de argamassa, e largura variável com tolerância dimensional de  $\pm 2\text{mm}$  em qualquer das dimensões.
- modular de 20 cm: bloco vazado que possui 20 cm de altura e comprimento, já considerando 1 cm referente à junta de argamassa, e largura variável com tolerância dimensional de  $\pm 2\text{mm}$  em qualquer das dimensões

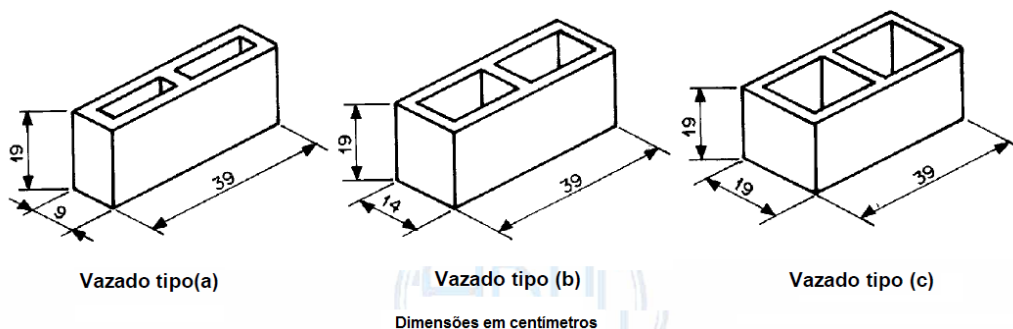
A figura 30 ilustra todas as dimensões e formato dos blocos modulares de 12,5 cm e a figura 31 ilustra os formatos e dimensões dos blocos modulares de 20 cm.

**Figura 30 - Formatos e dimensões dos blocos modulares de 12,5 cm**



Fonte: Adaptado de NBR 14974-1 (ASSOCIAÇÃO..., 2003)

**Figura 31 - Formatos e dimensões dos blocos modulares de 20 cm**



Fonte: Adaptado de NBR 14974-1 (ASSOCIAÇÃO..., 2003)

A fabricação de blocos complementares, como meio-bloco, canaleta, etc. é possível desde que siga as mesmas padronizações.

Em relação a sua aplicação, ambos os tipos de blocos podem ser utilizados para alvenaria de vedação e alvenaria estrutural não armada, já para alvenaria estrutural é recomendado a utilização dos blocos vazados, seguindo as classes de resistências necessárias ao determinado projeto estrutural.

#### 2.2.4.2 Absorção de água

A absorção de água de todos os tipos de blocos deve estar entre 10% e 18%.

#### 2.2.4.3 Resistência mecânica à compressão

As resistências mecânicas à compressão dos blocos podem ser diferentes conforme a variabilidade tanto das matérias-primas como no processo de produção. Sendo assim, a norma classifica os blocos em classes de resistência conforme o valor de sua resistência à compressão. A tabela 3 mostra a classificação dos blocos.

**Tabela 3 - Classes de resistência dos blocos**

<b>Classe</b>	<b>Resistência à compressão (MPa)</b>
Classe A	4,5
Classe B	6,0
Classe C	7,5
Classe D	8,0
Classe E	10,0
Classe F	12,0
Classe G	15,0
Classe H	20,0
Classe I	25,0
Classe J	35,0

**Fonte: Adaptado de (ASSOCIAÇÃO... 14974-1, 2003)**



Outra característica importante e que não é abordada nas duas normas brasileiras referentes ao bsc é a densidade aparente dos blocos, porém em países como Alemanha, a DIN 20000-402 (DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, 2015) estabelece classes de densidade aparente entre 1,2 e 2,2 kg/dm<sup>3</sup>.

### 2.2.5 Produção de bsc com resíduos e rejeitos

Por se utilizar areia natural que é uma matéria prima não renovável a curto prazo e que se encontra em escassez em algumas partes do mundo e devido a geração de diferentes tipos de resíduos industriais que prejudicam o meio ambiente, a necessidade de se pesquisar novas fontes de sílica para produção de bsc torna-se essencial. É nessa temática que diversas pesquisas em diferentes partes do mundo já produziram bsc a partir de diferentes fontes de resíduos e rejeitos e muitos destes resultados podem ser vistos no quadro 2:

**Quadro 2 - Produção de bsc com resíduos e rejeitos**

<b>Autor</b>	<b>Resumo da pesquisa</b>
(ZHANG et al, 2017)	Utilizaram rejeito de minério de ferro e estéreis in natura para produzir bsc com resistência à compressão de aproximadamente 30 MPa
(STEPIEN et al, 2019 (a))	Utilizaram resíduo de vidro moído para produzir bsc, conseguindo blocos com aproximadamente 20 MPa ao substituir toda a areia natural
(ARABI et al, 2013)	Estudaram a influência da substituição em até 60% da cal por escória de alto forno na produção de bsc, conseguindo produzir blocos com até 31 MPa de resistência à compressão
(QING et al, 2009)	Utilizaram uma mistura de resíduos de baixo conteúdo em silício, cinza volante, escória de alto forno e pó de clínquer para produzir bsc, estudando diferentes variáveis e obtendo blocos com variadas resistências à compressão de até 16,1 MPa.
(DU et al, 2012)	Utilizaram resíduo de manganês eletrolítico para produzir bsc, obtendo blocos com até 25 MPa de resistência à compressão
(CONNAN et al, 2007)	Estudaram o efeito da temperatura de autoclavagem na produção de bsc com resíduo de tijolos cerâmicos e adição de cimento Portland, obtendo blocos com resistência à compressão de aproximadamente 80 MPa.
(ARAÚJO, 2002)	Estudou a produção de bsc utilizando resíduo de serragem de granito em substituição à areia. A substituição de até 60% proporcionou blocos com resistência à compressão de até 23,43 MPa, porém utilizando um sistema híbrido de cura por autoclavagem e carbonatação.

**Fonte: Autoria própria (2022)**

Nota-se que as pesquisas utilizaram fontes de sílica de diferentes tipos de resíduos e também rejeitos para produção de bsc com resultados satisfatórios. É também possível perceber a ausência de pesquisas utilizando o rejeito de mineração

de carvão para sua produção, e como esse rejeito é uma fonte de sílica, sua utilização na produção do bsc pode ser possível.

#### 2.2.6 Otimização no processo de produção do bsc

Sabe-se que na indústria, seja ela de qualquer ramo, a otimização nos processos de produção leva a diversos fatores positivos como por exemplo, economia de materiais, agilidade, redução do tempo de produção, entre outros que permitem a melhora da qualidade do produto e sua produtividade. Estes fatores podem ser mais facilmente alcançados quando se utiliza alguma ferramenta geralmente baseada em conhecimentos estatísticos, como por exemplo a técnica de Planejamento de Experimentos (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

O Planejamento de Experimentos é uma técnica que utiliza de diversos conceitos estatísticos para que se possa extrair de um sistema em estudo o máximo de informação útil de forma otimizada, ou seja, fazendo um número mínimo de experimentos, dando ao pesquisador informações essenciais que o permita decidir a melhor forma de se produzir um produto (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

Nesta técnica geralmente se estuda uma variável em função de algumas propriedades do material (fatores) em diferentes valores (níveis), e o objetivo é observar como esta variável se comporta ao se variar os fatores em diferentes níveis. Isto pode ser feito através de diferentes metodologias que são utilizadas conforme o objetivo final de estudo, dentre as quais podemos citar por exemplo: projetos fatoriais, *split-plot*, quadrados latinos e metodologia de superfície de resposta.

A metodologia de superfície de resposta é uma forma de se obter informações otimizadas de uma variável, um valor máximo ou mínimo, através de experimentos que produzem modelos matemáticos cujas equações descrevem superfícies no espaço n-dimensional estudado. Estas equações não só permitem obter o valor otimizado, mas também permite ao pesquisador a simulação necessária para a tomada de decisão que afeta diretamente a produção de um produto (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

Uma outra técnica que utiliza da metodologia de superfície de resposta que é muito utilizada em diferentes áreas da indústria é o planejamento de misturas, ou experimentos de misturas, cujo objetivo é sempre obter informação a cerca de uma variável em estudo observando seu comportamento frente à diferentes valores das

proporções de seus ingredientes. Nestes experimentos, uma determinada propriedade é estudada somente em função de diferentes proporções das matérias-primas que formam o produto, como por exemplo, a resistência à compressão do concreto que é formado por cimento, areia, brita e água, é diretamente afetada quando se utiliza diferentes proporções de cada matéria-prima em sua produção. A superfície de resposta é geralmente utilizada nestes casos, pois permite obter de forma matemática uma função que descreva o comportamento da variável em diferentes proporções das matérias-primas, permitindo a otimização do produto final perante a propriedade de interesse do pesquisador (NETO et al, 2010).

Vimos anteriormente que na produção do bsc, o proporcionamento das matérias-primas é um fator que afeta diretamente a resistência mecânica do bloco. Desta forma, por se tratar de um processo industrial, técnicas estatísticas podem ser aplicadas a fim de se obter uma produção mais otimizada, com redução de custo de produção e melhoria nas propriedades desejadas, logo a técnica de experimentos de misturas pode ser utilizada para tal finalidade.

## **2.3 EXPERIMENTOS DE MISTURAS**

### **2.3.1 Definição**

Em muitas áreas da indústria, experimentos de misturas são utilizados no desenvolvimento e melhoria de produtos. Nestes casos, experimentos são realizados ao se misturar dois ou mais ingredientes em proporções variáveis a fim de se obter uma determinada característica desejável do produto, como por exemplo, na indústria de alimentos: a produção de um suco formado pela mistura de melancia, laranja e abacaxi, seu sabor e cor são diferentes para cada diferente proporcionamento entre os ingredientes; na indústria química: a eficácia e durabilidade de um pesticida é afetado pela mistura de diferentes produtos químicos; na construção civil: a resistência à compressão de uma argamassa, que é diferente para cada proporção entre a mistura de cimento, areia e água; entre outros.

Nestes casos, notamos que a determinada propriedade em estudo do produto está diretamente relacionada somente à proporção de seus ingredientes. Baseado nessas observações que Cornell (2011) define experimentos de misturas como

experimentos cuja resposta medida depende somente das proporções da mistura e não de suas quantidades.

Como consequência desta definição, a soma das proporções em um experimento de mistura não pode exceder o valor de 1, isto leva a seguinte notação matemática:

Seja  $q$  o número de ingredientes, também chamados de componentes da mistura, e seja  $x_i$  representando a  $i$ -ésima proporção da mistura, então:

$$0 \leq x_i \leq 1 \quad (7)$$

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (8)$$

Assim por exemplo, no experimento do suco,  $q = 3$ , pois há três componentes (laranja, melancia e abacaxi) e diferentes proporções podem ser testadas como uma mistura de 60% de suco de melancia ( $x_1 = 0,6$ ), 25% de suco de laranja ( $x_2 = 0,25$ ) e os 15% restantes de suco de abacaxi ( $x_3 = 0,15$ ); é importante salientar que os valores em porcentagens também podem ser utilizados para representar as proporções, cuja soma sempre será igual a 100%.

O objetivo de um experimento de mistura é obter uma superfície de resposta, ou seja, uma função matemática que correlacione a variável em estudo em função das proporções dos componentes, para isso é necessário que se realize vários experimentos, com diferentes proporções cuja propriedade em estudo é medida para cada experimento.

Porém testar todas as possíveis combinações de proporções torna-se inviável tanto do ponto de vista de pesquisa como econômico, desta forma é necessário que se escolha alguns pontos dentre todos os possíveis de forma a diminuir o número de experimentos, mas que seja possível fornecer dados suficientes para a obtenção do modelo da superfície de resposta, esses pontos escolhidos são classificados e estudados dentro do chamado espaço simplex (CORNELL, 2011)

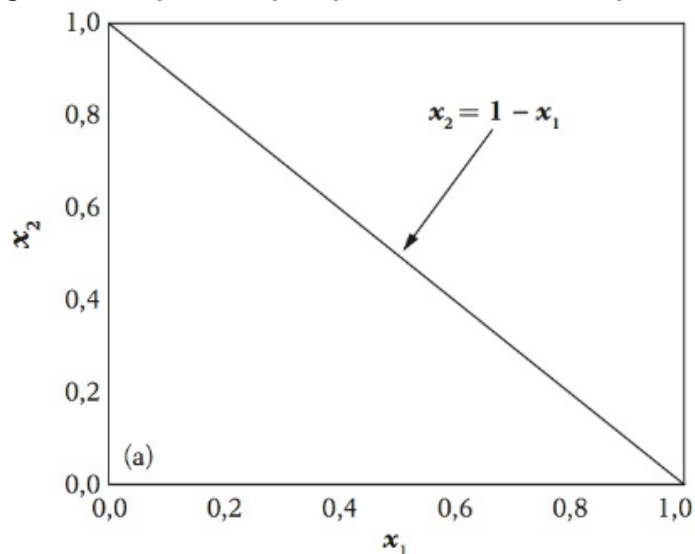
### 2.3.2 O Espaço Simplex

O espaço simplex é o conjunto de todos os possíveis pontos, ou proporções, que se pode ter em um experimento de mistura, e são denotados como um vetor de

coordenadas cartesianas na forma  $(x_1, x_2, \dots, x_q)$  onde a soma dos  $x_i$ 's é igual a 1. Dependendo do número de componentes  $q$  do experimento, o espaço simplex pode ser representado de forma algébrica e geométrica através do sistema de coordenadas simplex da seguinte forma:

- Se  $q = 2$ , têm-se da equação 8 que:  $x_1 + x_2 = 1 \rightarrow x_2 = 1 - x_1$ , cuja equação da reta representa o espaço simplex, e pode ser visualizada na figura 32:

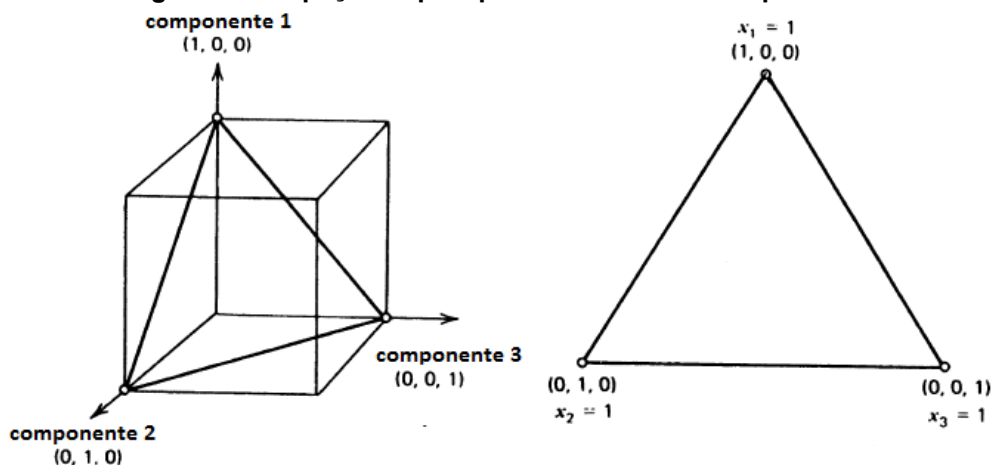
**Figura 32 - Espaço simplex para mistura de 2 componentes**



Fonte: Neto et al (2010)

- Se  $q = 3$ , têm-se da equação 8 que:  $x_1 + x_2 + x_3 = 1 \rightarrow x_1 = 1 - x_2 - x_3$ , cuja equação do plano que descreve um triângulo equilátero representa o espaço simplex e pode ser visualizado na figura 33:

**Figura 33 - Espaço simplex para mistura de 3 componentes**

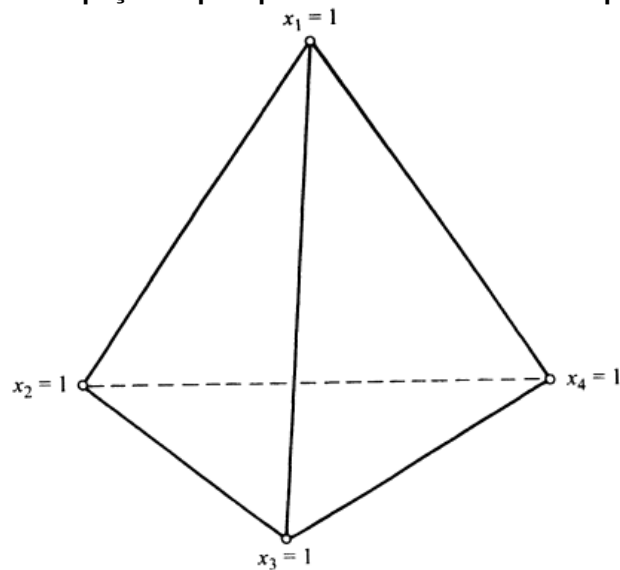


Fonte: Adaptado de Cornell (2011)

Neste sistema de coordenadas, os vértices representam uma mistura com os componentes puros, as retas que formam o triângulo representam uma mistura binária e os pontos dentro do triângulo representam misturas ternárias.

- Se  $q = 4$ , têm-se da equação 8 que:  $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1 \rightarrow x_1 = 1 - x_2 - x_3 - x_4$ , cuja equação descreve um tetraedro que representa o espaço simplex e pode ser visualizado na figura 34:

**Figura 34 - Espaço simplex para uma mistura de 4 componentes**



**Fonte: Cornell (2011)**

Para misturas com mais de 4 componentes a visualização geométrica não é mais possível, porém toda o processo algébrico é igual, portanto não há um limite de quantos componentes se pode ter em um experimento de mistura. Ao se escolher os pontos, realizar os experimentos e obter um valor para a propriedade desejada, é possível obter a superfície de resposta (CORNELL, 2011).

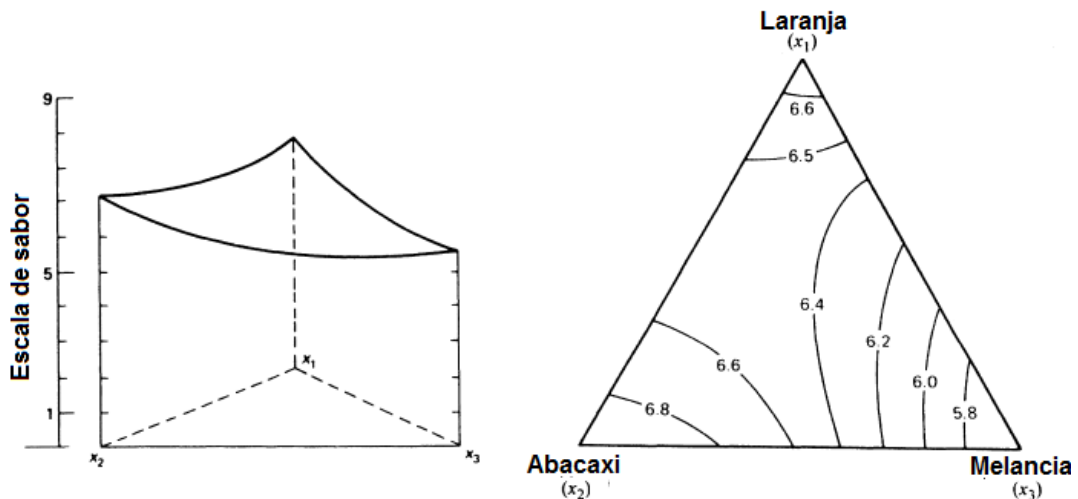
### 2.3.2.1 Superfície de resposta

A superfície de resposta é uma denominação dada a função matemática que representa a variação da resposta de uma propriedade estudada em função das proporções utilizadas. Para sua obtenção, é assumido que existe uma relação entre a propriedade e suas proporções que na teoria descreve exatamente a superfície dada por:

$$\eta = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_q) \quad (9)$$

O valor  $\eta$  representa o valor numérico da característica estudada em função de  $x_1, x_2, \dots, x_q$ . Esta função é assumida ser contínua em todo o espaço simplex estudado e em geral são utilizadas funções polinomiais, pois estas podem ser expandidas em séries de Taylor, representando bem fenômenos que podem ser descritos por estas funções. Geralmente se utiliza polinômios de baixo grau, sendo que polinômios de segundo grau conseguem descrever bem diversos fenômenos em experimentos de misturas. A figura 35 ilustra um exemplo da superfície de resposta para o exemplo da indústria alimentícia citada anteriormente:

**Figura 35 - Exemplo de superfície de resposta**



Fonte: Adaptado de Cornell (2011)

Segundo Cornell (2011), experimentos de mistura com superfície de resposta são úteis para permitir ao pesquisador identificar quais variáveis são mais importantes em relação à propriedade estudada, capacidade de previsão de resposta para qualquer combinação de proporção e identificar quais proporções resultam em um valor desejado da propriedade estudada.

Em experimentos de misturas, os modelos matemáticos mais estudados são conhecidos como polinômios canônicos de Scheffé, uma vez que foi Henry Scheffé que primeiro estudou essa metodologia em 1958, estes polinômios podem ser utilizados em diversos graus, porém os mais estudados são:

- Modelos de primeira ordem, conhecido como modelo linear e dado pela equação 10:

$$Y = \eta(x) = \sum_i \beta_i x_i \quad (10)$$

Onde  $x = (x_1, x_2, \dots, x_q)$  e  $\sum_{i=1}^q x_i = 1$

Este modelo leva em conta apenas os efeitos das variáveis de forma isolada.

- Modelos de segundo ordem, conhecidos como modelos quadráticos e dados por:

$$Y = \eta(x) = \sum_i \beta_i x_i + \sum_{i<j} \beta_{ij} x_i x_j \quad (11)$$

Onde  $x = (x_1, x_2, \dots, x_q)$  e  $\sum_{i=1}^q x_i = 1$ .

Se utilizado a definição que  $\sum_{i=1}^q x_i = 1$ , é possível reescrever a equação 11 como:

$$Y = \eta(x) = \sum_i \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i<j} \beta_{ij} x_i x_j \quad (12)$$

Esta equação leva em conta os efeitos das variáveis de forma isolada bem como os efeitos de interação entre elas.

- Modelos de terceira ordem, ou modelo cúbico, estes modelos se apresentam sob duas formas, chamados de modelo cúbico, dado pela equação 13 e cúbico especial dado pela equação 14:

$$Y = \eta(x) = \sum_i \beta_i x_i + \sum_{i<j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j<k} \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (13)$$

$$Y = \eta(x) = \sum_i \beta_i x_i + \sum_{i<j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j<k} \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \sum_{i<j} \beta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) \quad (14)$$

Estes modelos levam em conta os efeitos das variáveis isoladas e de suas interações (SINHA et al, 2014).

Cada experimento de mistura pode ter sua representação matemática através da superfície de resposta, desta forma, dependendo da propriedade que o pesquisador estuda, esta pode ser representada por uma função linear, quadrática ou cúbica. Na construção do modelo, cada uma dessas funções necessitam de um número mínimo de experimentos que precisam ser executados, portanto é necessário fazer escolhas de alguns pontos que possam fornecer dados suficientes para obter a superfície de resposta e que represente todo o espaço estudado, logo não há necessidade de se utilizar todos os possíveis pontos da região simplex. Para tal



finalidade, existem dois principais tipos de escolha de quantos e quais pontos utilizar que são conhecidos como rede simplex (*simplex-lattice*) e centroide simplex (*simplex centroid*) (CORNELL, 2011).

### 2.3.2.2 Rede simplex

A rede simplex é uma forma de escolher os pontos para o experimento de modo que estes estejam distribuídos uniformemente sob a região simplex. A quantidade e quais pontos deverão ser escolhidos está diretamente ligada ao grau da função polinomial que se deseja obter. Sendo assim temos a representação da rede simplex dado por  $\{q, m\}$ , onde  $q$  representa a quantidade de componentes e  $m$  representa o grau do polinômio que se deseja obter a função cujos pontos experimentais  $x_i$  são distribuídos conforme a equação 15:

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1 \quad (15)$$

O número de pontos  $N$  que devem ser utilizados para cada grau do polinômio escolhido é denotado por  $\binom{q+m-1}{m}$  e definido pela equação 16:

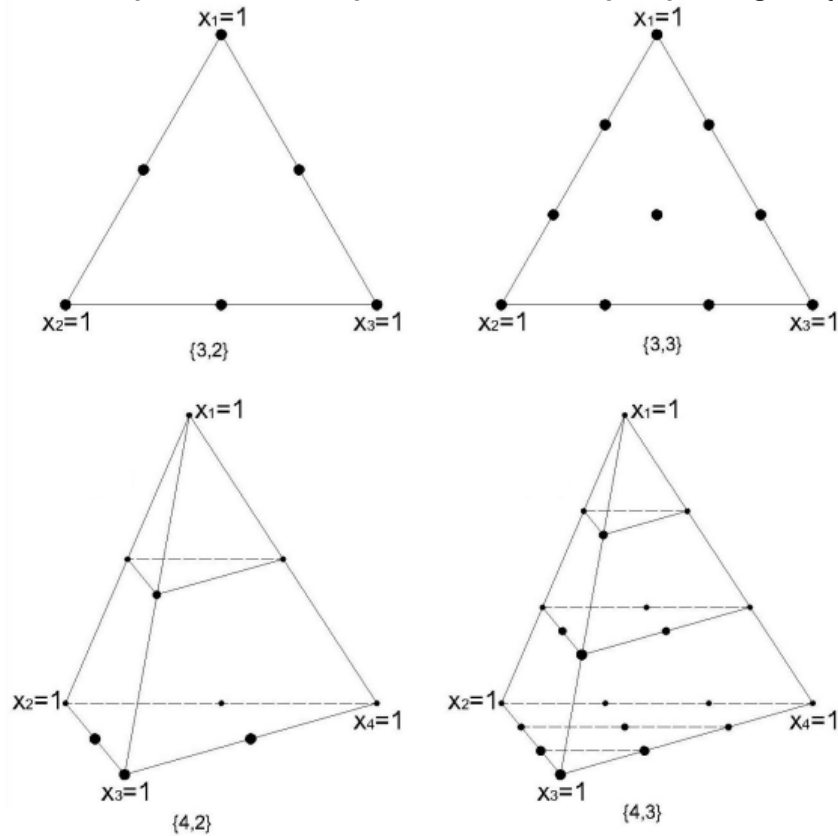
$$N = \binom{q+m-1}{m} = \frac{(q+m-1)!}{m!(q-1)!} \quad (16)$$

Assim, por exemplo, em um experimento com três componentes ( $q = 3$ ) o pesquisador acredita que a resposta estudada possa ser descrita por uma superfície de resposta cuja função polinomial seja de segunda ordem ( $m = 2$ ), logo, é preciso realizar o experimento com  $N = \frac{(3+2-1)!}{2!(3-1)!} = 6$  pontos. A proporção de cada componente é dada por  $x_i = 0, \frac{1}{2}$  e 1, o que nos leva aos pontos  $x_1 = (1,0,0)$ ;  $x_2 = (0,1,0)$ ;  $x_3 = (0,0,1)$ ;  $x_4 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ;  $x_5 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  e  $x_6 = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

Como têm-se três componentes, a região simplex é um triângulo equilátero, sendo que os três primeiros pontos formam os vértices do triângulo e os três últimos pontos representam os pontos médios de cada lado do triângulo. A figura 36 ilustra

graficamente os pontos escolhidos dentro do triângulo para um experimento em rede simplex  $\{3,2\}$ ,  $\{3,3\}$ ,  $\{4,2\}$  e  $\{4,3\}$ .

**Figura 36 - Representação dos pontos em rede simplex para alguns  $\{q,m\}$**



Fonte: Adaptado de Cornell (2011)

### 2.3.2.3 Centroide simplex

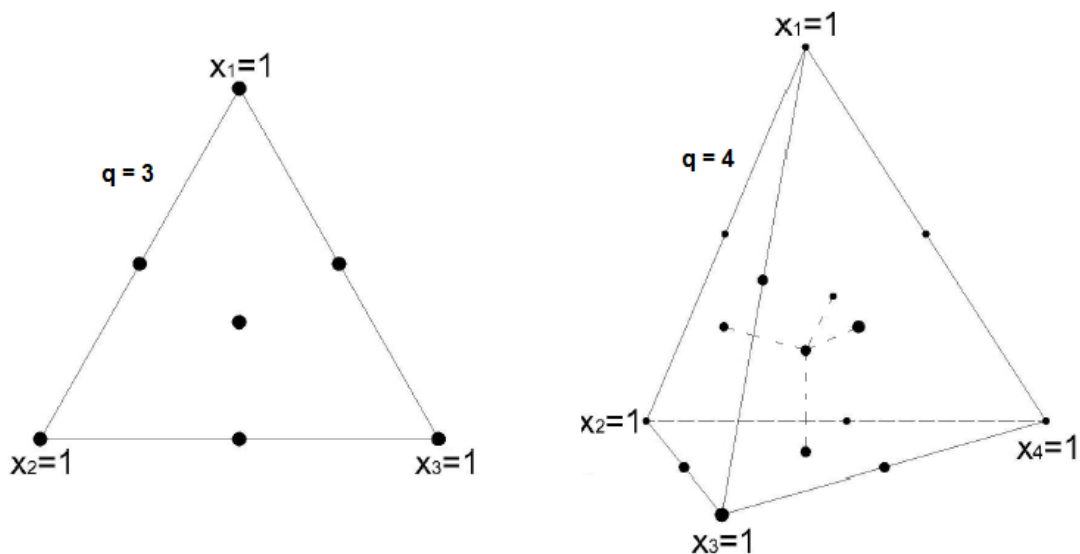
Muitas das vezes o pesquisador não tem idéia de que tipo de função descreveria melhor a superfície de resposta de seu experimento, porém ainda assim é necessário ensaiar alguns pontos para obter determinado modelo, logo a escolha por rede simplex não é mais ideal. Baseado nessa informação que Sheffé desenvolveu outra metodologia de escolha de pontos que é conhecida por centroide-simplex. Neste método, os pontos são escolhidos de modo que todos apresentem as mesmas proporções e em seguida um polinômio é ajustado conforme estes pontos ensaiados.

No centroide simplex, a quantidade de pontos  $N$  a ser ensaiado é dado em função da quantidade de componentes, conforme a equação 17:

$$N = 2^q - 1 \quad (17)$$

A escolha dos pontos ensaiados são: os  $q$  componentes puros, as  $\binom{q}{2}$  permutações de  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, \dots, 0)$ , as  $\binom{q}{3}$  permutações de  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, 0, \dots, 0)$ , até o ponto  $(\frac{1}{q}, \frac{1}{q}, \frac{1}{q}, \dots, \frac{1}{q})$  que representa o centroide geral da região simplex. Em outras palavras, os pontos escolhidos são os centroides de cada sub região do simplex, por exemplo, se  $q = 3$ , têm-se que a região simplex é formada por um triângulo equilátero, logo a quantidade de pontos é dada por  $N = 2^3 - 1 = 7$ , e a escolha dos pontos a ser ensaiados são: o centroide de cada lado que forma o triângulo, ou seja, o ponto médio de cada reta e o ponto de coordenadas  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$  que é o ponto equivalente ao centroide do triângulo. A figura 37 ilustra graficamente os pontos a ser ensaiados para um planejamento centroide simplex para três e quatro componentes.

**Figura 37 - Representação dos pontos em centroide simplex**



Fonte: Adaptado de Cornell (2011)

O uso do centroide simplex é muito vantajoso para uma pesquisa inicial, uma vez que o pesquisador pode obter informações necessárias a uma tomada de decisão, e até muitas vezes podendo já ser um método satisfatório em sua pesquisa (CORNELL, 2011).

Muitas vezes o pesquisador se depara com um problema de mistura cujas componentes não podem ser ensaiadas com seus valores puros, como o caso da

argamassa por exemplo: se as componentes são areia, cimento e água, seria impossível realizar um experimento de mistura utilizando rede simplex ou centroide simplex, uma vez que para essas duas metodologias teríamos que produzir uma argamassa com os componentes puros, o que seria impossível. Misturas que apresentam esses problemas são chamadas de misturas com restrições em seus componentes, e para contorná-los fazemos uso de uma técnica conhecida por pseudocomponentes (CORNELL, 2011).

### 2.3.3 Pseudocomponentes

Os pseudocomponentes são uma forma de contornar o problema da restrição nos valores dos componentes imposta por limites que podem ser superiores, inferiores ou ambos, de forma que é gerado uma sub-região dentro da região simplex original, permitindo que se realize os estudos de superfície de resposta.

Reescrevendo a equação 7, temos a seguinte notação para a restrição dos componentes:

$$0 \leq L_i \leq x_i \leq U_i \leq 1 \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (18)$$

Onde:

- $L_i$ : Limite inferior do valor da restrição do componente  $i$
- $U_i$ : Limite superior do valor da restrição do componente  $i$

Caso a restrição do componente seja definida por um valor mínimo (inferior) introduz-se o conceito de L-pseudocomponente e caso a restrição do componente seja por um valor máximo permitido (superior), introduz-se o U-pseudocomponente, e caso a restrição seja tanto inferior quanto superior estuda-se a combinação dos dois conceitos.

#### 2.3.3.1 L-pseudocomponentes

Quando a restrição aos valores das proporções dos componentes se restringe a um valor inferior, denotado por  $0 \leq L_i \leq x_i$ , o uso do L-pseudocomponente produz uma codificação nos dados de forma com que o intervalo de variação dos componentes volte a estar dentro do intervalo entre zero e um, isto produz uma sub região do simplex, chamada de L-simplex, que está inserida dentro da região simplex

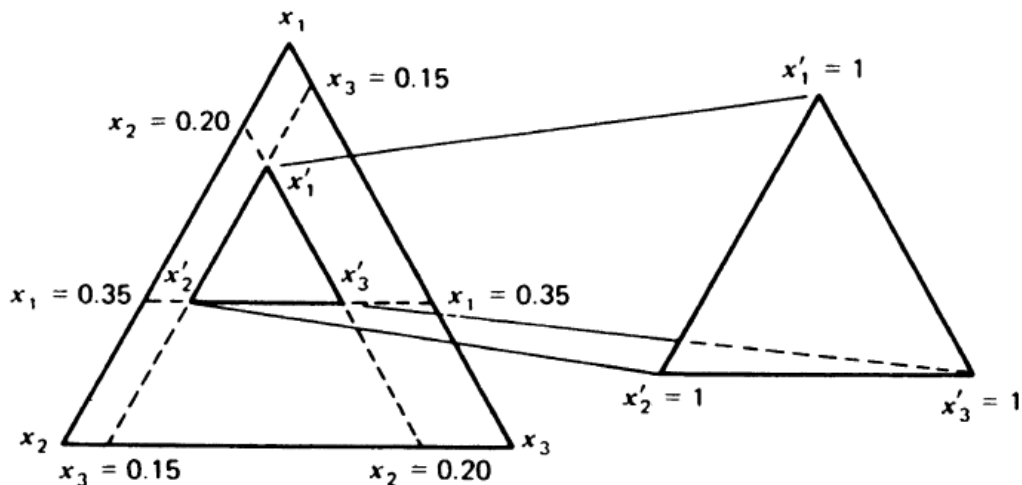
original. Esta transformação da proporção do simplex original para o L-pseudocomponente é realizada através da equação 19:

$$X_i' = \frac{x_i - L_i}{1 - L} \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (19)$$

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

Assim, por exemplo, seja uma mistura de 3 componentes com as seguintes restrições:  $x_1 \geq 0,35$ ;  $x_2 \geq 0,20$  e  $x_3 \geq 0,15$ ; a região simplex original que é um triângulo equilátero é transformada pela equação 19 e uma nova região simplex é formada dentro do triângulo original. A figura 38 ilustra o exemplo da transformação por L-pseudocomponente:

Figura 38 - Sub região gerada do simplex original por L-pseudocomponente



Fonte: Cornell (2011)

O uso do L-pseudocomponente se restringe a facilitar o processo de obtenção da superfície de resposta para a região simplex original, porém utilizando os dados gerados pela transformação. Sendo assim, ao se inferir um estudo para os dados originais é necessário fazer a transformação inversa dos dados, e isto é realizado através da equação 20:

$$X_i = L_i + (1 - L)x_i' \quad (20)$$

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

O uso de L-pseudocomponentes facilita a obtenção do planejamento do experimento bem como na obtenção da superfície de resposta (CORNELL, 2011).

### 2.3.3.2 U-pseudocomponentes

Quando dois ou mais componentes da mistura possuem restrições por valores superiores em suas proporções, denotado por  $x_i \leq U_i$ , então uma transformação nos dados é realizada de forma a obter uma sub região do simplex original chamada de U-simplex. A transformação dos dados originais para os U-pseudocomponentes é dada por:

$$u_i = \frac{U_i - x_i}{U - 1} \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (21)$$

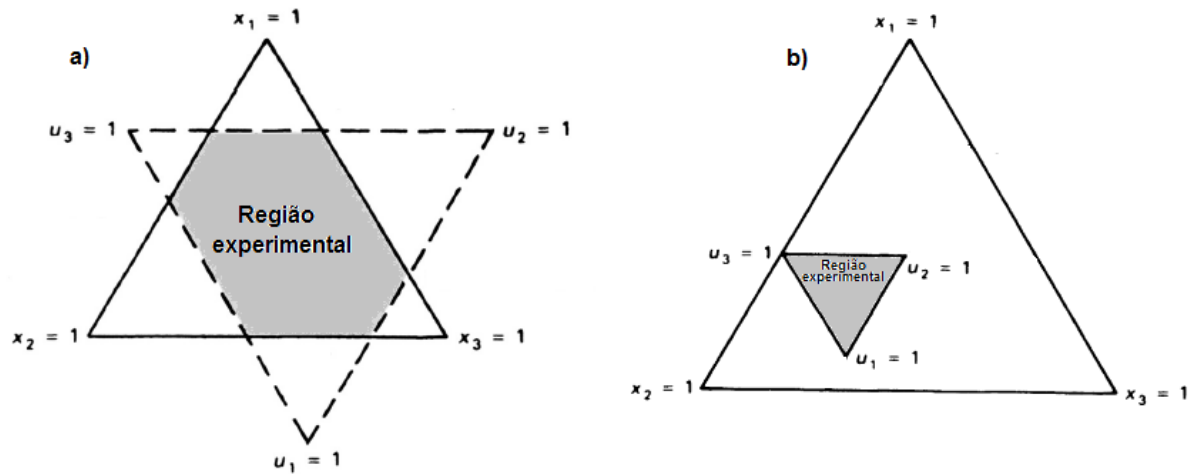
Onde  $U = \sum_{i=1}^q U_i > 1$

A forma da sub região gerada pode assumir dois tipos diferentes, dependendo da seguinte equação 22:

$$\sum_{i=1}^q U_i - U_{\min} \leq 1 \quad (22)$$

Onde  $U_{\min}$  é o menor dos valores das restrições dos componentes. Neste caso, se a inequação é satisfeita, a sub região será composta pela intersecção da região simplex original e uma região simplex invertida formada pelos U-pseudocomponentes, neste caso essa sub região não é considerada um simplex. Caso a inequação seja satisfeita, a sub região se assemelha a um simplex invertido que estará contido inteiramente dentro da região simplex original, neste caso a sub região é considerada um simplex, sendo chamada de região U-simplex. A figura 39 ilustra os dois casos de região simplex:

**Figura 39 - Regiões experimentais definidas por: intersecção dos U-pseudocomponentes (a) e U-simplex (b)**



Fonte: Adaptado de Cornell (2011)

Após os ensaios e obtenção da superfície de resposta, os U-pseudocomponentes são transformados para as variáveis originais através da equação 23:

$$X_i = U_i - R_u U_i \quad (23)$$

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

A interpretação dos coeficientes após a transformação inversa dos dados deve ser feita de forma criteriosa quando a região é o U-simplex, uma vez que sua orientação é invertida em relação ao simplex original (CORNELL, 2011).

### 2.3.3.3 Restrições superiores e inferiores simultâneas

Em muitos experimentos é comum ter um ou mais dos componentes com imposição de limites inferiores e superiores ao mesmo tempo, porém um componente com restrição simultânea inferior e superior implica na restrição de todos os outros componentes, de modo a satisfazer a equação 8. Desta forma algumas proporções podem ser inconsistentes fazendo com que as misturas sugeridas são inatingíveis.

Para contornar esse problema é necessário calcular o valor do intervalo de cada componente através da equação 24:

$$R_i = U_i - L_i \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (24)$$

Os valores obtidos na equação 24 são comparados com os valores dados pelas equações 25 e 26:

$$R_L = 1 - \sum_{i=1}^q L_i \quad (25)$$

$$R_U = \sum_{i=1}^q U_i - 1 \quad (26)$$

Caso  $R_i > R_L$  para qualquer  $i$ , então o limite superior  $U_i$  não pode ser utilizado por ser inconsistente, neste caso um novo valor deve ser utilizado e dado pela equação 27:

$$U_i^* = L_i + R_L \quad (27)$$

Caso  $R_i > R_U$  para qualquer  $i$ , então o limite inferior não pode ser utilizado por ser inconsistente, neste caso um novo valor deve ser utilizado e dado pela equação 28:

$$L_i^* = U_i + R_U \quad (28)$$

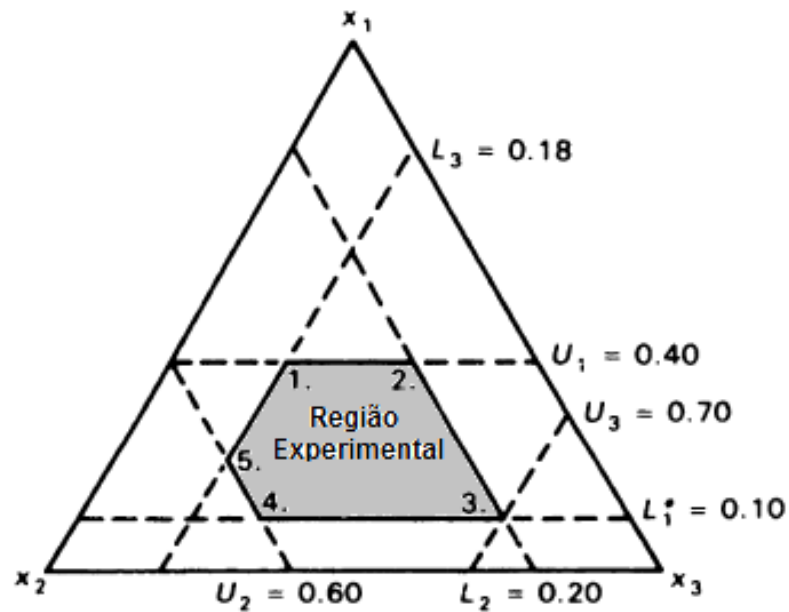
Estas equações são utilizadas para contornar o problema da inconsistência nos valores das restrições, já para obter a sub região de estudo impostas pelas restrições utiliza-se L-pseudocomponentes ou U-pseudocomponentes. A escolha de qual método utilizar está baseada da seguinte forma:

- Caso  $R_L < R_U$ , então a região L-simplex está inserida dentro da região U-simplex e neste caso utiliza-se L-pseudocomponente.
- Caso  $R_L > R_U$ , então a região U-simplex é menor e está inserida dentro da região L-simplex, logo utiliza-se U-pseudocomponentes.
- Caso  $R_L = R_U$ , então a sub região não é considerada um simplex, nestes casos, geralmente opta-se por utilizar pontos pertencentes aos vértices, meio das arestas e centróide da sub região gerada.

As formas das sub regiões em experimentos com restrições simultâneas podem ter diferentes formatos bem diferentes do simplex original, com formas de hiperpoliedros convexos. A figura 40 ilustra um exemplo de uma sub região formada por três componentes cujas restrições simultâneas são:  $0,10 \leq x_1 \leq 0,40$ ;  $0,2 \leq x_2 \leq 0,6$  e  $0,18 \leq x_3 \leq 0,7$ , que geram um hiperpoliedro convexo (CORNELL, 2010).



**Figura 40 - Região experimental para componentes com restrições simultâneas**



Fonte: Adaptado de Cornell (2011)

Dependendo das quantidades de componentes e dos valores das restrições, a região a ser estudada pode assumir formatos bem diferentes e a escolha dos pontos também pode ser difícil. No entanto existem formas de fazer a escolha dos pontos, independente da região experimental gerada, utilizando algoritmos de otimização que facilitam a obtenção da superfície de resposta levando-se em conta algum critério específico, isto faz com que se possa escolher os melhores pontos dentre todos os possíveis, levando a uma otimização de todo o processo experimental.

#### 2.3.4 Algoritmos de otimização

Nem sempre a escolha dos pontos dos vértices, arestas e centroides são as melhores para obtenção de uma superfície de resposta. Muitas das vezes é possível associar a escolha dos pontos experimentais àqueles que possam atender a um determinado critério que o pesquisador deseja com conseqüente otimização da superfície de resposta. Os critérios de otimização para escolha de pontos experimentais mais utilizados são: D-ótimo e I-ótimo.

Segundo Cornell (2011), para entender como estes critérios funcionam, é preciso lembrar que as funções que descrevem a superfície de resposta para experimentos de mistura são calculadas utilizando geralmente o método dos mínimos quadrados, cujos cálculos permitem obter os valores numéricos dos coeficientes que

acompanham as variáveis, também chamados de estimadores. De forma geral, o cálculo destes coeficientes, denotados por  $\beta_i$ 's são feitos conforme a equação 29:

$$\beta_i = b = (X'X)^{-1}X'Y \quad (29)$$

Onde

- b é a matriz dos coeficientes calculados  $\beta_i$ 's;
- X = é a matriz dos valores das proporções dos componentes;
- X' = matriz transposta da matriz X;
- Y = matriz com os valores observados dos experimentos.

Segundo Goos & Jones (2011), a variância associada aos estimadores obtidos é denotada pela matriz de variância-covariância e calculada através da equação 30:

$$\text{cov}(b) = \sigma^2(X'X)^{-1} \quad (30)$$

A função que descreve a superfície de resposta (função de regressão) em termos dos coeficientes calculados pode ser escrita de forma matricial através da equação 31:

$$Y = X\beta + \varepsilon \quad (31)$$

Por esta função, é possível prever uma determinada resposta, denominada de  $\hat{Y}$  para algum vetor de proporção  $x_i$ , neste caso existe uma variância, chamada de variância de previsão associada para cada  $x_i$  dada pela equação 32:

$$\text{Var}(\hat{Y} | x) = \sigma_\varepsilon^2 f'(x)(X'X)^{-1}f(x) \quad (32)$$

Onde:

- $f(x)$  = vetor de coordenadas da componente  $x_i$
- $f'(x)$  = a transposta da matriz  $f(x)$
- $\sigma_\varepsilon^2$  = variância associada ao erro de previsão

A equação 32 pode ser reescrita em termos da variância relativa de previsão segundo a equação 33:

$$\frac{\text{Var}(\hat{Y} | x)}{\sigma_{\varepsilon}^2} = f'(x)(X'X)^{-1}f(x) \quad (33)$$

Nota-se através das equações acima que os valores dos estimadores que descrevem a superfície de resposta, bem como a variância associada a eles e à função de regressão estão em função dos valores utilizados nas proporções dos componentes. Desta forma, é possível utilizar alguns critérios de otimização como D-ótimo e I-ótimo para que se possa obter os coeficientes de forma a atender algum requisito estatístico, resultando em valores otimizados para descrever a superfície de resposta (GOOS & JONES, 2011).

O critério D-ótimo utiliza a informação dada pela equação 30, na qual a variância associada aos estimadores obtidos está em função de calcular o determinante da matriz  $(X'X)^{-1}$ , ou seja, visa escolher entre todos os pontos possíveis do espaço simplex aqueles cujo determinante da matriz são minimizados, ou o equivalente a maximizar o determinante da matrix de informação dada pela equação 34:

$$\sigma^{-2}(X'X) = \sigma^{-2} \sum_{i=1}^n n_i f(x_i) f'(x_i) \quad (34)$$

Onde:

-  $n_i$  é o número de replicatas do  $i$ -ésimo ponto do experimento.

Este critério permite obter os estimadores que resultam em uma menor variância possível dentre todas com conseqüente redução no erro de previsão.

O critério I-ótimo utiliza as informações dada pela equação 33 na qual a variância relativa de previsão de cada  $\hat{Y}$  está em função da matriz dos coeficientes de cada proporção  $x_i$ , então dependendo do número de proporções estudadas é possível obter uma média das variâncias associadas que pode ser calculada através da equação 35:

$$\text{Variância média} = \frac{\int_x f'(x)(X'X)^{-1}f(x)dx}{\int_x dx} \quad (35)$$

Logo este critério visa escolher os pontos dentro da região simplex que minimizam o valor da variância média de previsão, resultando em superfícies de resposta otimizadas para toda a região experimental estudada (GOOS & JONES, 2011).

### 2.3.5 Avaliando a superfície de resposta

Após realizar os experimentos para todos os pontos da região simplex, é necessário obter a superfície de resposta. Como existem diferentes modelos que podem ser obtidos, é necessário que se realize uma avaliação utilizando critérios estatísticos a fim de obter aquele que melhor descreva a variável estudada. Os principais critérios utilizados para avaliar a função que descreve a superfície de resposta são: coeficiente de correlação ( $r$ ) e coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_A$ ), análise de variância (ANOVA), teste de falta de ajuste (*Lack-of-fit test*), análise de resíduos além de diagnósticos do modelo obtido.

#### 2.3.5.1 Coeficiente de correlação e coeficiente de determinação

O coeficiente de correlação também conhecido como correlação linear de Pearson, denotado pela letra  $r$  é uma medida estatística da relação existente entre duas variáveis  $X$  e  $Y$  e calculado conforme a equação 36:

$$r = \text{corr}(X, Y) = \frac{\sum(y_i - \bar{y})(x_i - \bar{x})}{\sqrt{\sum(y_i - \bar{y})^2 \sum(x_i - \bar{x})^2}} \quad -1 \leq r \leq 1 \quad (36)$$

A magnitude da correlação mede a força com que a variável  $X$  está correlacionada com  $Y$ , para valores próximo de  $-1$  a correlação é considerada muito forte e indica que as variáveis são inversamente proporcionais, para valores próximo de  $1$  a correlação é considerada muito forte e são diretamente proporcionais, já para valores próximo a zero a correlação é fraca ou nenhuma.

O valor de  $r$  pode ser utilizado para comparar as variáveis do modelo de superfície de resposta a fim de obter informação adicional a respeito da correlação entre elas (CHATTERJEE & HADI, 2012).

Já se tratando do modelo obtido, é possível observar outro critério que mede a variabilidade total da variável resposta em relação aos seus preditores, ou seja, a qualidade de ajuste do modelo aos dados reais. Este critério é conhecido como coeficiente de determinação, denotado por  $R^2$ , e obtido pela equação 37:

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (37)$$

Onde:

-  $SST = \sum (y_i - \bar{y})^2$

-  $SSE = \sum (y_i - \hat{y})^2$

-  $SSR = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2$

-  $y_i$  =  $i$ -ésima resposta do experimento

-  $\bar{y}$  = média dos  $y_i$

-  $\hat{y}$  = função que descreve a superfície de resposta

-  $\hat{y}_i$  = valor predito por  $\hat{y}$  para a  $i$ -ésima observação

Os valores de  $R^2$  se encontram no intervalo  $0 \leq R^2 \leq 1$  e para valores próximos de 1, dizemos que melhor a variabilidade dos valores dados por  $\hat{y}$  são determinados pelos seus preditores.

Geralmente uma função que descreve a superfície de resposta possuirá vários termos, ou seja, uma função de múltiplas variáveis preditoras. Logo é possível obter diferentes tipos de funções ao se adicionar ou subtrair um termo preditivo do modelo e quando isso acontece, estimar a melhor função apenas pelo valor de  $R^2$  não é ideal, uma vez que para modelos que possuem mais termos preditivos, o valor correspondente de  $R^2$  é maior, o que pode levar a uma conclusão equivocada de que o modelo que tem o maior  $R^2$  é o melhor. Para contornar este problema é utilizado o valor conhecido como coeficiente de determinação ajustado, denotado por  $R_a^2$  e calculado pela equação 38:

$$R_a^2 = 1 - \frac{n-1}{n-p-1} (1 - R^2) \quad (38)$$

Onde:

- n = número de observações
- p = número de termos do modelo

A interpretação do valor de  $R_a^2$  é o mesmo para o  $R^2$  e seu valor identifica de forma mais clara que o número de termos do modelo obtido é melhor para explicar a variabilidade em torno da variável resposta, ou seja, o modelo não está sobreajustado (CHATTERJEE & HADI, 2012).

### 2.3.5.2 Análise de Variância

A análise de variância (ANOVA) é uma análise realizada para confirmar estatisticamente a relação existente entre a variável independente e seus preditores. A ANOVA é realizada através do teste F segundo a equação 39:

$$F = \frac{\frac{SSR}{p}}{\frac{SSE}{n-p-1}} \quad (39)$$

Onde:

- $SSR = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2$
- $SST = \sum (y_i - \bar{y})^2$
- p = número de termos do modelo
- n = número de observações

Os valores obtidos no teste F são comparados com valores tabelados da distribuição F de Fischer-Snedecor ( $F_{(p+1-k; n-p-1; \alpha)}$ ) e um teste de hipótese para verificar a significância estatística do modelo ao nível  $\alpha$  de significância pode ser realizado, geralmente adotando-se  $\alpha = 0,05$ . O teste de hipótese para testar a significância do modelo é da seguinte forma:

$$H_0 : \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_p = 0$$

$$H_1 : \text{pelo menos um } \beta \neq 0$$

A hipótese nula ( $H_0$ ) será rejeitada se  $F \geq F_{(p+1-k; n-p-1; \alpha)}$  ou equivalente a  $p(F) \leq \alpha$ , o que implica em concluir que o modelo possui significância estatística. Caso  $F \leq F_{(p+1-k; n-p-1; \alpha)}$  a hipótese nula é aceita e o modelo não é estatisticamente significativo, portanto sem validade.

A ANOVA é comumente expressa através de uma tabela, onde os resultados são mais facilmente observáveis para a tomada de decisão. A tabela 4 ilustra o formato da tabela ANOVA:

**Tabela 4 - Tabela ANOVA**

Fonte	SQ	G.L	QM	F	p-valor
Modelo	SSR	$p - 1$	$QMM = \frac{SSR}{p-1}$	$F = \frac{QMM}{QMR}$	$\alpha$
Resíduos	SSE	$n - p$	$QMR = \frac{SSE}{n-p}$		
Total	SST	$n - 1$			

Fonte: Adaptado de Chatterjee & Hadi (2012)

A ANOVA também pode ser realizada para verificar a significância estatística dos termos do modelo, porém um outro teste estatístico que analisa a significância estatística de cada termo do modelo é o teste-t. O teste-t é executado para cada termo do modelo segundo a equação 40:

$$t_j = \frac{\widehat{\beta}_j}{s.e.(\widehat{\beta}_j)} \quad (40)$$

Os valores de t calculados são comparados com os valores tabelados da distribuição t de Student ( $t_{n-p-1; \alpha/2}$ ) e um teste de hipótese pode ser realizado sob as seguintes suposições:

$$H_0 : \beta_1 = 0$$

$$H_1 : \beta_1 \neq 0$$

A hipótese nula ( $H_0$ ) será rejeitada se  $|t_j| \geq (t_{n-p-1; \alpha/2})$  ou equivalente a  $p(|t_j|) \leq \alpha$ , o que implica em concluir que o termo analisado possui significância estatística. Caso  $|t_j| < (t_{n-p-1; \alpha/2})$  a hipótese nula é aceita e o termo não é estatisticamente significativo, logo pode ser excluído do modelo.

Caso o termo possua significância estatística, é possível ainda obter um intervalo de confiança que pode ser calculado pela equação 41:

$$\text{I.C.} = \hat{\beta}_j \pm (t_{n-p-1; \alpha/2}) \times \text{s. e.} (\hat{\beta}_j) \quad (41)$$

O cálculo do teste-t para cada variável geralmente é inserido em uma coluna adicional da tabela ANOVA (CHATTERJEE & HADI, 2012).

### 2.3.5.3 Teste de falta de ajuste

Um modelo de superfície de resposta pode ser obtido caso o experimento seja realizado sem replicatas, porém a análise da variância do erro relativo ao modelo só pode ser realizada através dos resíduos e isso pode levar à conclusões equivocadas em relação a quão bem o modelo se ajusta aos dados observados, uma vez que não temos informação suficiente para análise do erro aleatório. Para obter uma estimativa mais precisa da variância do erro relativo ao modelo é necessário que sejam realizadas replicatas, uma vez que essas informações podem ser utilizadas para obter uma estimativa do erro aleatório e obter um critério quantitativo para julgar se o modelo é representativo dos dados observados ou se é necessário modificá-lo.

O teste de falta de ajuste (*lack-of-fit test*) é um teste F que é realizado comparando-se os resíduos relativos à falta de ajuste do modelo e ao erro puro devido às replicatas, segundo a equação 42:

$$F = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} \quad (42)$$

Onde:

-  $MQ_{faj} = \frac{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2}{m-p}$ , média quadrática devido à falta de ajuste

-  $MQ_{ep} = \frac{\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}{n-m}$ , média quadrática devido ao erro puro

- n = número total de observações

- m = número de observações distintas da variável independente

- p = número de termos do modelo

Assim como na ANOVA, os valores obtidos de F são comparados com F tabelado e um teste de hipótese é realizado sob a seguinte suposição:



$H_0$  : O modelo é adequado

$H_1$  : O modelo não é adequado

A hipótese nula será rejeitada se o valor  $F > F_{\text{tab}}$  ou equivalente a  $p(F) \leq \alpha$ . Nestes casos, é desejável que a hipótese nula seja aceita, uma vez que estatisticamente o modelo representa de forma adequada os dados dos experimentos. Geralmente o teste é apresentado juntamente com a tabela ANOVA, a qual pode ser vista segundo a tabela 5:

**Tabela 5 -Tabela ANOVA com teste de falta de ajuste**

Fonte	SQ	G.L	QM	F	p-valor
Modelo	SSR	p - 1	$QMM = \frac{SSR}{p-1}$	$F = \frac{QMM}{QMR}$	$\alpha$
Resíduos	SSE	n - p	$QMR = \frac{SSE}{n-p}$		
Falta de ajuste	$SQ_{faj}$	m - p	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m-p}$	$F = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}}$	$\alpha$
Erro puro	$SQ_{ep}$	n - m	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{m-p}$		
Total	SST	n - 1			

Fonte: Adaptado de (NETO et al, 2010)

O teste de falta de ajuste é uma forma de verificar se o modelo obtido é representativo dos dados observados, permitindo que o pesquisador possa fazer previsões com o modelo obtido (NETO et al, 2010).

#### 2.3.5.4 Análise de resíduos

Uma forma de detectar deficiências no modelo obtido é realizar a análise dos resíduos. Os resíduos são os valores obtidos pela diferença entre o valor observado experimentalmente e o valor estimado pelo modelo e são calculados conforme a equação 43:

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (43)$$

Em forma matricial, os resíduos podem ser calculados segundo a equação 44:

$$\mathbf{e} = (\mathbf{I} - \mathbf{H})\mathbf{y} \quad (44)$$

Onde:

- I = matriz identidade
- H = matriz *hat* definida por  $H = X(X'X)^{-1}X'$

A variância associada à matriz  $e$  e a cada resíduo individual  $e_i$  são calculadas pelas equações 45 e 46 respectivamente:

$$\text{Var}(e) = (I - H)\sigma^2 \quad (45)$$

$$\text{Var}(e_i) = (1 - h_{ii})\sigma^2 \quad (46)$$

Onde:

-  $h_{ii}$  = i-ésimo elemento da diagonal principal da matriz H também chamado de *leverage*

Para que o modelo possa ser satisfatório é necessário que as seguintes suposições acerca dos resíduos sejam satisfeitas: possuem distribuição normal com media zero, homogeneidade da variância e independência. Para a análise das suposições citadas não é recomendado a utilização dos resíduos dados na equação 43, uma vez que estes podem apresentar variâncias diferentes conforme os valores das variáveis independentes, o que pode levar à conclusões equivocadas sobre o modelo. Para contornar este problema, utiliza-se outras formas de representação dos resíduos, sendo resíduos padronizados e resíduos studentizados.

Os resíduos padronizados são calculados segundo a equação 44:

$$e_i^* = \frac{e_i}{\sigma\sqrt{1 - h_{ii}}} \quad (47)$$

Os resíduos padronizados possuem média zero e um desvio padrão igual a 1 e sua utilização favorece a detecção de prováveis *outliers*.

A utilização do resíduo padronizado requer uma estimativa para o desvio padrão desconhecido  $\sigma$ , e uma forma alternativa de estimar  $\sigma$  é feita retirando-se uma i-ésima observação e calculando novamente o resíduo segundo a equação 48:

$$\tilde{e}_i = e_i^* \sqrt{\frac{n-p-2}{n-p-1 - e_i^{*2}}} \quad (48)$$

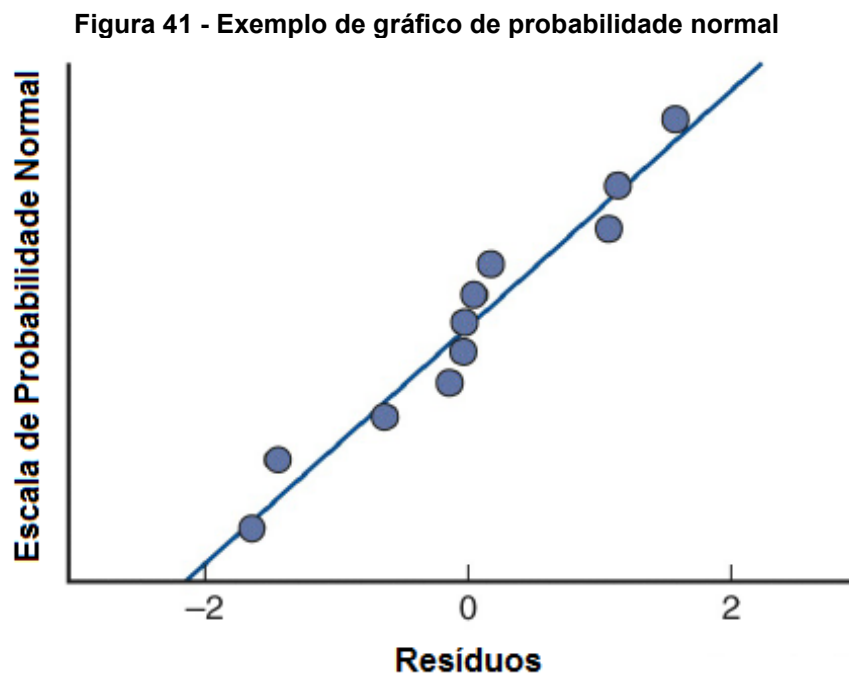
Onde:

- $n$  = número de observações
- $p$  = número de termos do modelo

O valor  $\tilde{\epsilon}_i$  é conhecido como resíduo studentizado externamente e seus valores seguem uma distribuição t de student com  $n - p - 2$  graus de liberdade. O uso dos resíduos studentizados externamente são mais recomendados para a análise de resíduos pois são mais sensíveis à detecção de *outliers* (CHATTERJEE & SIMONOFF, 2013).

A análise quanto a suposição de que os resíduos possuem distribuição normal pode ser realizada de duas formas: através de métodos gráficos como o de probabilidade normal e testes de hipóteses como o teste de Shapiro-Wilk.

O gráfico de probabilidade normal é um gráfico construído com os valores dos resíduos studentizados na abcissa e a frequência de probabilidade acumulada no eixo das ordenadas e caso os pontos plotados estejam próximos a uma reta inclinada não descartamos a suposição de que os resíduos possuem de fato uma distribuição normal. A figura 41 ilustra um exemplo de gráfico cujos dados apresentam distribuição normal.



Fonte: Adaptado de Glantz et al (2016)

Porém nem sempre a visualização gráfica é suficiente para a conclusão quanto a normalidade dos dados, nestes casos o teste de hipótese conhecido como teste de Shapiro-Wilk pode ser realizado em conjunto para verificar a normalidade dos resíduos (GLANTZ et al, 2016).

O teste de Shapiro-Wilk é um teste estatístico definido pela equação 49:

$$W = \frac{b^2}{s^2} = \frac{(\sum_i^n a_i y_i)^2}{\sum_1^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (49)$$

Onde:

$a_i$  = coeficiente obtido da tabela de Shapiro-Wilk

O valor calculado de  $W$  é comparado com um  $W_{\text{tab}}$  obtido da tabela de Shapiro-Wilk e um teste de hipótese é realizado sob a seguinte suposição:

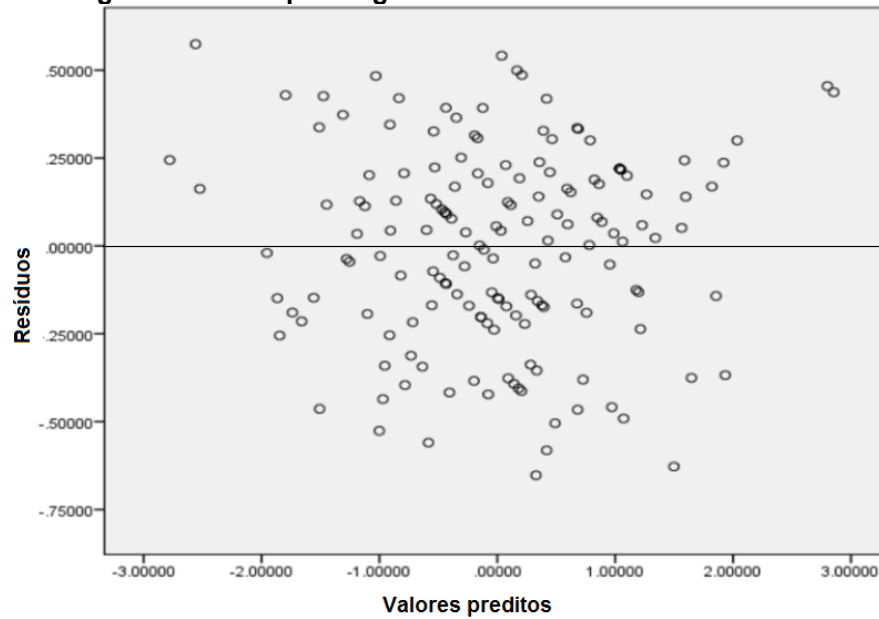
$H_0$  : Os resíduos possuem distribuição normal

$H_1$  : Os resíduos não possuem distribuição normal

A hipótese nula será aceita caso  $W > W_{\text{tab}}$  ou equivalente a  $p(W) \geq \alpha$ , com  $\alpha$  geralmente igual a 0,05, caso contrário a hipótese nula é rejeitada e os dados não possuem distribuição normal (SHAPIRO & WILK, 1965).

A análise quanto a homogeneidade da variância dos resíduos, também conhecida por homocedasticidade, pode ser realizada de duas formas: método gráfico e testes estatísticos como o teste de Bartlett. A forma gráfica consiste em plotar os valores dos resíduos no eixo das ordenadas e os valores preditos da variável independente no eixo das abcissas, caso o padrão dos pontos se apresente de maneira aleatória acima e abaixo de uma reta que passe pela origem dos eixos cartesianos então não há razão para descartar a suposição de que os resíduos sejam homocedásticos. A figura 42 ilustra um gráfico de resíduos homocedásticos:

**Figura 42 - Exemplo de gráfico de resíduos homocedasticos**



**Fonte: Adaptado de Tharu (2019)**

A outra forma de analisar a homocedasticidade dos resíduos é através do teste de Bartlett. É um teste estatístico dado pela equação 50:

$$B = \frac{(n-1)[p \ln \bar{s}^2 - \sum \ln s_i^2]}{1 + \frac{p+1}{3p(n-1)}} \quad (50)$$

Onde:

- n = número de amostras

-  $s_i$  = variância da amostra i

-  $\bar{s}^2$  = média de p variâncias amostrais =  $\frac{\sum s_i^2}{p}$

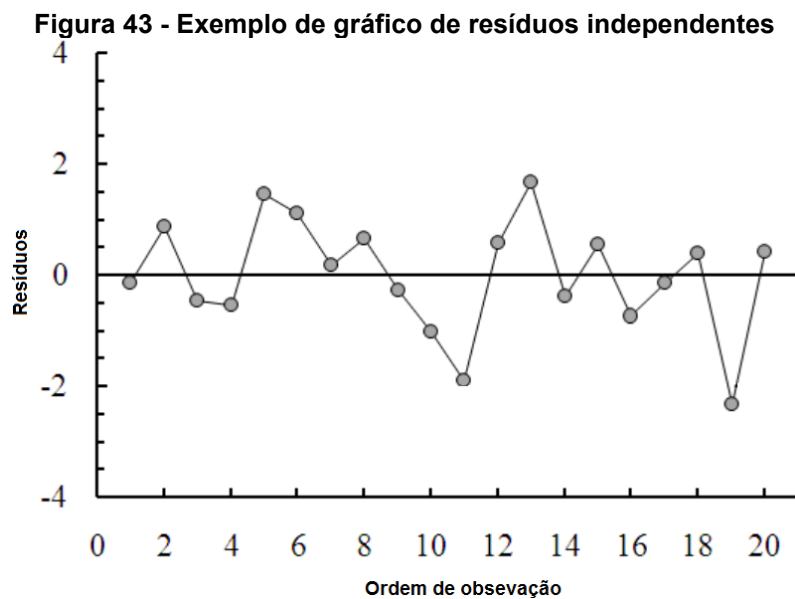
O valor obtido de B é comparado com o valor da distribuição  $\chi_{\alpha}^2$  localizado na área  $\alpha$  da cauda superior de uma distribuição  $\chi^2$  com p - 1 graus de liberdade e um teste de hipótese é realizado com as seguintes suposições:

$$H_0 : \sigma_1 = \sigma_2 = \dots = \sigma_p$$

$$H_1 : \sigma_i \neq \sigma_j \text{ para } i \neq j$$

A hipótese nula será aceita sempre que  $B > \chi_{\alpha}^2$  e neste caso concluímos que os resíduos são homocedásticos, caso contrário concluímos que são heterocedásticos (MENDENHALL & SINCICH, 2012).

A análise quanto a independência, ou seja, a não correlação entre os resíduos, também pode ser realizada pelo método gráfico e pelo teste de hipótese de Durbin-Watson. A análise gráfica consiste em plotar no eixo das ordenadas os valores dos resíduos e no eixo das abcissas a série temporal sequencial em que os experimentos foram realizados e caso os pontos se apresentem aleatoriamente em torno da reta que passa pela origem, não há indício de que os resíduos possuam alguma correlação e portanto não há razão para descartar a suposição de que os resíduos são independentes. A figura 43 ilustra um exemplo do gráfico de resíduos independentes.



Fonte: Adaptado de Zuorro (2014)

A outra forma de analisar a independência dos resíduos é através do teste de Durbin-Watson. O teste é baseado na suposição de que os sucessivos erros são correlacionados através da equação 51:

$$\varepsilon_t = \rho\varepsilon_{t-1} + \omega_t, \quad |\rho| < 1 \quad (51)$$

Onde:

- $\rho$  = coeficiente de correlação entre  $\varepsilon_t$  e  $\varepsilon_{t-1}$
- $\omega_t$  = normalmente distribuído com média zero e variância constante

O teste de Durbin-Watson é dado pela equação 52:

$$d = \frac{\sum_{t=2}^n (e_t - e_{t-1})^2}{\sum_{t=1}^n e_t^2} \quad (52)$$

Onde:

$e_t$  = i-ésimo resíduo

O valor obtido de  $d$  é utilizado para testar as seguintes hipóteses:

$$H_0 : \rho = 0$$

$$H_1 : \rho > 0$$

As hipóteses são testadas segundo os seguintes critérios:

- Se  $d < d_L$ , então rejeita-se  $H_0$ ;
- Se  $d > d_U$ , então não rejeita-se  $H_0$ ;
- Se  $d_L < d < d_U$ , então o teste é inconclusivo

Os valores de  $d_L$  e  $d_U$  são tabelados e dependem da quantidade de amostras, dos preditores e do nível de significância desejado. Desta forma, caso a hipótese nula seja aceita os resíduos são considerados independentes (CHATTERJEE & HADI, 2012).

### 2.3.5.5 Diagnósticos do modelo

Quando os critérios citados anteriormente falharem em algum aspecto, outros fatores inerentes ao modelo podem ser verificados a fim de melhorá-lo. Dentre esses fatores utilizados para diagnóstico temos: presença de *outlier* e *leverage*, valores influentes como distância de *cook* e *dffit* e multicolinearidade entre os preditores.

- *Outlier*. São pontos que se apresentam fora do padrão normal dos pontos observados da variável dependente e podem influenciar a escolha da função da superfície de resposta. Uma forma de identificar possíveis *outliers* consiste em utilizar os resíduos padronizados, sob os quais apresentam a mesma variância, logo, pontos que apresentam resíduos com 2 ou 3 desvios padrões da média zero podem ser

indícios de *outliers*. A utilização do gráfico de probabilidade normal também pode ser utilizada como uma forma de observar o critério de 2 a 3 desvios padrões e identificar os *outliers* (CHATTERJEE & HADI, 2012).

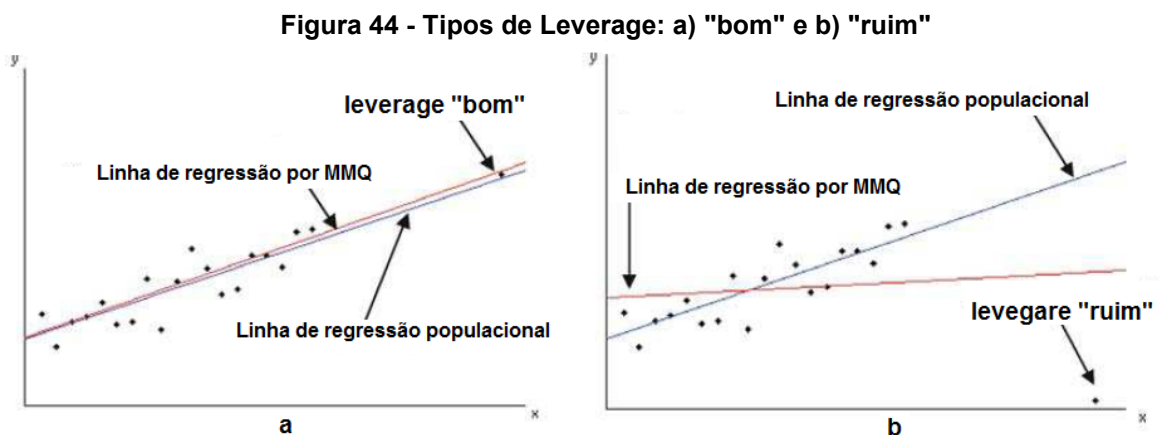
- *Leverage*: São os valores descritos na diagonal principal da matriz *hat* que é utilizada para o cálculo da variância dos resíduos, conforme visto na equação 46. *Leverages* muito alto podem ter efeitos significativos nos valores dos coeficientes das variáveis independentes interferindo na escolha do melhor modelo. Um critério utilizado para identificar um valor alto de *leverage* pode ser obtido segundo a inequação 53:

$$h_{ii} > \frac{2(k+1)}{n} \quad (53)$$

Onde:

- $h_{ii}$  = *leverage*
- $k$  = número de termos do modelo
- $n$  = número de observações

É importante notar que nem sempre um alto valor de *leverage* é prejudicial ao modelo, uma vez que estes podem influenciar pouco (*leverage* "bom") ou drasticamente (*leverage* "ruim") os parâmetros da função de superfície de resposta, neste caso o *leverage* é considerado como um ponto influente. A figura 44 ilustra como os dois casos de *leverage* podem afetar a função de superfície de resposta:



Fonte: Adaptado de Sheather (2009)



Na figura 44 o alto valor do *leverage* é considerado “bom” pois sua presença faz com que a linha de regressão passe por todos os pontos se aproximando da linha de regressão populacional, já o alto *leverage* considerado como “ruim” afeta drasticamente a obtenção da linha de regressão fazendo com que se obtenha uma linha bem afastada que passa por todos os outros pontos, levando a obtenção de uma função que será pouco efetiva, o *leverage* ruim é um outlier para os valores de x (GLANTZ et al, 2016).

Outra forma de diagnosticar falhas de um modelo é identificando os valores influentes. Estes valores exercem grande influência ao serem inseridos ou excluídos do modelo e podem ser identificados através da distância de *Cook* e pelos valores *dffits*. A distância de *Cook* é um critério que mede a diferença entre os coeficientes de regressão obtidos com todos os valores observados e os coeficientes obtidos quando se exclui um *i*-ésimo valor das observações e é calculado através da equação 54:

$$D_i = \frac{e_i^{*2} h_{ii}}{(p + 1)(1 - h_{ii})} \quad (54)$$

Onde:

- $e_i^*$  = resíduo padronizado
- $h_{ii}$  = *leverage*
- $p$  = número de termos do modelo

Valores de  $D_i > 1$  podem ser considerados pontos influentes e devem ser investigados (CHATTERJEE & SIMONOFF, 2013).

Já os valores *dffits* medem quanto o desvio padrão dos valores ajustados mudam quando se exclui uma *i*-ésima observação dos dados observados e são calculados pela equação 55:

$$dffit = e_i^* \sqrt{\frac{h_{ii}}{1 - h_{ii}}} \quad (55)$$

Valores cujo  $|dffit| > 2 \sqrt{\frac{p+1}{n-p-1}}$  pode ser indicação de um valor influente e deverá ser investigado (CHATTERJEE & HADI, 2012).

A multicolinearidade é outro fator a ser diagnosticado pois sua presença afeta a interpretação do modelo de superfície de resposta. A multicolinearidade é uma correlação existente entre dois ou mais preditores do modelo e será problemática caso essa correlação seja muito forte pois há um aumento da variância associada aos preditores, o que prejudica a interpretação dos parâmetros do modelo. A identificação da multicolinearidade pode ser feita através do cálculo do VIF (*variance inflation factor*) segundo a equação 56:

$$VIF = \frac{1}{1 - R_j^2}, \quad j = 1, 2, \dots, p \quad (56)$$

Onde:

-  $R_j^2$  = quadrado do coeficiente de correlação obtido da regressão de  $x_j$  contra todos os outros preditores restantes

Desta forma um valor de VIF é calculado para cada variável preditora e valores de VIF acima de 10 são indicadores de multicolinearidade (CHATTERJEE & HADI, 2012).

De posse dos critérios de análise citados acima, o pesquisador pode fazer a escolha do melhor modelo que representará a superfície de resposta de seu experimento.

### 2.3.6 Otimização

Ao utilizar um modelo de superfície de resposta é possível fazer predições da variável dependente em função das variáveis independentes e dentro de um intervalo definido pelo pesquisador. Porém, em muitos casos o interesse é obter valores das variáveis independentes cuja variável resposta, segundo o modelo, seja a maior ou menor possível, ou seja, obter valores que otimizam a variável resposta. Para experimentos de mistura, a otimização consiste em obter quais proporções de mistura resultam no maior, menor ou um valor alvo da variável estudada.

O processo de otimização para uma função que representa uma superfície de resposta pode ser encontrado utilizando as chamadas funções de desejabilidade. A ideia por trás das funções de desejabilidade é realizar transformações matemáticas

nas respostas da função modelo ( $Y_j(x)$ ,  $j = 1, 2, 3, \dots, m$ ) para obter uma escala numérica de valores ( $d_i$ ), na qual o valor objetivo (a desejabilidade  $D(x)$ ) é analisado por uma escala transformada que fica entre 0 (valor inaceitável) e 1 (valor desejável) e dada pelas equações 57 e 58:

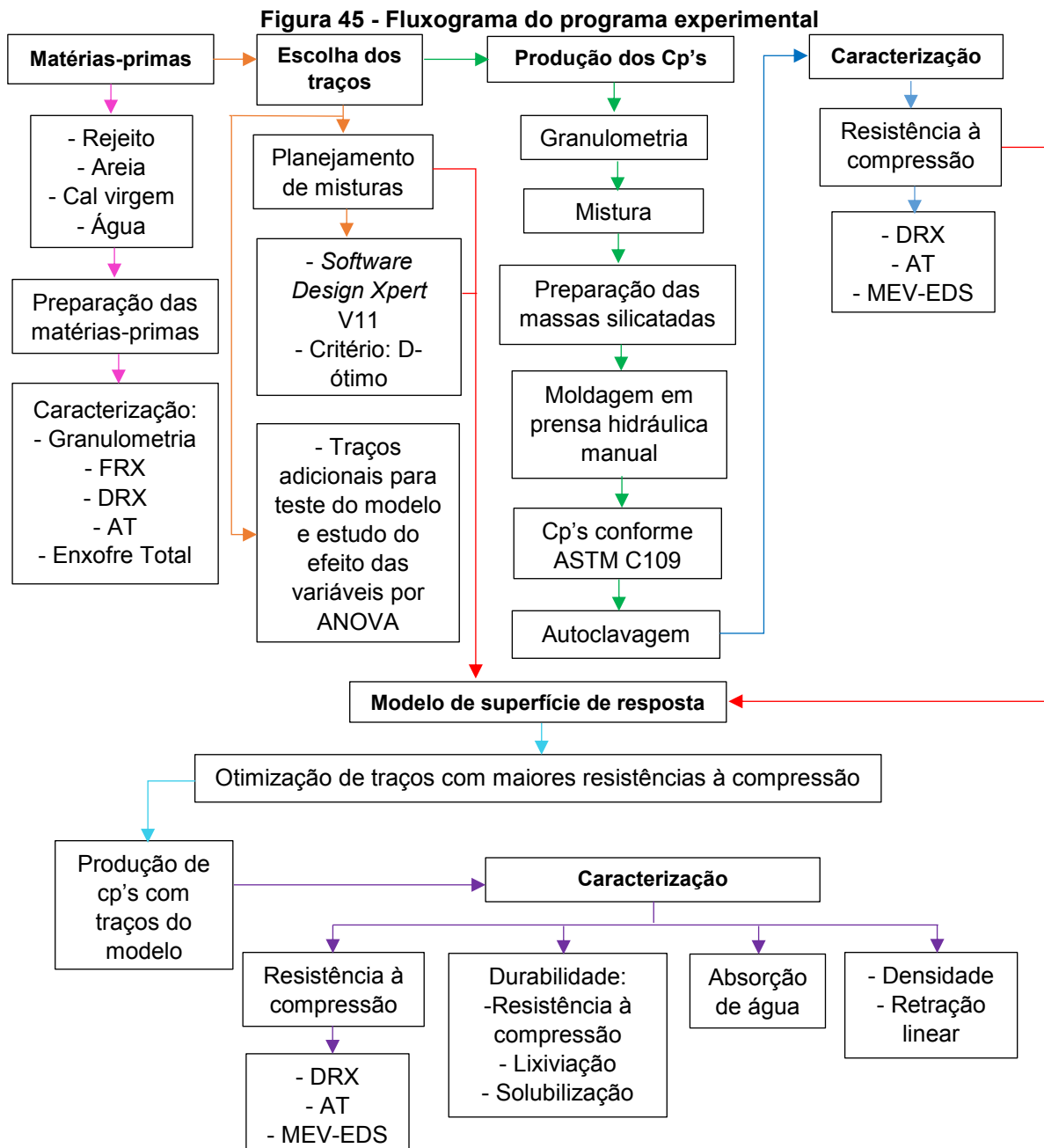
$$D(x) = [d_1(Y_1(x)) \cdot d_2(Y_2(x)) \dots d_m(Y_m(x))]^{1/m} \quad (57)$$

$$d_j(Y_j(x)) = \left\{ \begin{array}{l} 0, \text{ se } Y_j(x) \leq Y_{\min j} \\ \left( \frac{Y_j - Y_{\min j}}{Y_{\max j} - Y_j} \right)^r, \text{ se } Y_{\min j} \leq Y_j(x) \leq Y_{\max j} \\ 1, \text{ se } Y_j(x) \geq Y_{\max j} \end{array} \right\} \quad (58)$$

Este processo de otimização geralmente é realizado em softwares especializados onde ao final do processo de otimização são apresentados vários resultados possíveis como ótimos, sendo escolhidos aqueles que dentro da escala de desejabilidade são os mais próximos de 1 (CASTILLO et al, 1996).

### 3 METODOLOGIA

Este tópico descreve os materiais e procedimentos metodológicos adotados para alcançar os objetivos propostos. A figura 45 exibe o fluxograma do programa experimental adotado.



Fonte: Autoria própria (2022)

O fluxograma na figura 45 descreve de forma mais abrangente todos os procedimentos que foram adotados para realização de toda a pesquisa começando

pela obtenção das matérias-primas até a produção e caracterização completa de corpos de prova otimizados por um modelo matemático obtido por técnicas estatísticas de experimentos de misturas. Os tópicos a seguir mostram detalhadamente cada passo dos procedimentos metodológicos adotados.

### 3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

#### 3.1.1 Rejeito

O rejeito utilizado nesta pesquisa foi cedido por uma empresa de mineração de carvão mineral da região de Criciúma-SC e obtido diretamente do local de descarte da mina após a fase de beneficiamento. O rejeito é composto por fragmentos do tipo R2 e R3 e podem ser vistos no local de descarte através da figura 46:

**Figura 46 - Rejeito de mineração de carvão. Em a) vista panorâmica e b) vista aproximada**



a

b

**Fonte: Autoria própria**

Aproximadamente 500kg de rejeitos foram coletados de forma manual em diferentes locais escolhidos de forma aleatória cobrindo toda a área disponível do aterro sendo acondicionados em sacos plásticos para o transporte até o local de sua utilização no Campus da UTFPR - Ecoville em Curitiba - PR.

#### 3.1.2 Areia, Cal Virgem e Água

A areia e a cal virgem foram doadas por uma empresa sediada no município de Morro da Fumaça - SC. Estes materiais são utilizados pela empresa para fabricação de blocos de concreto celular autoclavados. A figura 47 ilustra uma amostra da areia natural e da cal virgem cedidos pela empresa.

**Figura 47 - Amostras de areia natural e cal virgem**



**Fonte: Autoria própria**

A escolha da areia e da cal virgem desta empresa se deu em virtude de uma possível parceria para produção comercial dos possíveis blocos resultantes desta pesquisa.

A água utilizada foi proveniente da rede local de abastecimento não sendo realizado nenhum tratamento por destilação ou purificação.

## **3.2 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS**

### **3.2.1 Preparação das Matérias-Primas**

Para que as caracterizações físico-químicas das matérias-primas pudessem ser realizadas, alguns procedimentos iniciais foram adotados. Em relação ao rejeito, este foi primeiramente colocado em moinho de martelo da marca LIPPEI - modelo MBL-10 da UTFPR - Ecoville em Curitiba - PR.

Os rejeitos foram sendo colocados dentro do moinho e em seguida captados na saída com o auxílio de um tecido, este processo foi realizado apenas uma vez, ou seja, não se repetiu a moagem do material que já havia sido moído, uma vez que já se apresentava com aspecto de pó fino. Em seguida o material já moído foi acondicionado em recipientes plásticos.

Em relação à areia natural, esta foi apenas seca em estufa à 105°C por 24 horas e acondicionada em recipiente plástico após o resfriamento. Já a cal virgem não recebeu nenhum tratamento adicional, sendo apenas acondicionada em recipiente plástico no local da coleta. Uma quantidade de cal hidratada também foi obtida por adição de água na cal virgem para posterior caracterização, uma vez que a variável de estudo em toda a pesquisa foi a cal hidratada, obtida da cal virgem doada.

### 3.2.2 Caracterização das Matérias-Primas

A caracterização físico-química do rejeito *in natura* moído, cal virgem e areia natural foi realizada através de Ensaio de Granulometria, Fluorescência de Raios-x (FRX), Difração de Raios-x (DRX) e Análise Térmica (AT). Uma amostra de rejeito *in natura* foi autoclavada e posteriormente realizada as mesmas análises, com exceção de Granulometria, a fim de verificar se o processo de autoclavagem na produção dos corpos de prova produz alguma modificação em sua estrutura química em relação ao rejeito *in natura*. Já a cal hidratada foi caracterizada por DRX e AT.

#### 3.2.2.1 Ensaio de granulometria

O Ensaio de Granulometria foi realizado na UTFPR - Ecoville em Curitiba - PR no equipamento analisador de partículas a laser BETTERSIZER/S3 PLUS, faixa de análise de 0,01 a 3500 µm, seguindo os parâmetros descritos pela norma ISO 13320 (2009). O ensaio de granulometria foi realizado com o objetivo de verificar em quais faixas granulométricas o rejeito moído, a areia e a cal virgem se encontram para posterior escolha da faixa granulométrica na produção dos corpos de prova.

#### 3.2.2.2 Fluorescência de raios-x

A Fluorescência de Raios-x foi realizada pelo Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) da Universidade Federal de Goiás (UFG) em um espectrômetro WDS Bruker S8 Tiger, equipado com tubo de Rh. Para análise dos elementos maiores uma alíquota de aproximadamente 5 gramas de cada amostra foi separada por quarteamento manual e pulverizada em moinho planetário de bolas (ágata) por 40 minutos.

Após a moagem, cada amostra foi seca em estufa a 105 °C por 12 horas e então destinadas à determinação da perda ao fogo (LOI) ou ganho ao fogo (GOI). Para determinação do LOI ou GOI, cada amostra foi calcinada 1000°C por 5 horas. Uma alíquota de 1 grama de cada amostra previamente calcinada foi fundida com 9 gramas de tetraborato de lítio. A calibração foi realizada com o pacote GeoQuant da Bruker composto por padrões de rochas e minerais naturais. Os valores obtidos para os óxidos maiores estão representados em porcentagem (%) de massa, em base úmida.

### 3.2.2.3 Difração de raios-x

A difração de raios-x (DRX) foi realizada na UTFPR - Centro em Curitiba - PR no equipamento Shimadzu - modelo XRD-7000. Para realização das análises as amostras foram peneiradas em peneira de abertura 0,075mm e depois colocadas em estufa à 40°C por um período de 24h para remoção de água adsorvida.

As análises foram realizadas com os seguintes parâmetros:  $\lambda$  Cu-K $\alpha$  onde Cu K $\alpha$   $\lambda=1,54184\text{\AA}$ , tensão = 30 kV, corrente = 30 mA, varredura  $2\theta = 5^\circ$  a  $100^\circ$ , velocidade de varredura =  $2^\circ/\text{min}$ , tamanho do passo = 0,02 e tempo do passo = 0,6s. As principais fases mineralógicas foram identificadas com auxílio do software HighScore Plus da Panalytical utilizando banco de dados COD 2021.

O DRX foi realizado para verificar as principais fases mineralógicas cristalinas presentes nas matérias-primas.

### 3.2.2.4 Análise térmica

A análise térmica foi realizada através das técnicas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) pela CENTRAL DE ANÁLISES – UTFPR em Pato



Branco - PR utilizando o equipamento Analisador termogravimétrico - modelo SDT Q600 - TA *Instruments*.

Para realização das análises, as amostras foram secas em estufa à 40°C por 24h para remoção de água adsorvida. Diferentes quantidades de massa de amostras foram aquecidas de 35°C à 1000°C a uma taxa de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio com vazão de 100ml/min. Estas análises foram realizadas a fim de verificar a presença de material carbonoso, piritoso, argiloso e arenoso no rejeito, presença de impurezas na areia, cal virgem e cal hidratada e também para corroborar com os resultados de FRX e DRX.

A identificação dos eventos de perdas de massa no rejeito será comparada com os resultados demonstrados por Zhang e colaboradores (2014), Zhou e colaboradores (2018), Meyers e colaboradores (2003) e Xu e colaboradores (2018).

#### 3.2.2.5 Enxofre total

A análise de enxofre total foi realizada pela Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo (USP).

Esta análise foi realizada no rejeito in natura para verificar as porcentagens de enxofre total presentes no rejeito a fim de estimar a quantidade de pirita comparando com a porcentagem de pirita mostrada no trabalho de Weiller e colaboradores (2014), além das quantidades de carbono, hidrogênio e nitrogênio provenientes de matéria orgânica.

#### 3.2.3 Escolha dos Traços

Um dos objetivos desta pesquisa foi obter uma superfície de resposta para predição e otimização da propriedade de resistência à compressão dos corpos de prova produzidos. No entanto, como visto em literatura, o êxito nesse processo está diretamente ligado na escolha dos traços (pontos) para realização dos ensaios. Desta forma, como ponto de partida foi utilizado o *software Design Xpert v11* (licença *trial*) para a escolha dos traços baseados nos estudos realizados na metodologia de experimentos de misturas. O passo inicial deste processo foi a escolha das variáveis ( $X_i$ ) e o intervalo de variabilidade de proporção para mistura de cada variável ( $0 \leq X_i \leq$

1). As variáveis escolhidas bem como a faixa de variabilidade de cada uma podem ser visualizadas na tabela 6:

**Tabela 6 - escolha das variáveis e intervalos de proporções de misturas**

Variável ( $X_i$ )	Intervalo de variabilidade para mistura (%)
$X_1 =$ Rejeito	$0 \leq X_1 \leq 95$
$X_2 =$ Areia	$0 \leq X_2 \leq 95$
$X_3 =$ Cal Hidratada	$5 \leq X_3 \leq 10$

**Fonte: Autoria própria (2022)**

A escolha das variáveis não levou em consideração a água pois seu valor foi constante para cada traço obtido, já o intervalo de variabilidade para misturas tanto para o rejeito quanto para a areia foram escolhidos para que pudessem englobar valores de proporções para traços somente com rejeito + cal hidratada, areia + cal hidratada e areia + rejeito + cal hidratada. Já para a cal hidratada, o intervalo foi escolhido baseado nas quantidades utilizadas industrialmente. É importante salientar que apesar da matéria-prima ser a cal virgem, a variável de estudo não é a cal virgem, mas sim a cal hidratada que é obtida a partir da cal virgem após sua hidratação, que acontece dentro das misturas.

O próximo passo foi a obtenção da região simplex, ou seja, a região que compreende todas as possíveis proporções de misturas das variáveis. Como a cal hidratada está limitada inferiormente (5%) e superiormente (10%) a região simplex foi escolhida com base em L-pseudocomponentes uma vez que o critério  $R_L < R_U$  (calculados pelas equações 25 e 26) foi satisfeito, desta forma, como existem 3 variáveis que são restringidas por L-pseudocomponentes, a região simplex obtida possui a forma de uma sub-região inserida dentro de um triângulo.

Após definida a região simplex, o próximo passo foi a escolha da quantidade de traços (pontos) para ensaio. A escolha foi realizada conforme a equação 16, calculados para obter um modelo de superfície de resposta de grau 2, resultando num total de 6 traços necessários a ser ensaiados, porém além dos 6 traços mínimos necessários à obtenção do modelo, foi selecionado mais 5 traços adicionais para que o teste de falta de ajuste (*lack-of-fit test*) pudesse ser realizado com mais robustez, desta forma foram escolhidos um total de 11 traços para a realização dos ensaios.

Após escolhidas as quantidades de pontos, o próximo passo foi selecionar os valores das proporções, ou dos traços propriamente ditos, e como a sub-região

simplex obtida permite vários tipos de combinações de proporções, o algoritmo de otimização D-ótimo foi utilizado para tal finalidade. Desta forma ao final deste processo os valores dos traços já aleatorizados obtidos pelo software estão mostrados na tabela 7:

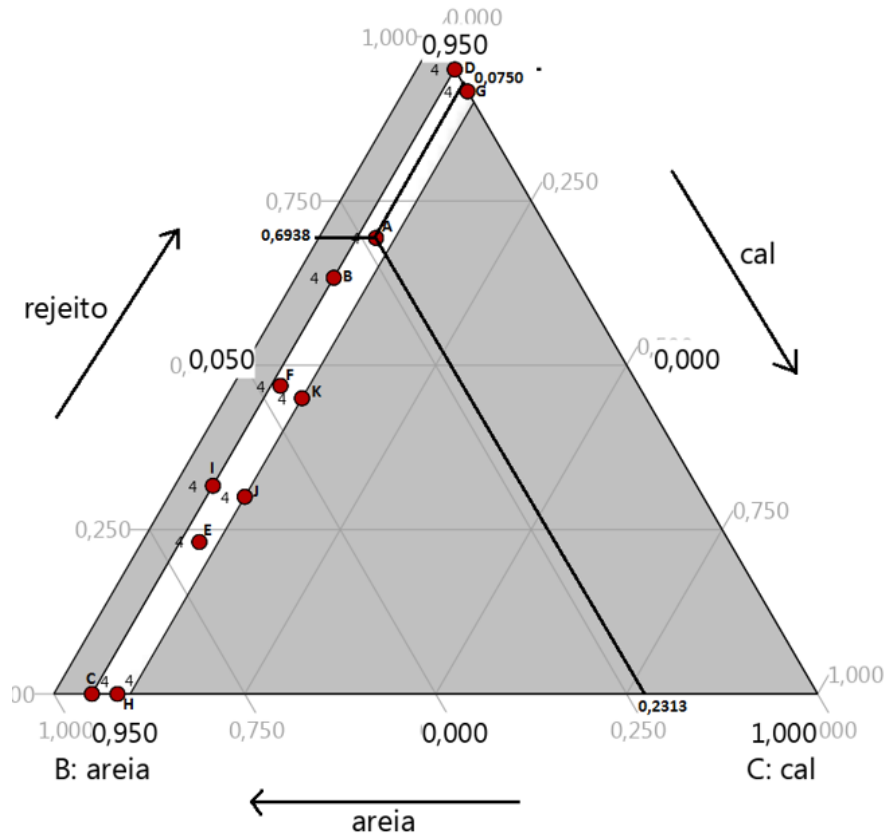
**Tabela 7 - Traços utilizados na construção do modelo**

<b>Nomenclatura</b>	<b>Rejeito (%)</b>	<b>Areia (%)</b>	<b>Cal hidratada (%)</b>
<b>A</b>	69,38	23,13	7,50
<b>B</b>	63,33	31,67	5,00
<b>C</b>	0,00	95,00	5,00
<b>D</b>	95,00	0,00	5,00
<b>E</b>	23,13	69,38	7,50
<b>F</b>	46,88	46,88	6,25
<b>G</b>	91,67	0,00	8,33
<b>H</b>	0,00	91,67	8,33
<b>I</b>	31,67	63,33	5,00
<b>J</b>	30,00	60,00	10,00
<b>K</b>	45,00	45,00	10,00

**Fonte: Autoria própria (2022)**

A sub-região simplex obtida bem como os traços selecionados podem ser visualizados na figura 48:

**Figura 48 - Sub-região simplex com os traços escolhidos**  
A: rejeito



Fonte: Adaptado do Software utilizado

Com o intuito de testar a capacidade preditiva do modelo de superfície de resposta obtido e estudar estatisticamente (ANOVA) o efeito das variáveis na resistência à compressão, 8 traços adicionais foram escolhidos de modo a utilizar relativamente pouca e grande quantidade de rejeito bem como variadas quantidades de cal hidratada. Os traços adicionais podem ser visualizados na tabela 8:

**Tabela 8 - Traços para teste do modelo e estudo do efeito do rejeito**

Nomenclatura	Rejeito (%)	Areia (%)	Cal Hidratada (%)
T1	10,00	84,00	6,00
T2	0,00	92,50	7,50
T3	92,50	0,00	7,50
T4	30,00	61,67	8,33
T5	60,00	31,67	8,33
T6	76,00	15,00	9,00
T7	0,00	90,00	10,00
T8	90,00	0,00	10,00

Fonte: Autoria própria (2022)

### 3.2.4 Produção dos Corpos de Prova

Para a produção dos corpos de prova de todos os traços (tabelas 7 e 8) as matérias-primas foram preparadas conforme mesmo procedimento adotado para sua caracterização, ou seja, moagem, secagem e acondicionamento do rejeito e secagem e acondicionamento da areia, a cal virgem foi utilizada sem nenhum procedimento adicional. É importante salientar que os corpos de prova são produzidos inicialmente com a cal virgem que se transforma em cal hidratada durante o procedimento de obtenção dos cp's.

#### 3.2.4.1 Granulometria

A escolha da granulometria do rejeito e da areia para a produção dos corpos de prova foram baseadas nos trabalhos desenvolvidos por Pytel (2019) no qual a faixa granulométrica varia em torno de um limite inferior e superior e também em função do diâmetro máximo da areia natural. As faixas granulométricas escolhidas para o rejeito e a areia foram as mesmas para que esta não fosse uma variável de estudo, a granulometria da cal virgem não foi controlada, sendo utilizada conforme foi coletada. As faixas granulométricas escolhidas bem como as porcentagens das massas utilizadas de cada uma são mostradas na tabela 9:

**Tabela 9 - Faixas granulométricas utilizadas para o rejeito e areia**

<b>Diâmetro (mm)</b>	<b>Porcentagem de massa utilizada (%)</b>
<b>0,3</b>	<b>45</b>
<b>0,15</b>	<b>40</b>
<b>0,075</b>	<b>10</b>
<b>&lt;0,075</b>	<b>5</b>

**Fonte: Autoria própria (2022)**

As massas peneiradas referentes às faixas granulométricas para o rejeito e a areia foram obtidas na UTFPR - Ecoville em Curitiba - PR utilizando equipamento de peneiramento eletromagnético por aproximadamente 5 min seguido de peneiramento manual por mais 2 minutos de cada material. Para obter a quantidade de massa de areia referentes aos diâmetros inferiores a 0,15mm necessária à produção de todos

os traços escolhidos, foi utilizado um moinho de panelas da marca Amef com volume/capacidade da panela média de 200ml por moagem.

#### 3.2.4.2 Mistura

O procedimento de mistura das matérias-primas foi realizado em duas etapas, sendo a primeira realizada pela mistura entre as faixas granulométricas e a segunda entre as matérias-primas.

A primeira etapa foi realizada adicionando a um recipiente plástico todas as proporções de uma única vez, ora do rejeito, ora da areia, seguido de mistura manual por 30 segundos. Após este período o material foi transferido para argamassadeira onde foi misturada por mais 1 minuto.

A segunda etapa foi realizada da seguinte forma: as misturas de cada traço que possuíam areia e rejeito simultaneamente foram realizadas misturando o rejeito juntamente com a areia em um frasco plástico para homogeneização manual, por um período de 30 segundos.

Em seguida, o material manualmente homogeneizado foi colocado em argamassadeira para mistura mecânica por mais 2 minutos em velocidade média. Após este tempo foi adicionada a cal virgem (que será transformada em cal hidratada no próximo passo) lentamente enquanto ocorria a mistura, ao término da adição da cal virgem foi mantida a mistura por mais 2 minutos.

Os traços que possuíam apenas resíduo e cal virgem (que se hidratará dentro da mistura) ou areia e cal virgem foram realizadas da mesma forma, porém sem necessidade de mistura manual no recipiente plástico. Todas as misturas foram acondicionadas em sacos plásticos para posterior produção das massas silicatadas.

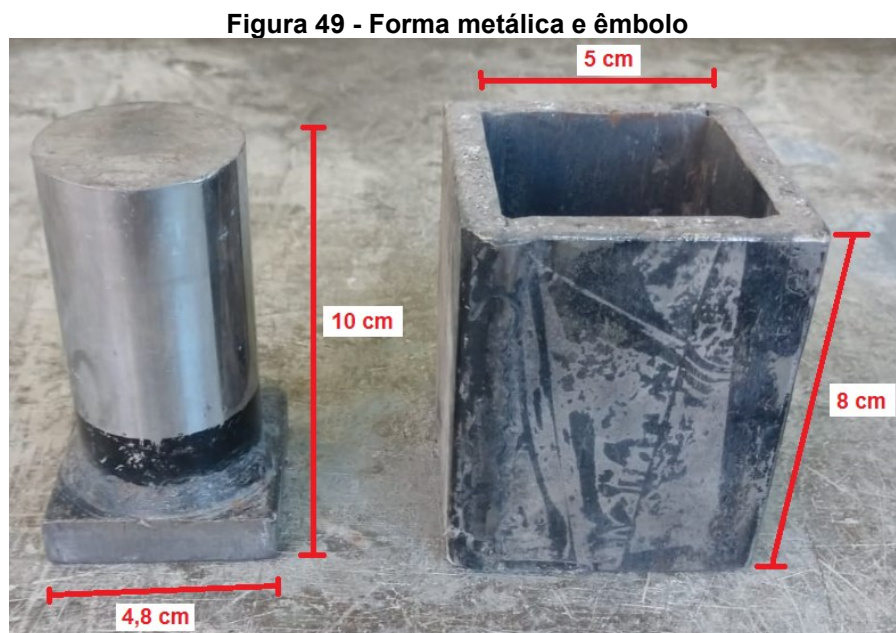
#### 3.2.4.3 Produção das massas silicatadas

As massas silicatadas foram obtidas pela adição da água nas misturas das matérias-primas. A quantidade de água total adicionada foi calculada em dois valores distintos: uma quantidade estequiometricamente calculada (segundo mostrado no item 2.2.3.1, pág. 44) para que a cal virgem presente nas misturas reagisse transformando-se em cal hidratada, e outra quantidade adicional de 5% em relação a massa total de cada traço para obtenção de uma massa úmida.

A massa silicatada foi produzida colocando-se as misturas obtidas anteriormente em argamassadeira e em seguida adicionando lentamente as duas quantidades de água. Após a adição total da água foram mantidos em mistura por mais 2 minutos, obtendo um total de 1134 gramas de massa silicatada para cada traço. As massas úmidas foram colocadas em sacos plásticos lacrados e guardadas em caixa de isopor por 19 horas a fim de que a cal virgem pudesse reagir se transformando em cal hidratada completamente.

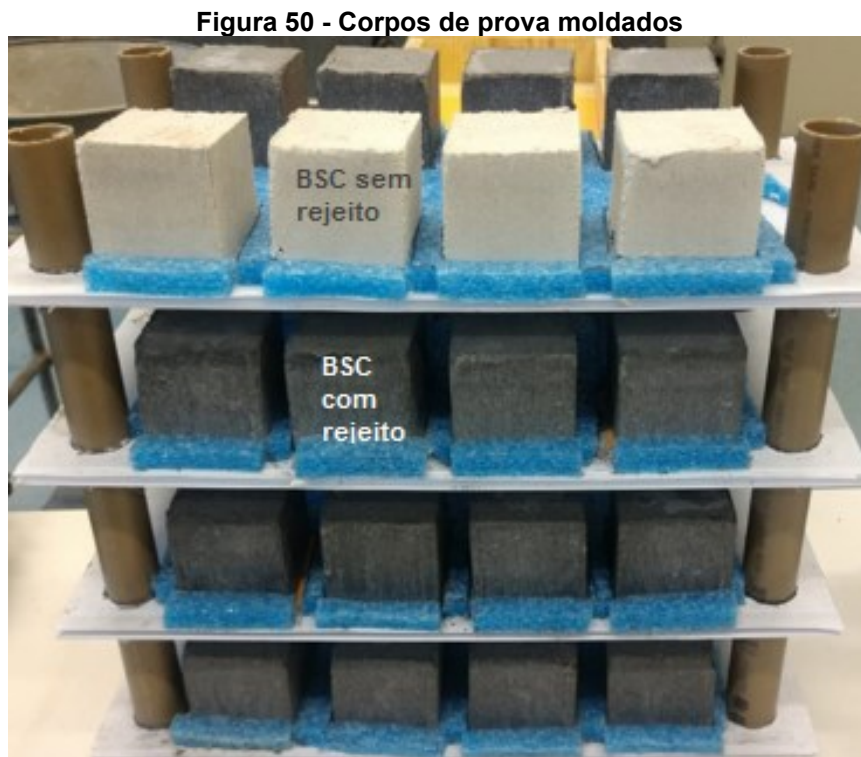
#### 3.2.4.4 Moldagem

Os corpos de prova foram moldados em prensa hidráulica manual da marca MARCON - modelo MPH-10, com capacidade para 10 toneladas e adquirida com recurso próprio. Os formatos dos corpos de prova são cúbicos de 5cm de arestas conforme norma ASTM C109 (2002), uma vez que atende à requisitos de norma internacional para ensaio de resistência à compressão e utiliza menos massa silicatada para sua produção. O molde e o êmbolo utilizados foram fabricados sob encomenda sendo de aço. A figura 49 ilustra o molde e o êmbolo utilizados bem como suas dimensões:



**Fonte: Autoria própria**

Uma quantidade variável de massa silicatada de cada traço, pesada em balança analítica, foi colocada de uma vez dentro do molde e em seguida prensada com uma força de 5 toneladas, equivalente a uma tensão de 19,62 MPa e mantida por aproximadamente 3 segundos. Foram produzidos 4 cp's de cada traço que posteriormente foram levados à autoclave. A figura 50 ilustra alguns cp's produzidos:



**Fonte: Autoria própria**

A fim de verificar se o processo de autoclavagem interfere diretamente na estrutura química do rejeito (por análises de DRX, FRX e AT), um cp foi produzido apenas com rejeito de carvão e prensado sem auxílio da prensa hidráulica para autoclavagem junto com os cp's produzidos.

#### 3.2.4.5 Autoclavagem

A autoclavagem foi realizada em autoclave industrial da empresa Celucon. Para este procedimento os cp's foram acondicionados em uma prateleira metálica fechada obtida com recursos próprios e colocados na parte mais próxima à porta da autoclave. A figura 51 ilustra o modelo de autoclave bem como a posição dos cp's na prateleira e dentro da autoclave:



**Figura 51 - Autoclave e cp's em prateleira**

**Fonte: Autoria própria**

Após fechada, uma bomba sugou todo o ar presente deixando a pressão interna negativa, em seguida vapor de água foi inserido por registros situados na parte de cima da autoclave, neste processo a temperatura interna foi gradualmente subindo de 60°C até a temperatura final de 190°C em um período aproximado de 3,5 horas.

Esta temperatura que equivale a uma pressão de vapor saturado de aproximadamente 12 atm foi mantida por aproximadamente 7 horas e após esse tempo o vapor foi retirado com posterior abertura da porta num período aproximado de mais 1,5 horas. Desta forma, um processo de autoclavagem completo dura em torno de 12 horas no total. Ao final deste processo os cp's foram acondicionados para posterior caracterização físico-química.

### 3.2.5 Caracterização dos Corpos de Prova

A caracterização dos corpos de prova que foram utilizados para a obtenção e teste do modelo de superfície de resposta (tabelas 7 e 8) foi realizada por Ensaio de resistência à compressão, Difração de raios-x (DRX), Análise térmica (AT) e

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS).

#### 3.2.5.1 Ensaio de resistência à compressão

Este ensaio foi realizado na UTFPR - Ecoville em Curitiba - PR na Prensa Hidráulica Universal, Marca EMIC, Modelo DL 30.000 com capacidade de 30ton. A velocidade de aplicação da carga foi de 0,5 MPa/s realizado conforme a ASSOCIAÇÃO... 14974 - 1 (ASSOCIAÇÃO..., 2003). Este ensaio foi realizado nos cp's utilizados para obtenção do modelo (tabela 7) bem como em todos os cp's utilizados para teste de modelo (tabela 8).

#### 3.2.5.2 Difração de raios-x

A análise de DRX (cp's com traços da tabela 7 e 8) foi realizada utilizando mesmo equipamento e conforme os mesmos parâmetros utilizados na caracterização das matérias primas. Para isso as amostras que foram danificadas pelo ensaio de resistência à compressão foram maceradas e peneiradas em peneira de abertura 0,075mm. Logo após uma quantidade de aproximadamente 10g foi seca em estufa à uma temperatura de aproximadamente 40°C por 24 horas. Esta análise foi realizada para identificação das fases cristalinas formadas após a autoclavagem e foram realizadas com auxílio do software HighScore Plus da Panalytical utilizando banco de dados COD 2021.

#### 3.2.5.1 Análise térmica

A análise térmica (cp's com traços da tabela 7 e 8) foi realizada através das técnicas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) pela CENTRAL DE ANÁLISES – UTFPR em Pato Branco - PR utilizando o equipamento Analisador termogravimétrico - modelo SDT Q600 - TA *Instruments*. Os parâmetros utilizados foram os mesmos realizados para as matérias-primas.

As amostras foram selecionadas dos fragmentos dos cp's danificados após ensaio de resistência à compressão que logo em seguida foram maceradas e peneiradas em peneira de abertura 0,075mm e posteriormente secas em estufa à

40°C por 24 Horas. A análise térmica foi realizada com o intuito de quantificar as fases C-S-H formadas, consumo de hidróxido de cálcio e de carbonato de cálcio e relacioná-las com os valores de resistência à compressão obtidos nas amostras.

A identificação dos eventos de perdas de massa para as fases silicatadas serão comparados com os resultados demonstrados por Siauciunas e colaboradores (2022) e Klimesch e colaboradores (1999).

### 3.2.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS)

As análises de MEV-EDS (cp's com traços da tabela 7 e 8) foram realizadas pelo Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR - Centro em Curitiba - PR no microscópio Zeiss modelo EVO MA15.

Para esta análise foram retirados pequenos fragmentos dos cp's danificados do ensaio de resistência à compressão que logo em seguida foram colocados em estufa à 40°C por 24 horas. Ao fim desse período as amostras foram preparadas no suporte de amostras e presas por fio condutor de cobre e em seguida metalizadas com ouro sendo posteriormente acondicionadas em dessecador para realização da análise.

Esta análise foi realizada a fim de obter informação visual (MEV) e química (EDS) da estrutura dos compostos formados após o processo de autoclavagem.

### 3.2.6 Modelo de Superfície de Resposta

O modelo de superfície de resposta foi obtido utilizando o software *Design Xpert* v11 utilizando todos os resultados obtidos do ensaio de resistência à compressão como variável dependente em função das proporções dos componentes das misturas descritos na tabela 7.

Diversos modelos são obtidos durante este processo e segundo a equação 16 é possível obter modelos de segunda e terceira ordem. A escolha do melhor modelo foi feita utilizando o método *All Hierarchical* com o critério *Adj R-squared* que é um algoritmo que seleciona os coeficientes do modelo que maximiza o valor do coeficiente de correlação ajustado ( $R^2_{ajustado}$ ).

O modelo selecionado foi aquele que melhor se ajustou aos critérios descritos no ítem 2.3.5 e com menor taxa de erro na predição dos traços descritos na tabela 8. Para obter o gráfico da correlação entre as variáveis foi utilizado o *software Past* V4.03.

### 3.2.7 Otimização de Traços com Maiores Resistências à Compressão

O melhor modelo de superfície de resposta obtido foi utilizado para realizar estudos de predição com os 8 traços adicionais conforme tabela 8 a fim de verificar sua capacidade preditiva. Ainda com o auxílio do *software* foi possível realizar estudos de otimização, utilizando funções de desejabilidade na qual foi possível obter proporções entre as matérias-primas que resultam nas maiores resistências à compressão.

### 3.2.8 Produção de Corpos de Prova com Traços Obtidos do Modelo

Foram selecionados alguns dos traços que obtiveram as maiores resistências à compressão otimizadas pelo modelo para produção de novos cp's. Os cp's foram produzidos com as mesmas faixas granulométricas e procedimentos adotados anteriormente. Estes cp's otimizados foram produzidos a fim de realizar uma caracterização físico-química mais completa.

### 3.2.9 Caracterização dos Corpos de Prova Otimizados

A caracterização dos corpos de prova otimizados foram realizadas por Ensaio de Resistência à compressão, Difração de raios-x (DRX), Análise térmica (AT), Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), Absorção de água, Densidade aparente, Retração linear e Ensaio de Envelhecimento Acelerado.

Os ensaios de resistência à compressão, DRX, AT e MEV-EDS foram realizadas com os mesmos procedimentos de preparação de amostras e parâmetros de análises realizadas nos cp's produzidos para a construção e teste do modelo de superfície de resposta.

### 3.2.9.1 Absorção de água

O ensaio de absorção de água foi realizado seguindo os procedimentos descritos pela ASSOCIAÇÃO... 14974-1 (ASSOCIAÇÃO...,2003). Para a realização deste ensaio foram produzidos 3 cp's adicionais de cada traço otimizado.

### 3.2.9.2 Densidade aparente

O ensaio de densidade aparente foi realizado em todos os mesmos cp's produzidos para ensaio de absorção de água. Os procedimentos utilizados para a realização deste ensaio foram adaptados da NBR 13280 (ASSOCIAÇÃO...,2005) e realizados antes do ensaio de absorção de água.

### 3.2.9.3 Retração linear

A verificação da retração linear (RL) das dimensões dos cp's foram realizadas por medição das arestas antes e após autoclavagem. O cálculo da variação dimensional foi realizado utilizando paquímetro digital e calculados conforme a equação 59:

$$RL (\%) = \frac{L_s - L_a}{L_a} \times 100 \quad (59)$$

Onde:

- $L_s$  = comprimento da aresta antes da autoclavagem
- $L_a$  = comprimento da aresta após autoclavagem

### 3.2.9.4 Ensaio de Envelhecimento Acelerado

O ensaio de Envelhecimento acelerado foi realizado para verificar a influência das variações climáticas de umidade, temperatura e tempo de exposição nos cp's em relação à resistência à compressão e ao processo de lixiviação e solubilização de alguns metais. Este ensaio foi realizado na UTFPR - Ecoville em Curitiba - PR através de envelhecimento acelerado na câmara climática modelo KPK 200 cujos parâmetros foram adaptados para simular o clima da região de Curitiba - PR durante as quatro

estações do ano cujas temperaturas (mínimas, médias e máximas) e umidades relativas foram obtidas pelo INMET (2022) para os anos de 2011 à 2021. Os dados para simulação do clima são mostrados tabela 10:

**Tabela 10 - Médias das temperaturas e UR para ensaio de envelhecimento acelerado**

Estação	Médias de temperaturas das estações do ano (2011-2021) para região de Curitiba - PR			
	mínima (°C)	média (°C)	máxima (°C)	Umidade Relativa (%)
Primavera	5,5	19	35,5	71,5
Verão	1,2	21	34,5	71,9
Outono	4,1	17	32	72
Inverno	1,2	16	33,5	68,2

**Fonte: Autoria própria (2022)**

Para este ensaio foram produzidos 6 cp's de cada traço otimizado que continha rejeito e ensaiados nas condições climáticas citadas na tabela 10 durante 28 dias. As análises de lixiviação e solubilização foram realizadas antes e após o ensaio de Envelhecimento Acelerado a fim de observar e quantificar a presença de metais perigosos provenientes do rejeito.

As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da UTFPR em Curitiba - PR, utilizando os fragmentos dos cp's que foram rompidos pelo ensaio de resistência à compressão. Os parâmetros e procedimentos metodológicos para o ensaio de lixiviação foram adaptados da NBR 10005 (ASSOCIAÇÃO..., 2004) e de solubilização adaptados da NBR 10006 (ASSOCIAÇÃO..., 2004).

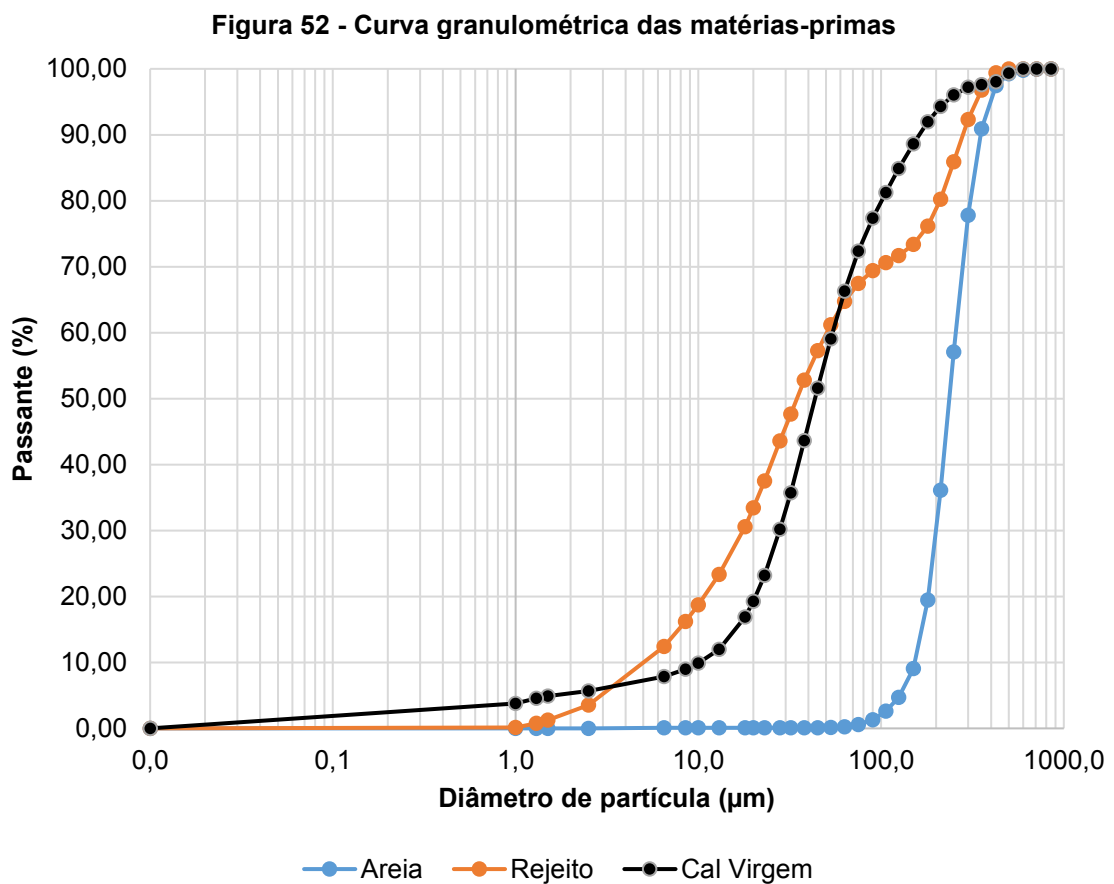
Foram analisadas as quantidades lixiviadas e solubilizadas dos metais Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn e SO<sub>4</sub> do solubilizado. Os valores obtidos foram comparados com os definidos pela NBR 10004 (ASSOCIAÇÃO..., 2004). O SO<sub>4</sub> do solubilizado foi analisado conforme procedimentos definidos pela APHA METHOD 4500 – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - método D. O ensaio de resistência à compressão foi realizado nos cp's antes e após o processo de Envelhecimento Acelerado utilizando os mesmos parâmetros citados em 3.2.5.1.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

#### 4.1.1 Ensaio de Granulometria

A figura 52 mostra o resultado do ensaio de granulometria realizada nas matérias-primas:



Fonte: Autoria própria (2022)

A partir dos valores obtidos na figura 52 e utilizando o software do equipamento de granulometria foi possível obter os seguintes diâmetros característicos que podem ser vistos na tabela 11:

Tabela 11 - diâmetros característicos para granulometria das matérias-primas

Diâmetro característico ( $\mu\text{m}$ )	Areia	Rejeito	Cal Virgem
D10	153,5	5,34	10,19
D50	236,6	34,58	43,43
D90	350,2	278,7	160,8

Fonte: Autoria própria (2022)

A curva granulométrica evidenciou que há diferença entre as faixas granulométricas das matérias-primas. É possível notar pelos dados da tabela 10 que as faixas granulométricas mais disponíveis para a areia estão entre 0,15mm e 0,30mm, para o rejeito entre <0,075mm e 0,3mm e para a cal virgem entre <0,075mm e 0,15mm. Desta forma, a escolha da faixa granulométrica mostrada na tabela 9 foi corroborada com os dados obtidos neste ensaio.

#### 4.1.2 Fluorescência de Raios-x

A tabela 12 mostra os resultados obtidos pelo FRX:

Tabela 12 - Resultado de FRX das matérias-primas

Óxidos	Amostras			
	Areia natural (%)	Rejeito in natura (%)	Rejeito autoclavado (%)	Cal virgem (%)
SiO <sub>2</sub>	99,31	47,46	47,28	1,55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66	16,82	16,82	<LQ
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,27	8,73	8,22	<LQ
CaO	<LQ	1,30	1,29	93,72
TiO <sub>2</sub>	0,24	0,70	0,70	0,16
MnO	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
MgO	<LQ	0,77	0,76	1,86
Na <sub>2</sub> O	<LQ	0,77	0,77	<LQ
K <sub>2</sub> O	<LQ	2,71	2,72	0,56
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<LQ	<LQ	<LQ	0,06
SO <sub>3</sub>	<LQ	0,25	0,77	1,72
LOI	0,32	20,68	20,52	-

Fonte: Autoria própria (2022)

A partir dos dados mostrados na tabela 12 foi possível verificar que:

- Em relação a areia natural: possui mais de 99% de SiO<sub>2</sub> cuja quantidade observada foi maior que a mínima aceitável para areias utilizadas industrialmente na produção do bsc, evidenciando que a areia obtida pode ser utilizada para esta pesquisa.
- Em relação ao rejeito *in natura*: observou-se a presença de SiO<sub>2</sub> que está presente tanto na fase de quartzo como também na constituição de material argiloso como a caulinita e illita que são evidenciados pela presença de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



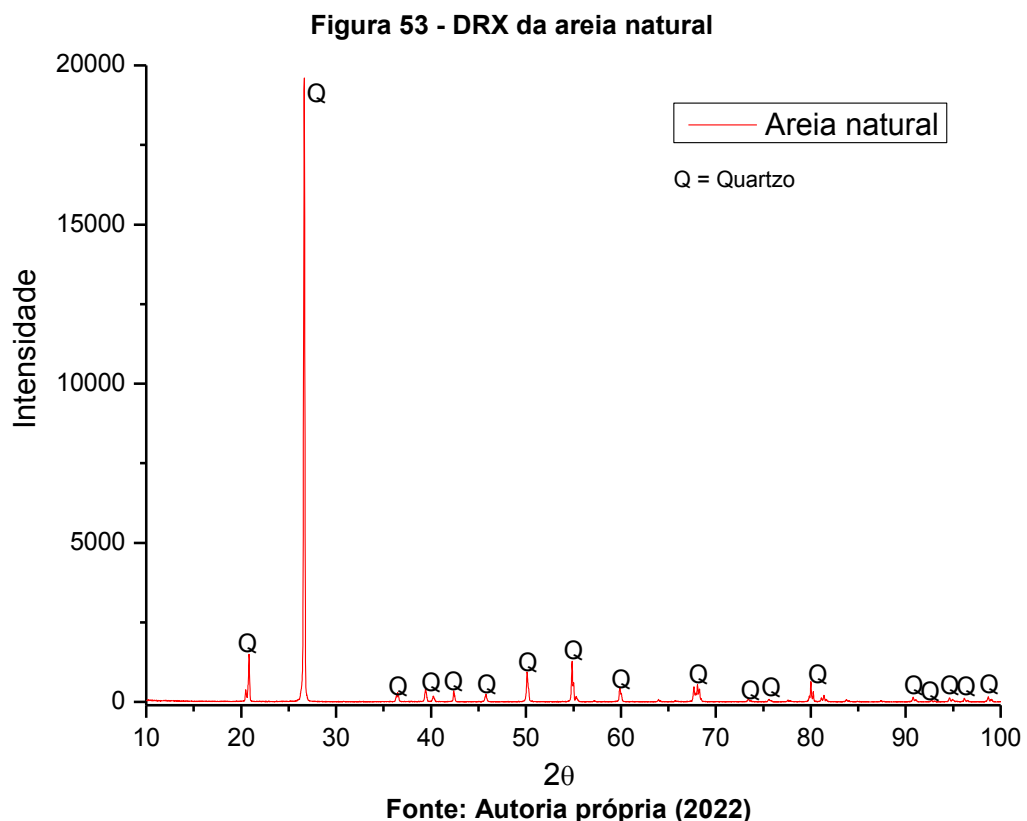
respectivamente, já as quantidades observadas de  $\text{SO}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  evidenciaram a presença de material piritoso ( $\text{FeS}_2$ ) no rejeito.

- Em relação ao rejeito autoclavado: verificou-se que as quantidades presentes de todos os óxidos observados praticamente não se alteraram de forma significativa em relação ao rejeito *in natura*, evidenciando que o processo de autoclavagem não danificou, alterou ou produziu novos compostos químicos no rejeito.

- Em relação à cal virgem: observou-se através da quantidade de  $\text{CaO}$  que esta se apresenta sob a forma de cal calcítica, cuja quantidade é maior que a mínima aceitável para sua utilização na produção industrial do bsc, evidenciando que a cal pode ser utilizada nesta pesquisa.

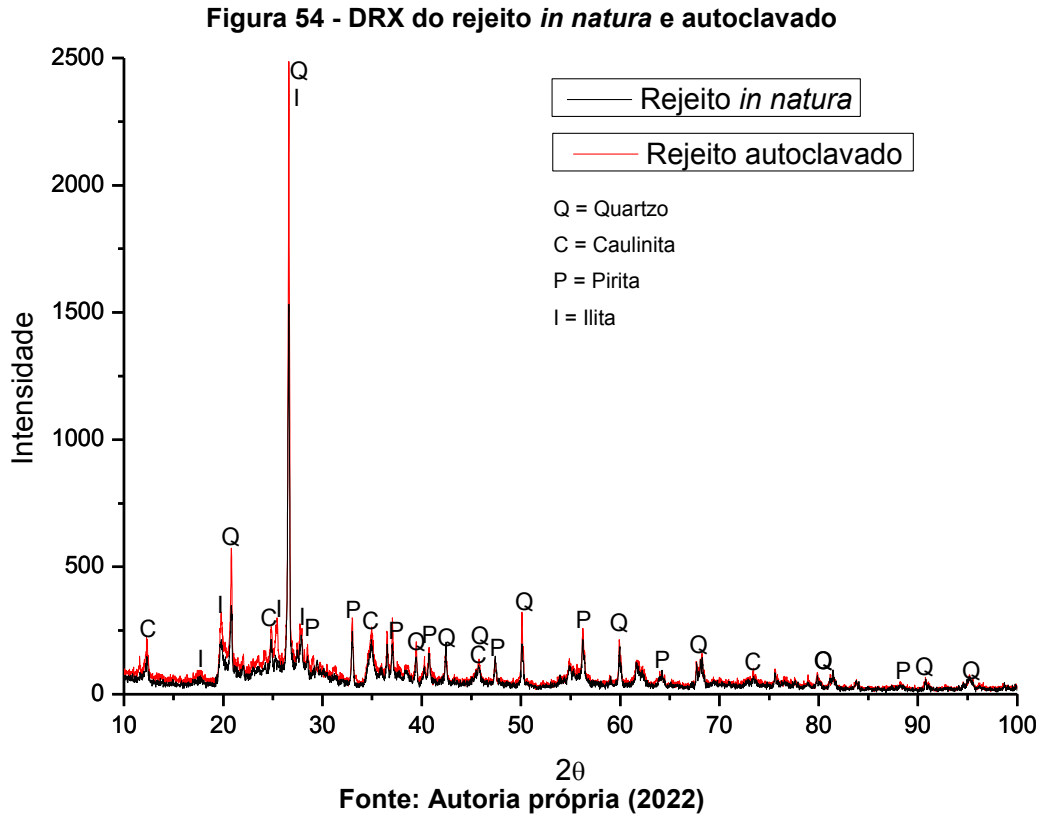
#### 4.1.3 Difração de Raios-x

A figura 53 mostra o resultado da análise de DRX para a areia natural:



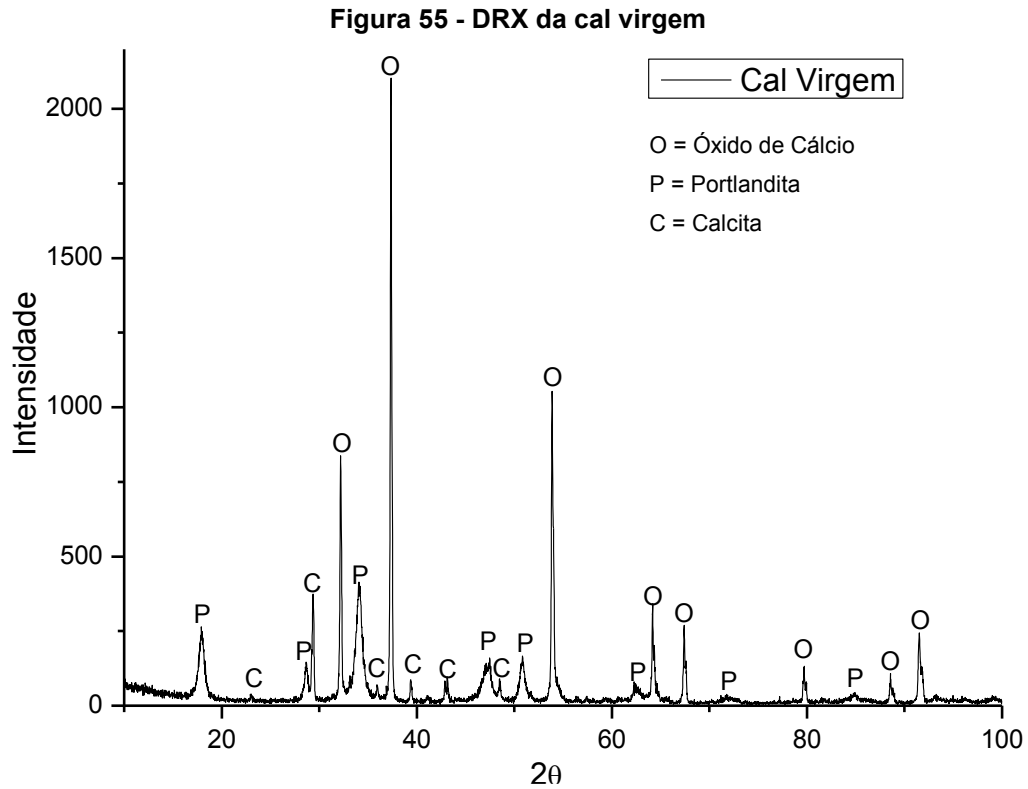
Pela análise mostrada na figura 53 foi possível verificar que a areia possui o  $\text{SiO}_2$  sob a forma de quartzo como principal fase mineralógica, corroborando com os resultados apresentados pela análise de FRX.

A figura 54 mostra o resultado da análise de DRX para o rejeito natural e autoclavado:



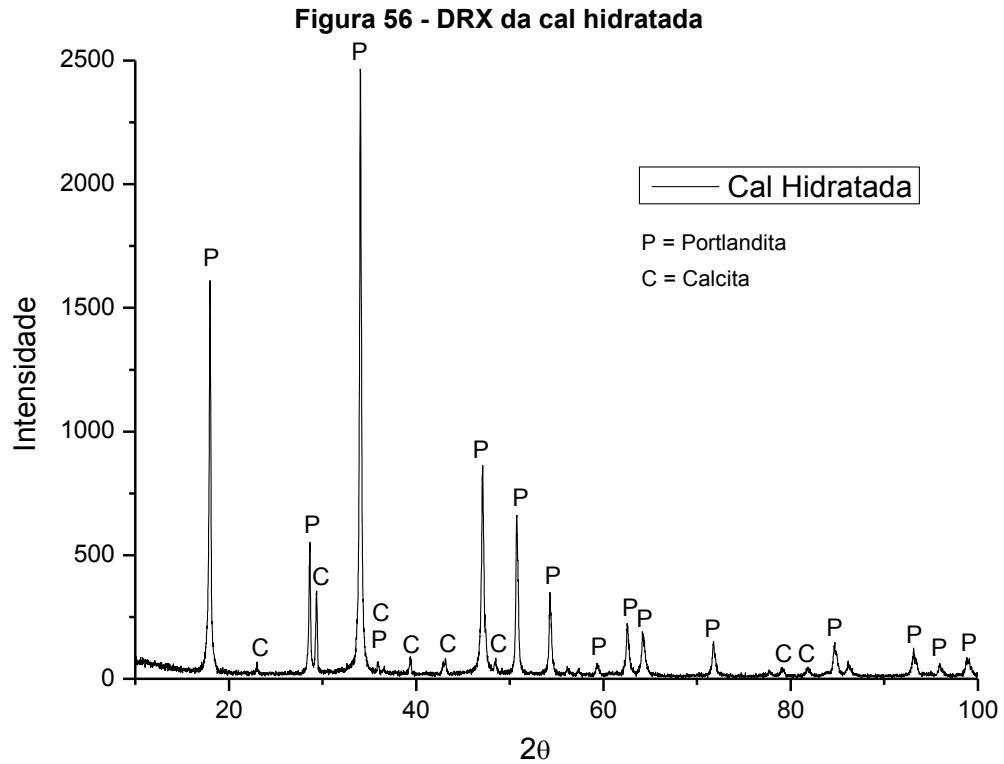
Pela análise dos principais picos de difração mostrado na figura 54 notou-se que o rejeito *in natura* possui a presença de SiO<sub>2</sub> na fase mineralógica de quartzo de baixa reatividade, material argiloso nas fases de caulinita e ilita e presença da pirita, todos evidenciados pelas análises de FRX realizadas anteriormente. Ainda verificou-se que o processo de autoclavagem não modificou, alterou ou produziu novos compostos cristalinos uma vez que todos os picos de difração se sobreporam aos picos de difração do rejeito natural.

A figura 55 mostra o resultado da análise de DRX para a cal virgem:



Pela análise mostrada na figura 55 foi possível verificar que a cal virgem é calcítica, apresentando em sua composição mineralógica o óxido de cálcio como principal fase constituinte. A presença de hidróxido de cálcio na forma de portlandita foi devido à reação do óxido de cálcio com água proveniente de umidade e a presença de carbonato de cálcio na forma de calcita ocorreu devido à reação do óxido de cálcio com o  $\text{CO}_2$  ambiente.

A figura 56 mostra o resultado de drx da cal hidratada:

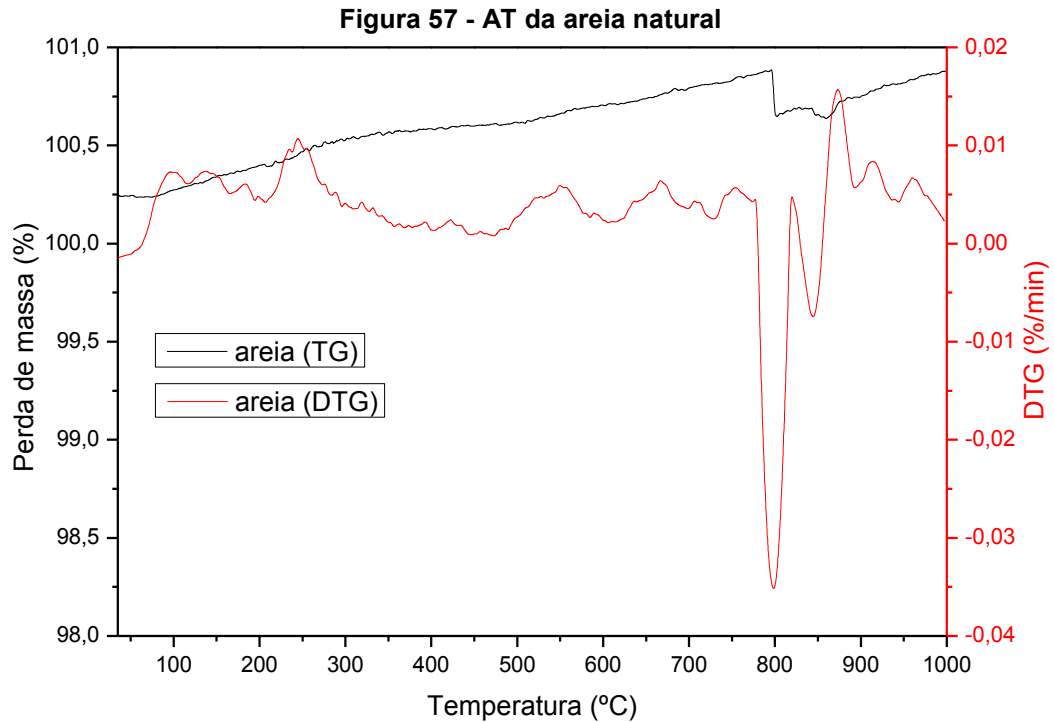


Pela análise mostrada na figura 56 foi possível identificar a presença apenas da portlandita e da calcita como resultado de carbonatação do hidróxido de cálcio. Estes resultados mostram que a cal virgem foi hidratada e não possui impurezas.

As análises de DRX realizadas em todas as matérias-primas evidenciaram que todas possuem os compostos necessários para síntese do bsc.

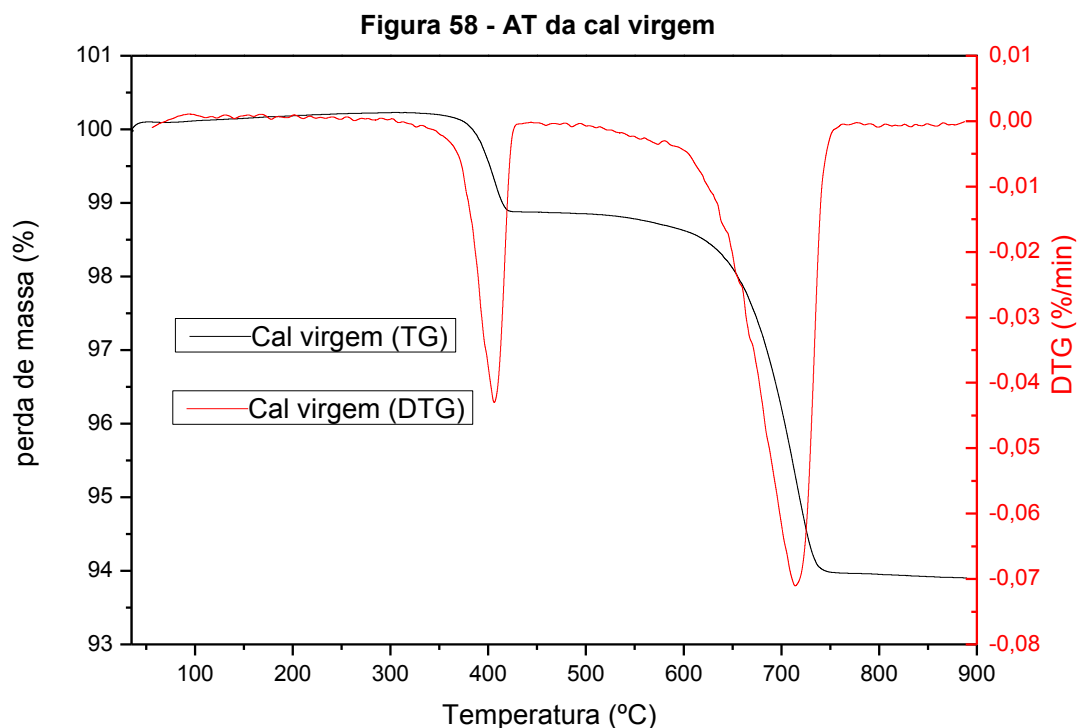
#### 4.1.4 Análise Térmica

A figura 57 mostra o resultado da análise térmica da areia natural



Pela curva TG mostrada na figura 57 foi possível identificar que não há perda de massa para a areia, indicando que não há presença de impurezas, uma vez que o quartzo não perde massa nessa faixa de temperatura analisada.

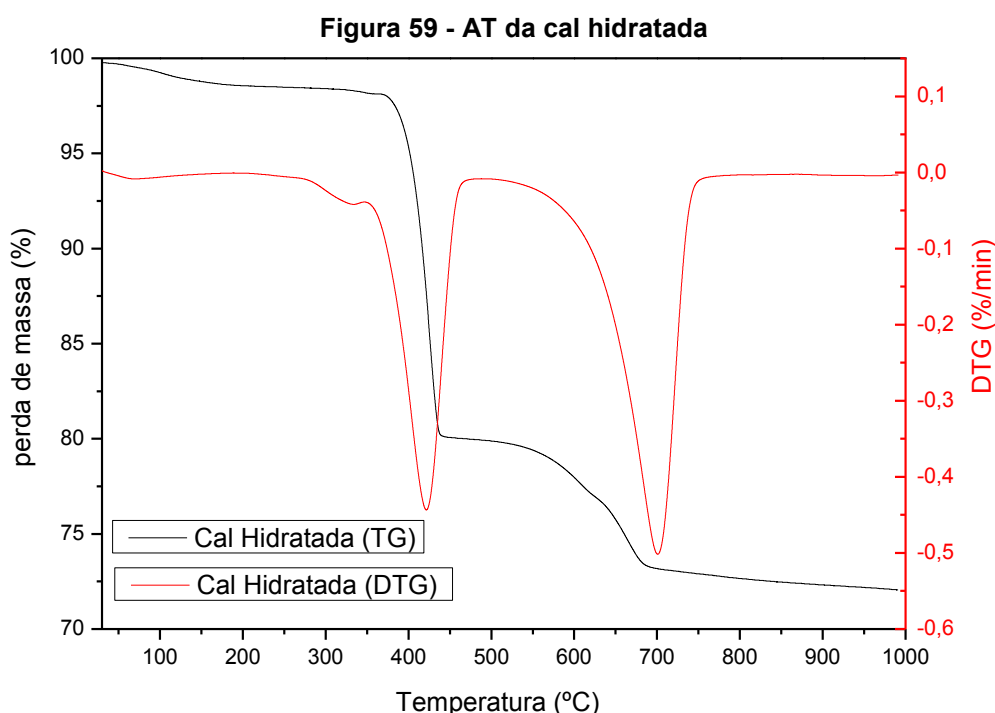
A figura 58 mostra o resultado da análise térmica da cal virgem



Pela curva TG mostrada na figura 58 foi possível identificar dois eventos de perdas de massa, sendo o primeiro entre as faixas de temperatura de 360°C à 430°C (evidenciadas pelo pico DTG) ocorrendo devido à desidroxilação do hidróxido de cálcio, uma vez que a cal virgem pode se hidratar na presença de umidade.

A segunda perda de massa ocorreu entre as faixas de temperatura de 600°C à 750°C (evidenciadas pelo pico DTG) devido à descarbonatação do carbonato de cálcio. Estes eventos de perdas de massa sugerem que a cal virgem utilizada na pesquisa não apresenta hidróxido de magnésio, ou seja, é uma cal calcítica.

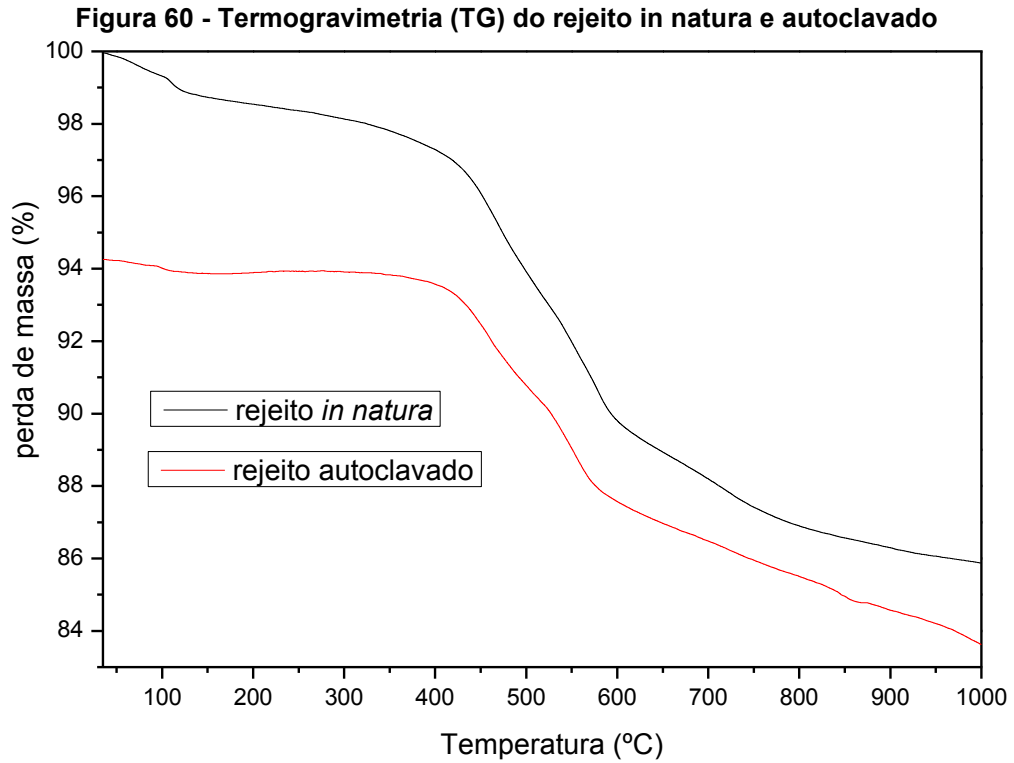
A figura 59 mostra o resultado da análise térmica da cal hidratada



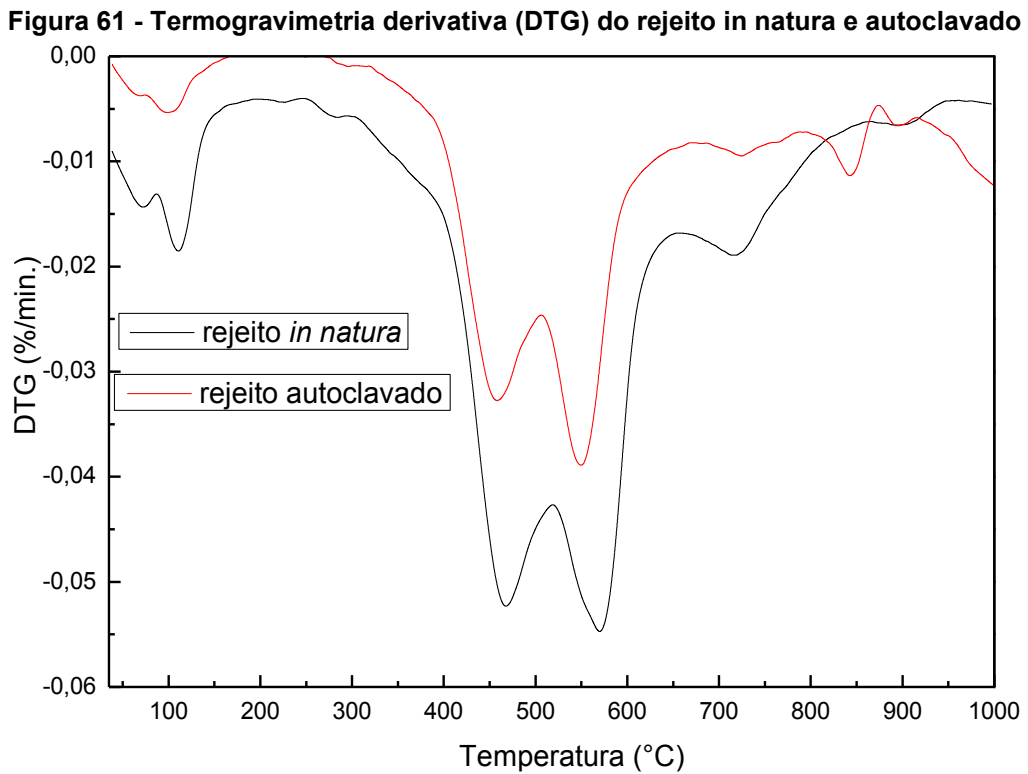
Pela curva TG mostrada na figura 58 foi possível identificar dois eventos de perdas de massa, sendo o primeiro entre as faixas de temperatura de 360°C à 430°C (evidenciadas pelo pico DTG) ocorrendo devido à desidroxilação do hidróxido de cálcio, indicando a hidratação da cal virgem.

A segunda perda de massa ocorreu entre as faixas de temperatura de 600°C à 750°C (evidenciadas pelo pico DTG) devido à descarbonatação do carbonato de cálcio. Estes eventos de perdas de massa sugerem que a cal virgem se hidrata completamente e que não apresenta hidróxido de magnésio.

As figuras 60 e 61 mostram o resultado da análise térmica do rejeito *in natura* e autoclavado



Fonte: Autoria própria (2022)



Fonte: Autoria própria (2022)

Pelas curvas TG mostradas nas figuras 60 e 61, tanto do rejeito *in natura* quanto autoclavado foi possível identificar três eventos de perdas de massa, sendo o primeiro entre as faixas de temperatura de 35°C à 110°C (evidenciadas pelo pico DTG) ocorrendo devido à evaporação de água adsorvida.

A segunda perda de massa ocorreu entre as faixas de temperatura de 400°C à 650°C (evidenciadas pelos picos da DTG), nessa faixa de temperatura a perda de massa é ocasionada devido à decomposição térmica da pirita com liberação de S<sub>2</sub> em atmosfera de N<sub>2</sub> (ZHANG et al, 2014) ou SO<sub>2</sub> em atmosfera de O<sub>2</sub> (ZHOU et al, 2018) com conseqüente produção de pirrotita, e desidroxilação dos minerais argilosos illita e caulinita (MEYERS & SPEYER, 2003).

A terceira perda de massa entre as faixas de temperatura de 650°C à 800°C (evidenciadas pelos picos da DTG) ocorre devido à pirólise de hidrocarbonetos e matéria orgânica proveniente do carvão (XU et al, 2018). Estas análises corroboram com os resultados de DRX, indicando que o processo de autoclavagem não altera a estrutura químico-mineralógica do rejeito.

#### 4.1.5 Enxofre Total

A tabela 13 mostra o resultado da análise de enxofre total no rejeito *in natura*

**Tabela 13 - Enxofre total no rejeito *in natura***

Amostra	Elemento (%)			
	S	C	N	H
Rejeito <i>in natura</i>	6,34	8,49	0,28	1,39

**Fonte: Autoria própria (2022)**

A partir da tabela 13 foi possível verificar que a quantidade de enxofre no rejeito é de 6,34% e considerando os dados de análises das porcentagens de enxofre mostrado no trabalho de Weiller e colaboradores (2014) estima-se que aproximadamente 90% da quantidade total de enxofre (5,71%) é proveniente da pirita, o que mostra que este mineral está presente no rejeito, corroborando com os resultados de FRX, DRX e AT.

A presença da pirita pode ser prejudicial aos blocos em contato constante com a água. A presença de carbono é devido à presença de restos de carvão mineral que não são totalmente retirados na fase de beneficiamento e a presença de nitrogênio e



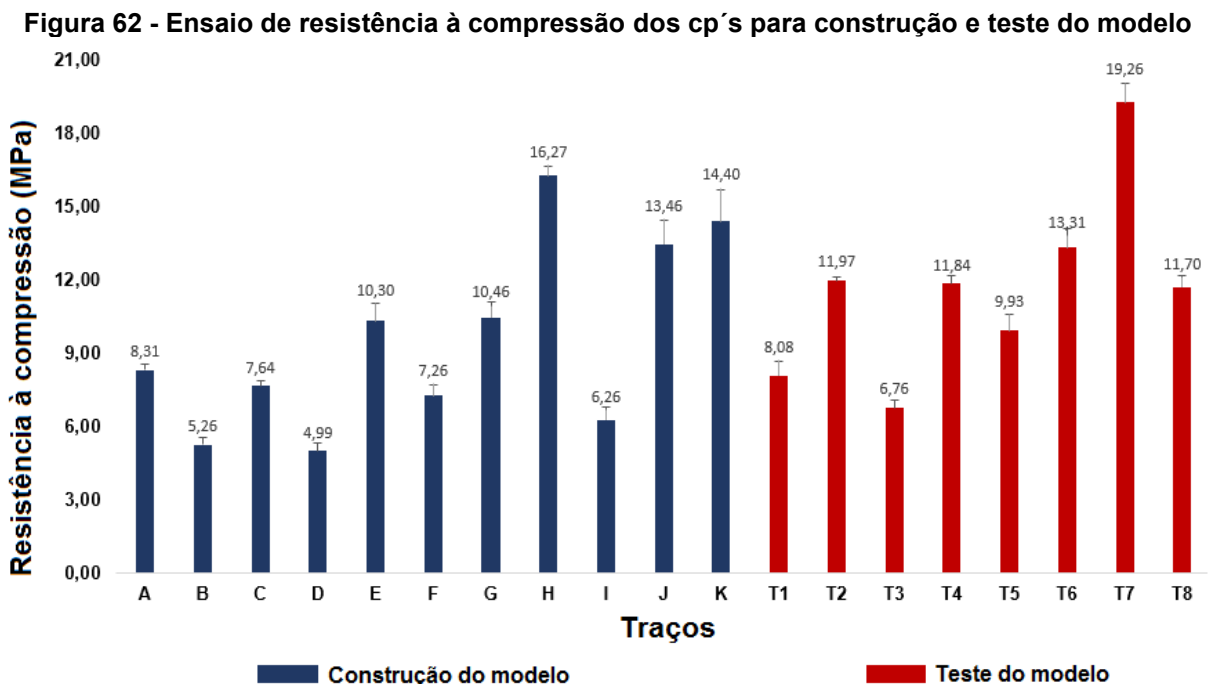
hidrogênio ocorre devido a presença de hidrocarbonetos e matéria orgânica do carvão (XU et al, 2018).

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios de Resistência à compressão, DRX, AT e MEV-EDS dos corpos de prova utilizados para a obtenção e teste do modelo de superfície de resposta.

### 4.2.1 Ensaio de Resistência à Compressão

A figura 62 mostra o resultado do ensaio de resistência à compressão realizados nos cp's com traços utilizados para a construção e teste do modelo de superfície de resposta:

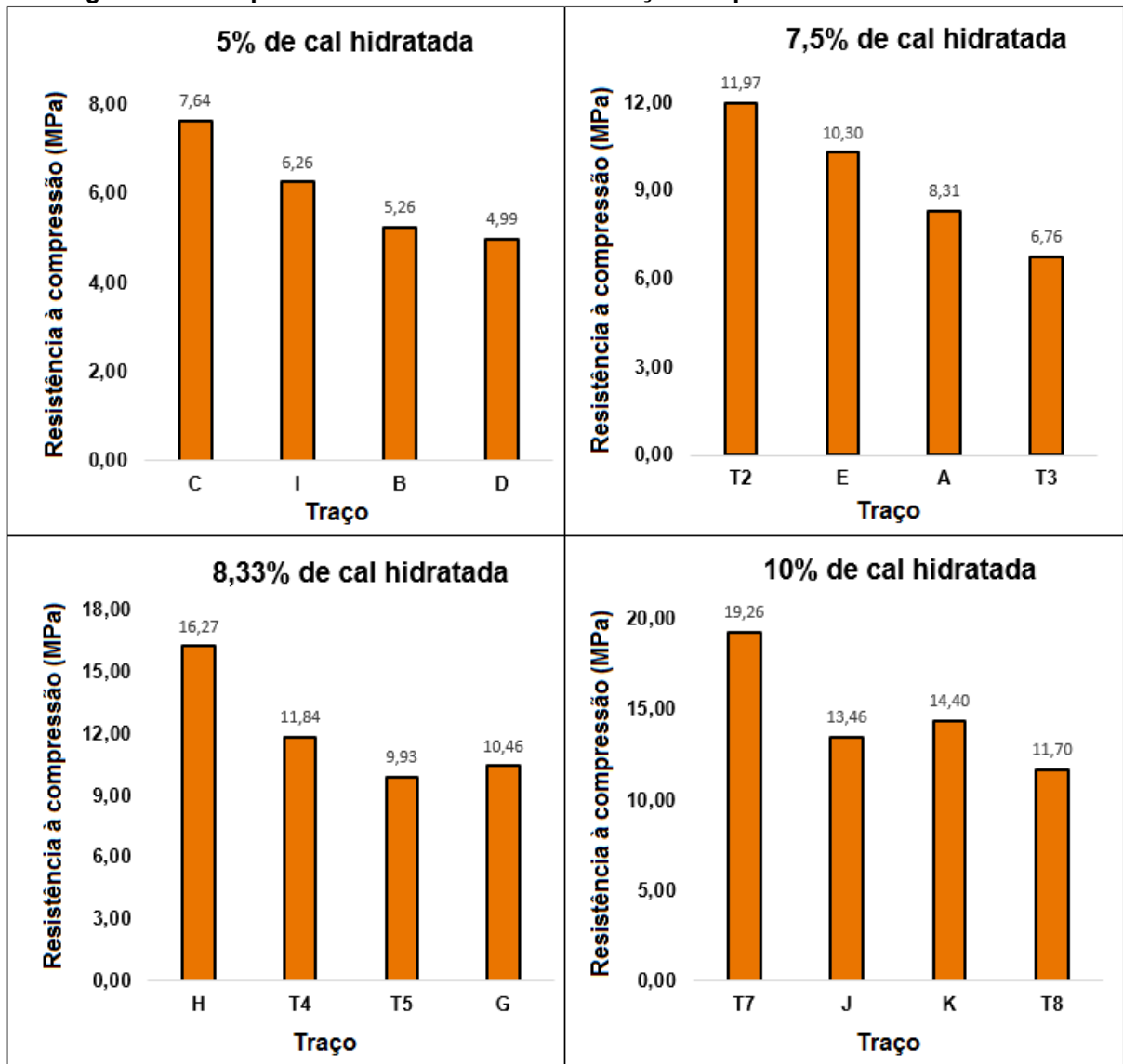


Fonte: Autoria própria (2022)

O resultado visto na figura 62 mostrou as resistências à compressão médias com suas respectivas barras de desvio-padrão. Notou-se que as resistências variaram de 4,99 MPa, obtido no traço com rejeito e com menor quantidade de cal hidratada (D) a até 19,26 MPa, obtido no traço com areia e maior quantidade de cal hidratada (T7), o que os classifica segundo a tabela 3 entre as classes de A à G de resistência.

Estes resultados sugerem que quanto maior a quantidade de cal hidratada, maior é a resistência à compressão obtida. A figura 63 mostra um comparativo das resistências obtidas entre os traços com as mesmas quantidades de cal hidratada:

Figura 63 - Comparativo das resistências em relação às quantidades de cal hidratada



Fonte: Autoria própria

Com os valores da resistência à compressão de todos os cp's obtidos (ANEXO A) com as porcentagens de cal hidratada mostradas na figura 63 foi possível realizar um cálculo de ANOVA *one-way* para verificar a significância estatística da variável cal hidratada em relação à resistência à compressão ao nível de significância de 5%, cujo cálculo pode ser visto na tabela 14:

**Tabela 14 - ANOVA da resistência em função da cal hidratada**

<b>Fonte</b>	<b>SQ</b>	<b>G.L</b>	<b>QM</b>	<b>F</b>	<b>p-valor</b>
Cal hidratada	654,069	3	218,023	39,172	2,52E <sup>-14</sup>
Erro	345,076	62	5,566		
Total	999,145	65			

**Fonte: Autoria própria (2022)**

O resultado da ANOVA mostrou que a cal hidratada exerce influência estatisticamente significativa (ao nível de significância de 5%) aumentando a resistência à compressão ao se variar entre as quantidades de 5% à 10% nos cp's. O teste de Tukey foi realizado a fim de verificar se existe diferença significativa nas médias das resistências entre as diferentes porcentagens de cal hidratada utilizadas e seu resultado pode ser visto na tabela 15:

**Tabela 15 - Teste de Tukey para as porcentagens de cal hidratada**

<b>Proporção de cal hidratada (%)</b>	<b>Resistência à compressão média (MPa)*</b>
5,00	6,11 a
7,50	9,40 b
8,33	11,73 c
10,00	14,84 d

\* Médias com letras diferentes diferem entre si a 5% de significância

**Fonte: Autoria própria (2022)**

O teste de Tukey mostrou que existe diferença significativa na resistência à compressão entre todas as quantidades de cal hidratada utilizadas. Estes resultados evidenciam que quanto maior a quantidade de cal hidratada maior será a resistência à compressão obtida, independentemente da quantidade de rejeito utilizada para cada traço.

A ANOVA da influência do rejeito na resistência à compressão foi realizada separadamente para cada uma das quatro diferentes proporções de cal hidratada. Sendo assim, os tópicos a seguir descrevem a ANOVA para cada uma:

#### ➤ **ANOVA para proporções com 5% de cal hidratada**

A tabela 16 mostra o resultado da ANOVA da resistência à compressão em relação ao rejeito para os cp's produzidos com 5% de cal hidratada.

**Tabela 16 - ANOVA da resistência em função do rejeito com 5% de cal hidratada**

Fonte	SQ	G.L	QM	F	p-valor
Rejeito	16,179	3	5,393	44,283	0,000002
Erro	1,339	11	0,121		
Total	17,518	14			

Fonte: Autoria própria

O resultado da ANOVA na tabela 16 mostrou que o rejeito exerce influência estatisticamente significativa (ao nível de significância de 5%) diminuindo a resistência à compressão ao se variar entre as quantidades de 31,67% à 95% nos cp's. O teste de Tukey foi realizado a fim de verificar se existe diferença significativa nas médias das resistências entre as diferentes porcentagens de rejeito utilizados e seu resultado pode ser visto na tabela 17:

**Tabela 17 - Teste de Tukey para as porcentagens de rejeito e 5% de cal hidratada**

Proporção de rejeito (%)	Resistência à compressão média (MPa)*
95,00	4,99 a
63,33	5,26 a
31,67	6,26 b
0,00	7,64 c

\* Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si a 5% de significância

Fonte: Autoria própria (2022)

O teste de Tukey mostrou que existe diferença significativa na resistência à compressão entre utilizar 31,67%, 63,33% e 95% de rejeito, porém entre 63,33% e 95% de rejeito, a queda na resistência média não é significativa (ao nível de 5% de significância), isto evidencia que ao se utilizar mais que 63% de rejeito para traços com 5% de cal hidratada não haverá mais perda significativa de resistência à compressão até a substituição total da areia pelo rejeito.

Ao se comparar com o traço referência (C) é possível perceber que quanto maior a quantidade de rejeito utilizado menor será a resistência à compressão obtida para traços produzidos com 5% de cal hidratada.

#### ➤ ANOVA para proporções com 7,5% de cal hidratada

A tabela 18 mostra o resultado da ANOVA da resistência à compressão em relação ao rejeito para os cp's produzidos com 7,5% de cal hidratada.

**Tabela 18 - ANOVA da resistência em função do rejeito com 7,5% de cal hidratada**

Fonte	SQ	G.L	QM	F	p-valor
Rejeito	74,645	3	24,882	137,568	4,25E <sup>-10</sup>
Erro	2,351	13	0,181		
Total	76,996	16			

Fonte: Autoria própria (2022)

O resultado da ANOVA na tabela 18 mostrou que o rejeito exerce influência estatisticamente significativa (ao nível de significância de 5%) diminuindo a resistência à compressão ao se variar entre as quantidades de 23,13% à 92,5% nos cp's.

O teste de Tukey foi realizado a fim de verificar se existe diferença significativa nas médias das resistências entre as diferentes porcentagens de rejeito utilizados e seu resultado pode ser visto na tabela 19:

**Tabela 19 - Teste de Tukey para as porcentagens de rejeito e 7,5% de cal hidratada**

Proporção de rejeito (%)	Resistência à compressão média (MPa)*
92,50	6,76 a
69,38	8,31 b
23,13	10,30 c
0,00	11,97 d

\* Médias com letras diferentes diferem entre si a 5% de significância

Fonte: Autoria própria (2022)

O teste de Tukey mostrou que existe diferença significativa na resistência à compressão entre utilizar 23,13%, 69,38% e 92,50% de rejeito, isto evidencia que ao se utilizar mais que 20% de rejeito haverá perda significativa de resistência à compressão até a substituição total da areia pelo rejeito para traços com 7,5% de cal hidratada.

Ao se comparar com o traço referência (T2) é possível perceber que quanto maior a quantidade de rejeito utilizado menor será a resistência à compressão obtida para traços produzidos com 7,5% de cal hidratada.

#### ➤ ANOVA para proporções com 8,33% de cal hidratada

A tabela 20 mostra o resultado da ANOVA da resistência à compressão em relação ao rejeito para os cp's produzidos com 8,33% de cal hidratada.

**Tabela 20 - ANOVA da resistência em função do rejeito com 8,33% de cal hidratada**

Fonte	SQ	G.L	QM	F	p-valor
Rejeito	84,522	3	28,174	101,190	2,90E <sup>-9</sup>
Erro	3,620	13	0,278		
Total	88,142	19			

Fonte: Autoria própria (2022)

O resultado da ANOVA na tabela 20 mostrou que o rejeito exerce influência estatisticamente significativa (ao nível de significância de 5%) diminuindo a resistência à compressão ao se variar entre as quantidades de 30% à 91,67% nos cp's.

O teste de Tukey foi realizado a fim de verificar se existe diferença significativa nas médias das resistências entre as diferentes porcentagens de rejeito utilizados e seu resultado pode ser visto na tabela 21:

**Tabela 21 - Teste de Tukey para as porcentagens de rejeito e 8,33% de cal hidratada**

Proporção de rejeito (%)	Resistência à compressão média (MPa)*
60,00	9,93 a
91,67	10,46 a
30,00	11,84 b
0,00	16,27 c

\* Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si a 5% de significância

Fonte: Autoria própria (2022)

O teste de Tukey mostrou que existe diferença significativa na resistência à compressão entre utilizar 30,00%, 60,00% e 91,67% de rejeito, porém entre 60,00% e 91,67% de rejeito, há um pequeno aumento na resistência média mas não significativa (ao nível de 5% de significância), isto evidencia que ao se utilizar mais que 30% de rejeito para traços com 8,33% de cal hidratada haverá perda significativa de resistência à compressão até a substituição total da areia pelo rejeito.

Ao se comparar com o traço referência (H) é possível perceber que quanto maior a quantidade de rejeito utilizado menor será a resistência à compressão obtida para traços produzidos com 8,33% de cal hidratada.

#### ➤ ANOVA para proporções com 10% de cal hidratada

A tabela 22 mostra o resultado da ANOVA da resistência à compressão em relação ao rejeito para os cp's produzidos com 10% de cal hidratada.

**Tabela 22 - ANOVA da resistência em função do rejeito com 10% de cal hidratada**

Fonte	SQ	G.L	QM	F	p-valor
Rejeito	153,095	3	51,032	71,151	2,54E <sup>-8</sup>
Erro	9,324	13	0,717		
Total	162,419	16			

Fonte: Autoria própria (2022)

O resultado da ANOVA na tabela 22 mostrou que o rejeito exerce influência estatisticamente significativa (ao nível de significância de 5%) diminuindo a resistência à compressão ao se variar entre as quantidades de 30% à 90% nos cp's.

O teste de Tukey foi realizado a fim de verificar se existe diferença significativa nas médias das resistências entre as diferentes porcentagens de rejeito utilizados e seu resultado pode ser visto na tabela 23:

**Tabela 23 - Teste de Tukey para as porcentagens de rejeito e 10% de cal hidratada**

Proporção de rejeito (%)	Resistência à compressão média (MPa)*
90,00	11,70 a
30,00	13,46 b
45,00	14,40 b
0,00	19,26 c

\* Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si a 5% de significância

Fonte: Autoria própria (2022)

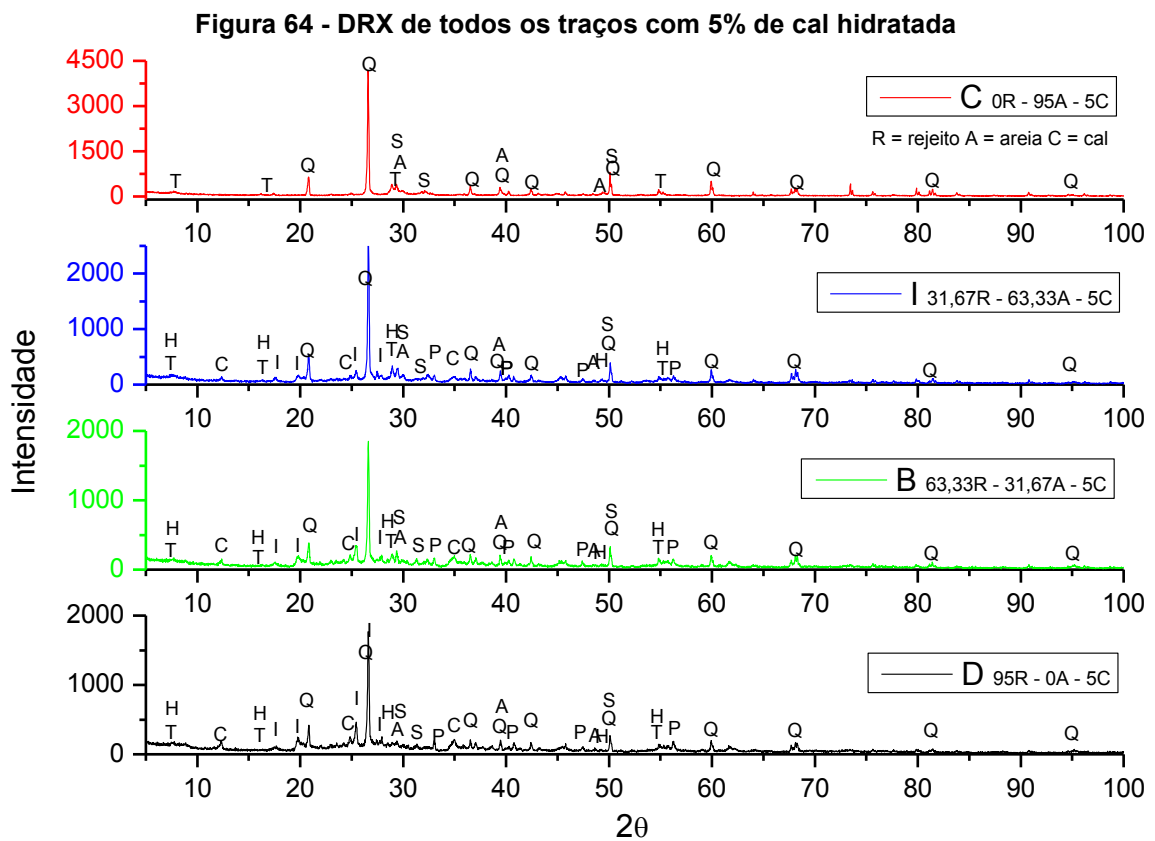
O teste de Tukey mostrou que existe diferença significativa na resistência à compressão entre utilizar 30%, 45% e 90% de rejeito, porém entre 30% e 45% de rejeito, há uma pequena queda na resistência média mas não significativa (ao nível de 5% de significância), isto evidencia que ao se utilizar mais que 45% de rejeito para traços com 10% de cal hidratada haverá perda significativa de resistência à compressão até a substituição total da areia pelo rejeito.

Ao se comparar com o traço referência (T7) é possível perceber que quanto maior a quantidade de rejeito utilizado menor será a resistência à compressão obtida para traços produzidos com 10% de cal hidratada.

Através de todos os resultados analisados para a resistência à compressão é possível perceber que a cal hidratada é a principal variável responsável pelo ganho de resistência e que o rejeito responde pela queda nas resistências à compressão. Porém, apesar do rejeito diminuir a resistência à compressão, ainda foram obtidos valores de resistências que o permitem ser utilizados na produção de bsc segundo as classes de resistências da NBR 14974-1 (ASSOCIAÇÃO..., 2003).

#### 4.2.2 Difração de Raios X

As figuras 64, 65 e 66 mostram as análises de DRX realizadas nos traços que contém 5%, 7,5% e 10% de cal hidratada que foram utilizados para obtenção e teste do modelo de superfície de resposta. As análises foram agrupadas conforme as quantidades de cal hidratada utilizadas.

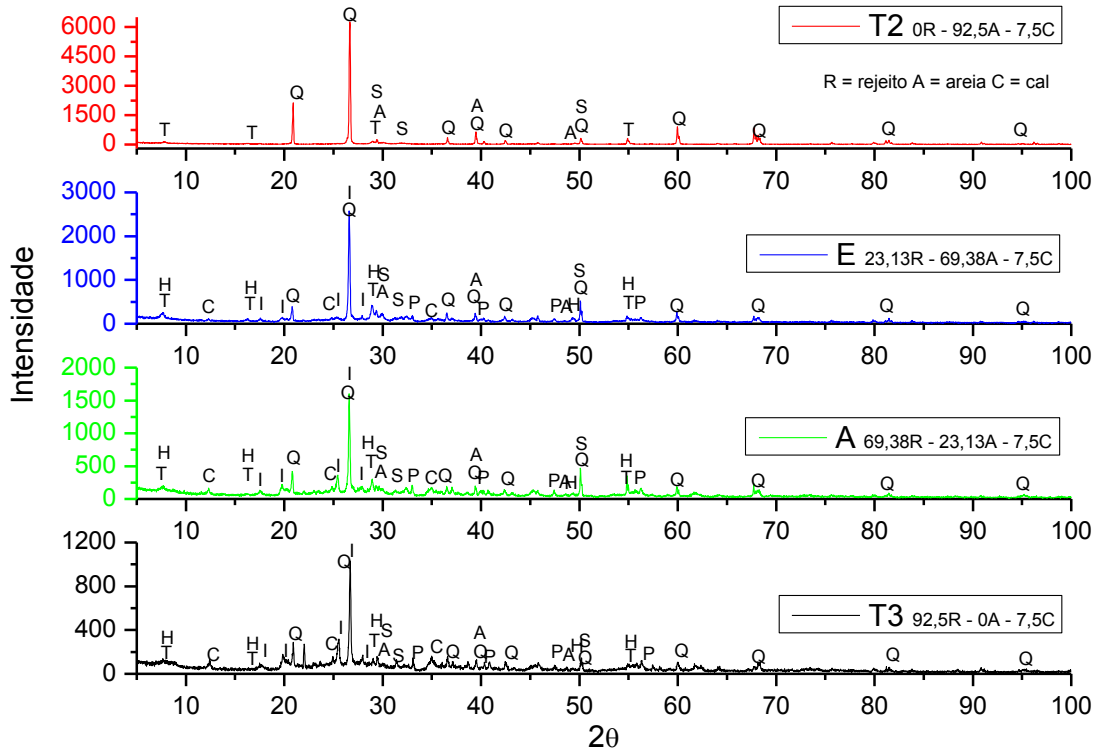


T = tobermorita Q = quartzo C = caulinita I = ilita P = pirita A = calcita S = C-S-H H = C-A-S-H

Fonte: Autoria própria (2022)

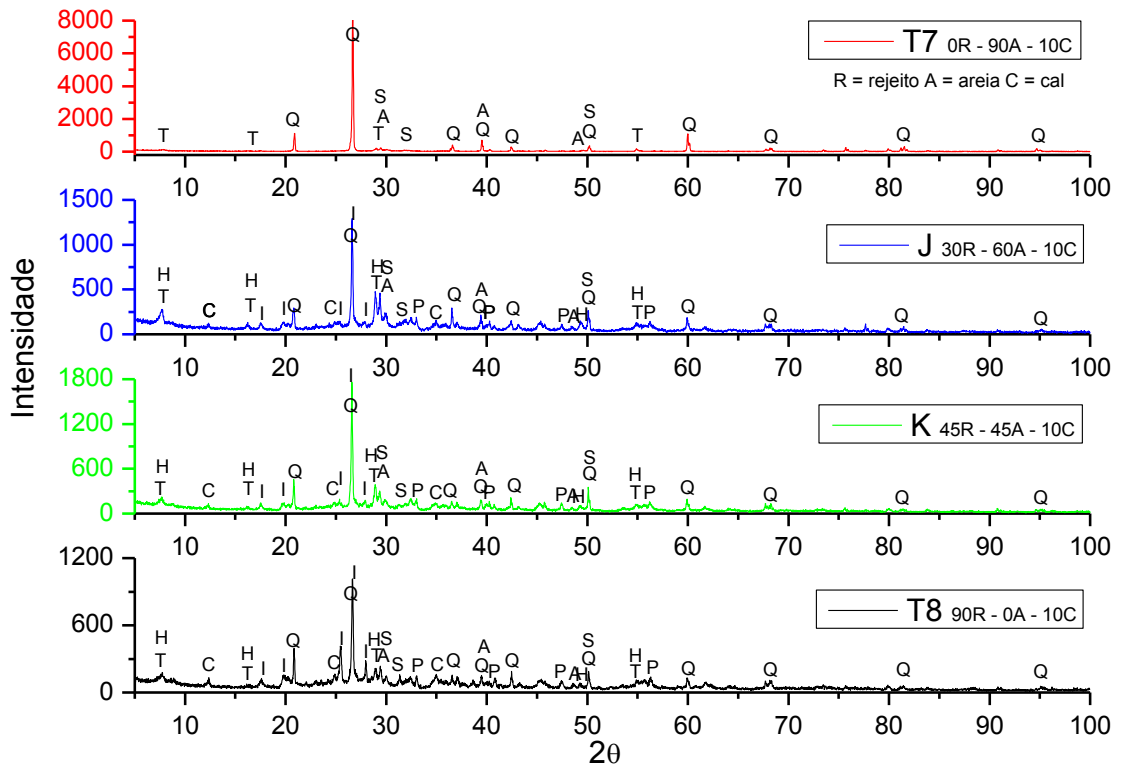


**Figura 65 - DRX de todos os traços com 7,5% de cal hidratada**



Fonte: Autoria própria (2022)

**Figura 66 - DRX de todos os traços com 10% de cal hidratada**



Fonte: Autoria própria (2022)

As análises presentes nas figuras 64, 65 e 66 mostraram as principais fases mineralógicas presentes em todos os traços estudados. Em todos os traços com ausência de rejeito foram identificadas a tobermorita e silicatos de cálcio hidratados de estequiometria variada (C-S-H) bem como quartzo presente nos grãos de areia e calcita como resultado da carbonatação da cal hidratada.

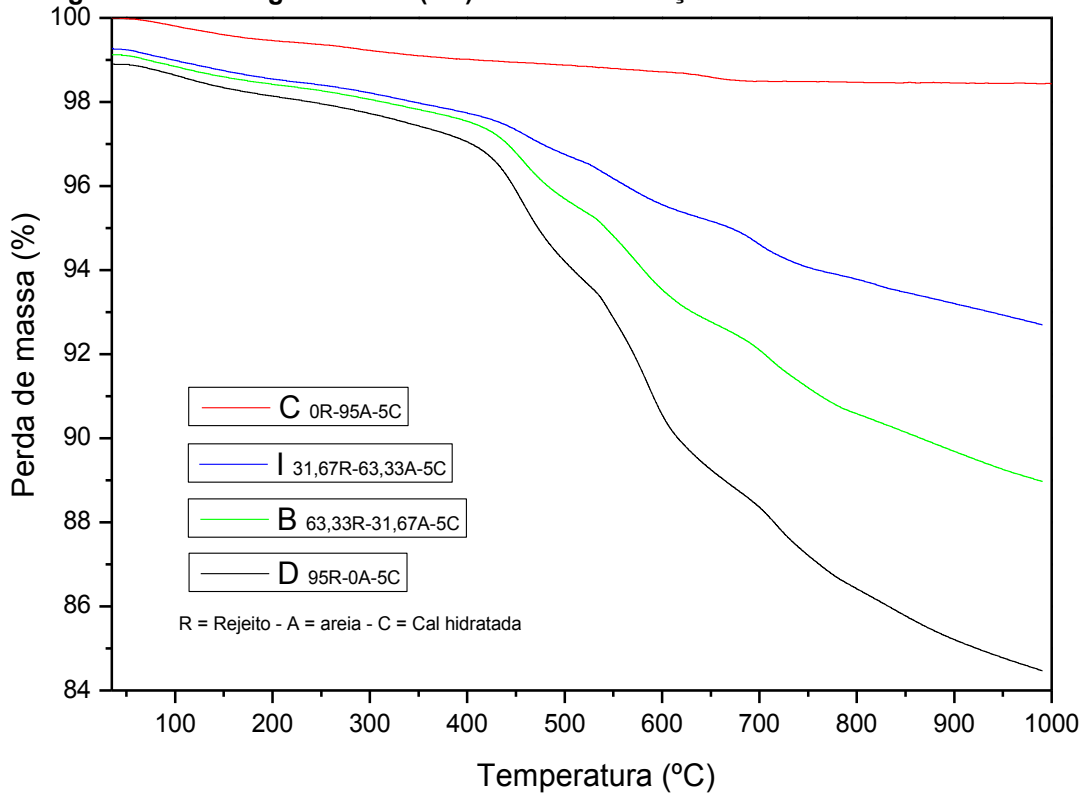
Para os traços com rejeitos, além das fases citadas acima é possível identificar os minerais presentes no rejeito como caulinita, illita e pirita e a presença de alumino silicato de cálcio hidratado (C-A-S-H) que é formado no processo de autoclavagem devido à presença de alumínio proveniente do rejeito.

As análises de DRX de todos os traços mostraram que independentemente da quantidade de cal hidratada todas as fases mineralógicas citadas acima foram formadas. Em relação ao rejeito, o processo de autoclavagem conjuntamente com a areia e a cal hidratada não alterou sua estrutura mineralógica inicial e nem prejudicou a formação das fases silicatadas responsáveis pela resistência à compressão dos corpos de prova.

#### 4.2.3 Análise Térmica

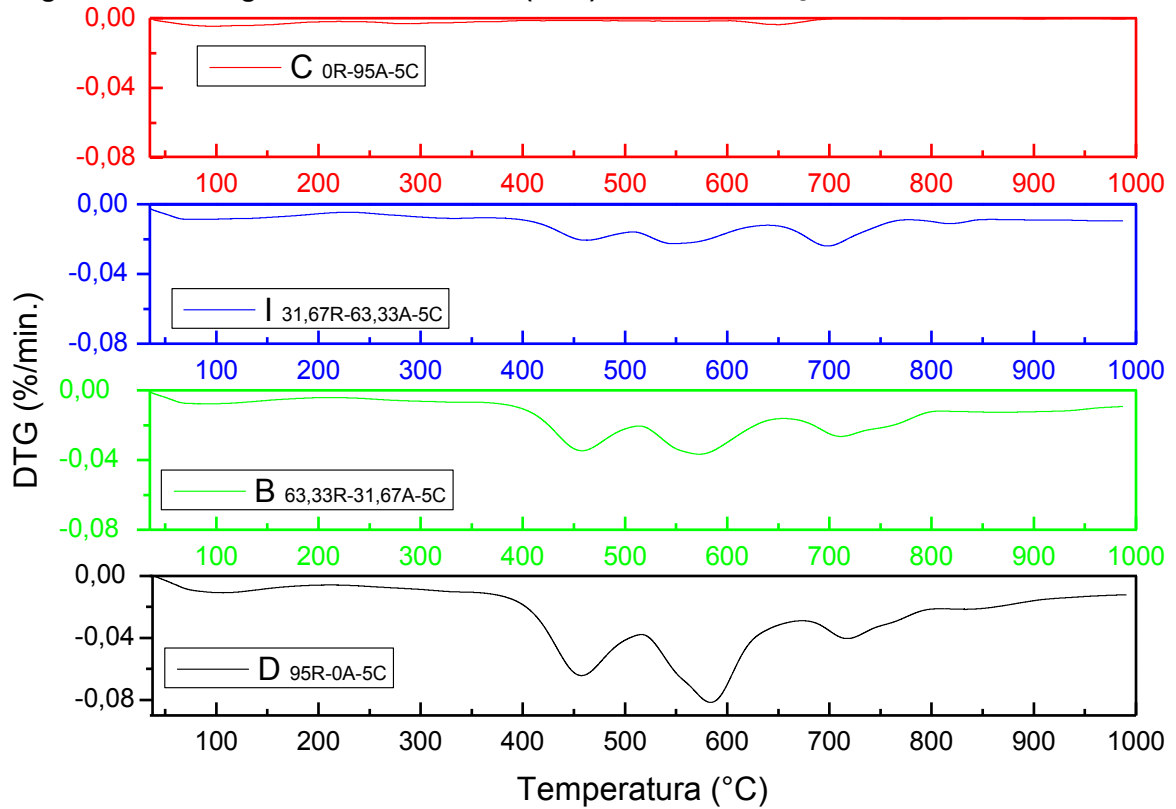
As figuras 67 a 72 mostram as análises térmicas realizadas nos traços que contém 5%, 7,5% e 10% de cal hidratada que foram utilizados para obtenção e teste do modelo de superfície de resposta. As análises foram agrupadas conforme as quantidades de cal hidratada utilizadas.

**Figura 67 - Termogravimetria (TG) de todos os traços com 5% de cal hidratada**



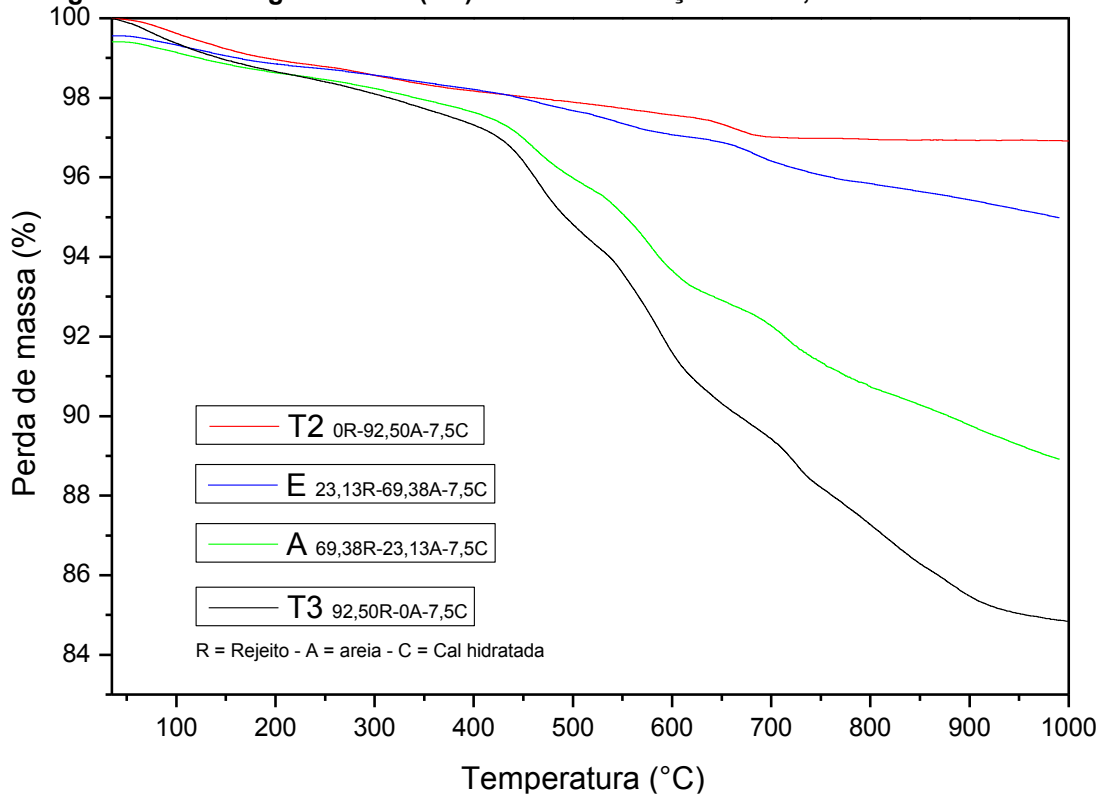
Fonte: Autoria própria (2022)

**Figura 68 - Termogravimetria derivativa (DTG) de todos os traços com 5% de cal hidratada**



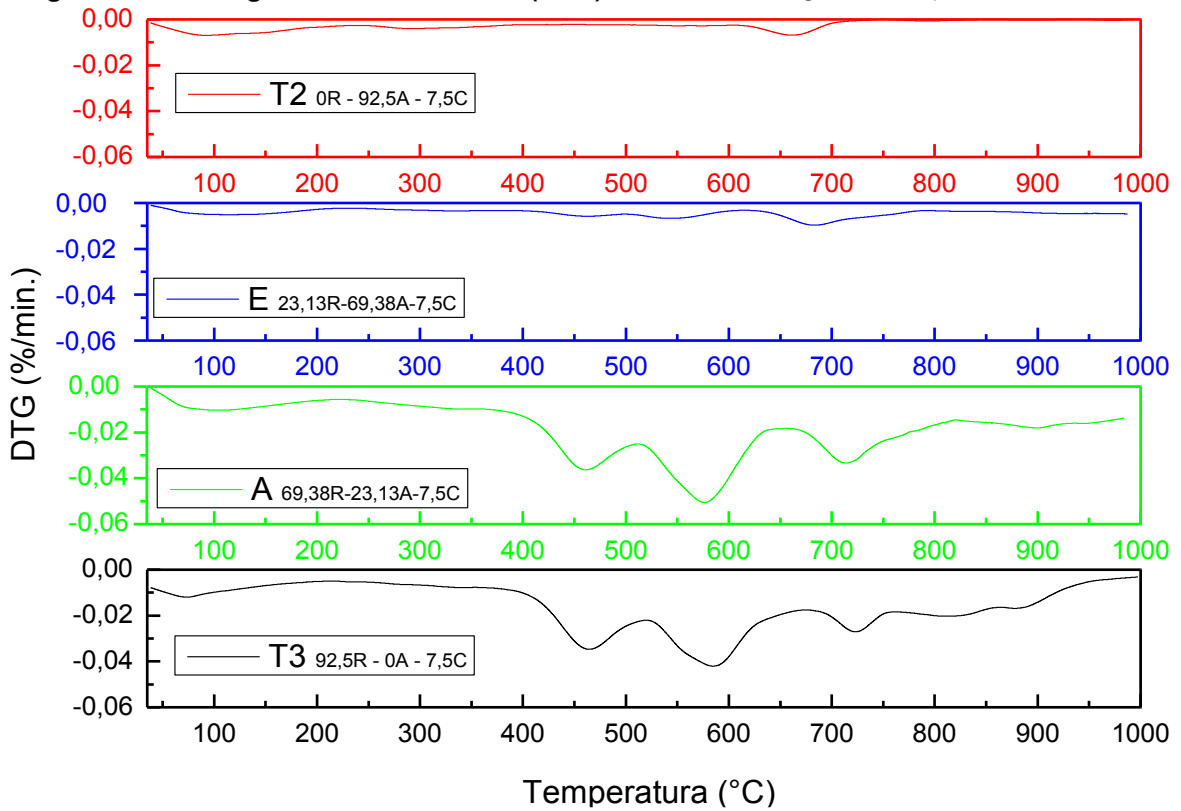
Fonte: Autoria própria (2022)

**Figura 69 - Termogravimetria (TG) de todos os traços com 7,5% de cal hidratada**



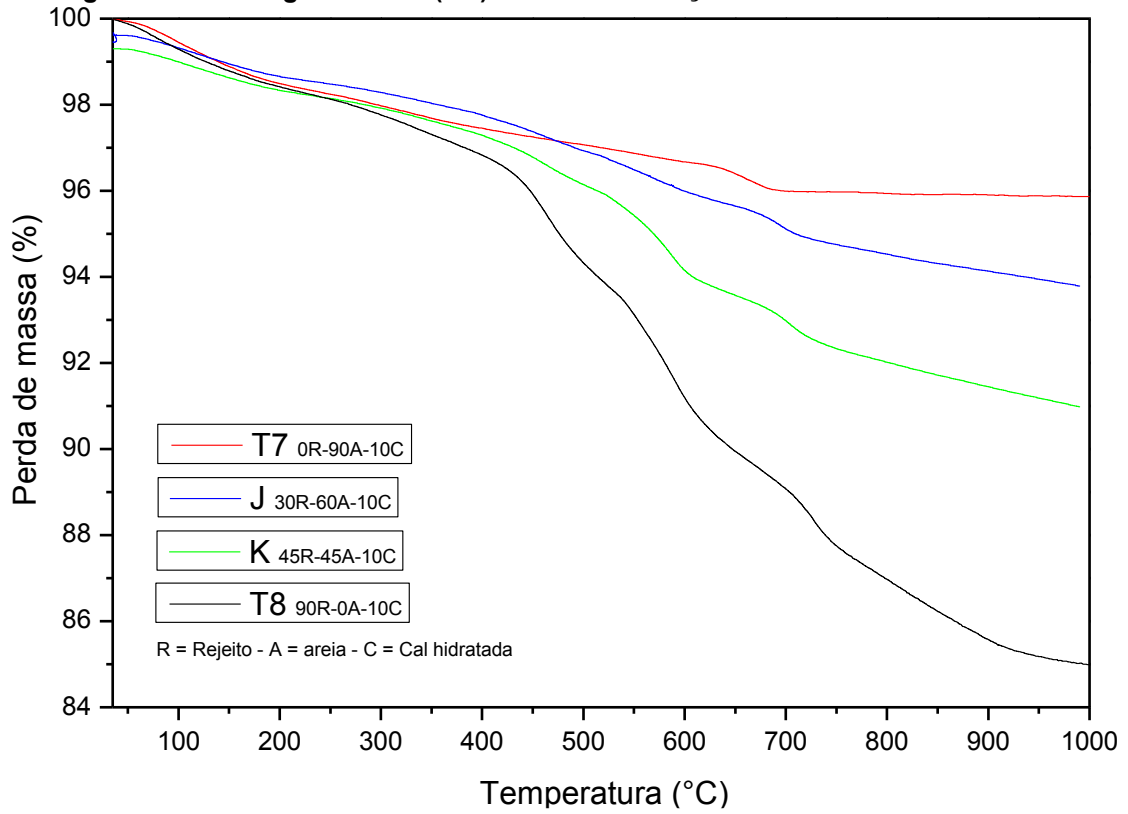
Fonte: Autoria própria (2022)

**Figura 70 - Termogravimetria derivativa (DTG) de todos os traços com 7,5% de cal hidratada**



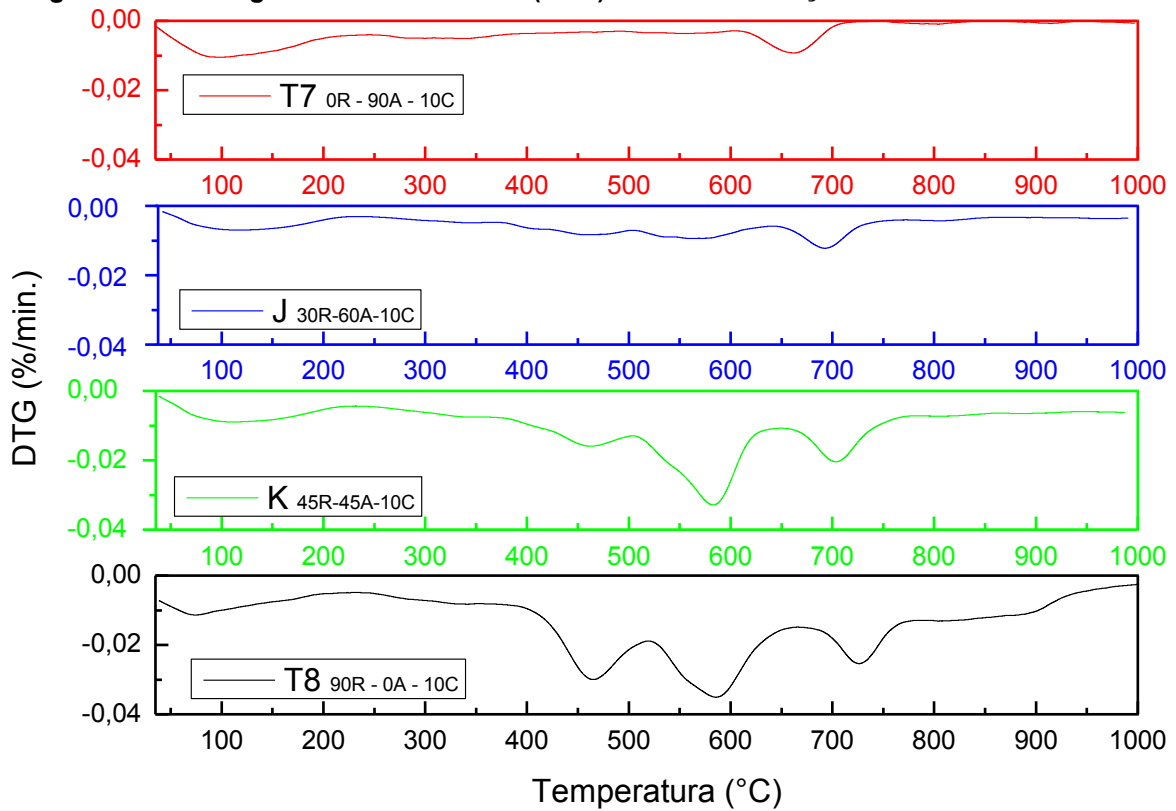
Fonte: Autoria própria (2022)

**Figura 71 - Termogravimetria (TG) de todos os traços com 10% de cal hidratada**



Fonte: Autoria própria (2022)

**Figura 72 - Termogravimetria derivativa (DTG) de todos os traços com 10% de cal hidratada**



Fonte: Autoria própria (2022)

Através das análises mostradas nas figuras 67 à 72 foi possível identificar diferentes eventos de perdas de massa (TG) evidenciadas pelos respectivos picos de DTG e em diferentes temperaturas, sendo:

- 100°C à 240°C: Segundo Sauciunas e colaboradores (2022), esta faixa de perda de massa é referente à desidratação da tobermorita e fases silicatadas hidratadas de estequiometria variada (C-S-H). Esta faixa de perda de massa foi observada para todos os traços, indicando a formação de tobermorita e C-S-H em todas as proporções de cal hidratada estudadas.
- 250°C à 360°C: Segundo Klimesch e colaboradores (1999) esta faixa de perda de massa é referente à desidratação das fases alumino silicato de cálcio hidratado (C-A-S-H). Esta faixa de perda de massa foi observada para todos os traços que contém rejeitos e em todas as proporções de cal hidratada estudadas.
- 400°C à 650°C: nessa faixa de temperatura ocorre praticamente três eventos de perda de massa simultaneamente, onde segundo Zhang e colaboradores (2014) ocorre a decomposição térmica da pirita (400° à 600°C) transformando-se em pirrotita e segundo Meyers e Speyer (2003) ocorre a desidroxilação da caulinita (450°C à 500°C) e da illita (500°C à 650°C). Esta faixa de perda de massa foi observada para todos os traços que contém rejeitos e em todas as proporções de cal hidratada estudadas.
- 650°C à 800°C: nessa faixa de temperatura ocorre praticamente dois eventos de perda de massa simultaneamente, onde segundo Connan e colaboradores (2006) ocorre a descarbonatação da calcita (650°C à 750°C) e segundo Xu e colaboradores (2018) ocorre a pirólise de hidrocarbonetos e matéria orgânica proveniente do carvão. Esta faixa de perda de massa foi observada para todos os traços que contém rejeitos e em todas as proporções de cal hidratada estudadas.

Ainda para os traços sem presença de rejeito (C, T2 e T7) foi observada uma perda de massa entre as faixas de 250°C à 380°C cujo evento de perda de massa é desconhecido, uma vez que a areia é praticamente formada apenas por quartzo, e a cal hidratada não apresentou traços de óxido de magnésio significativos.

Acredita-se que esta perda de massa possa ser ocasionada devido à alguma decomposição oriunda da reação da areia e cal na atmosfera de análise (N<sub>2</sub>) desconhecida, porém somente uma investigação mais profunda das propriedades da areia utilizada poderá responder esta questão.

Através das faixas de temperaturas analisadas, foi possível quantificar as porcentagens de perdas de massa de cada traço. Os valores destas porcentagens se encontram na tabela 24.

**Tabela 24 - Temperaturas e porcentagens de perdas de massa das amostras**

Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa da amostra (%)											
	C*	I*	B*	D*	T2**	E**	A**	T3**	T7***	J***	K***	T8***
100° - 240°	0,42	0,56	0,54	0,64	0,81	0,58	0,64	0,91	1,15	0,80	0,81	1,11
250° - 360°	-	0,48	0,50	0,59	-	0,37	0,57	0,75	-	0,50	0,58	0,92
400° - 650°	-	2,57	4,77	7,80	-	1,33	4,72	7,00	-	2,11	3,72	6,88
600° - 750°	0,24	-	-	-	0,59	-	-	-	0,70	-	-	-
650° - 800°	-	1,39	2,19	2,83	-	1,04	2,17	3,04	-	1,12	1,55	2,97

(\*) - 5% de cal h. - (\*\*) - 7,5% de cal h. - (\*\*\*) - 10% de cal h.

**Fonte: Autoria própria (2022)**

Através dos dados mostrados na tabela 24 observou-se que a quantidade de fases silicatadas hidratadas (tobermorita, C-S-H e C-A-S-H) aumentam à medida que a quantidade de rejeito aumenta, independentemente da quantidade de cal hidratada, o que está em concordância com os estudos de Arabi e colaboradores (2015), o mesmo comportamento foi observado para os outros eventos de perdas de massa e já era de se esperar, uma vez que quanto mais rejeito, maior a perda de massa dos compostos.

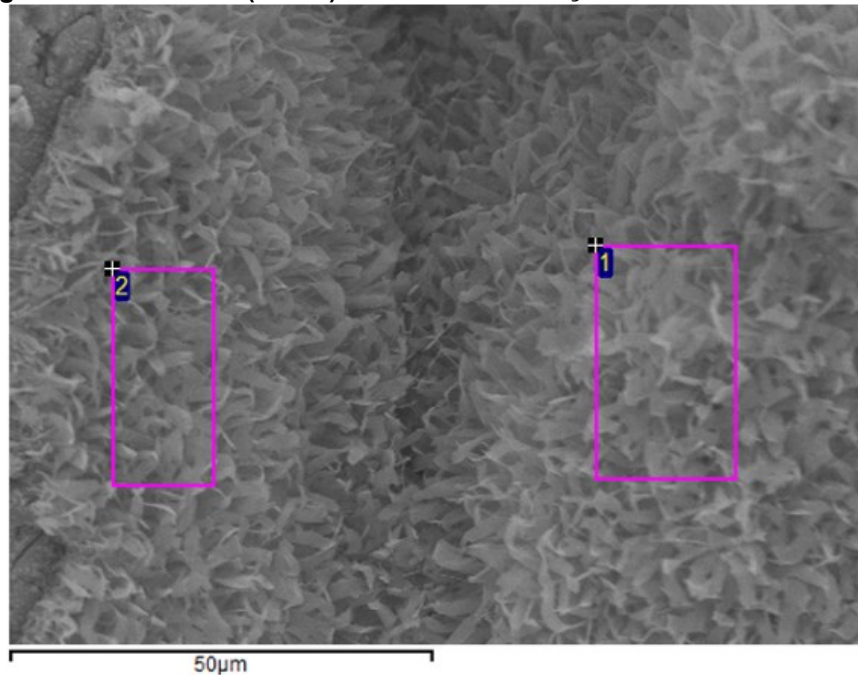
É possível observar que praticamente toda a cal hidratada em todos os traços foram consumidas para formação das fases silicatadas, uma vez que não foi observado perda de massa característica da desidroxilação da portlandita, que se inicia à 360°C e a fase portlandita não foi observada pelas análises de DRX.

Ainda observando as quantidades de fases silicatadas formadas, notou-se que suas quantidades foram inversamente proporcionais às resistências à compressão observadas na figura 63. É possível que este fato possa ter ocorrido justamente pela menor quantidade de areia nos traços, onde os cristais das fases silicatadas se desenvolvem formando o esqueleto granular concomitante com a areia, entrelaçando-os entre si e promovendo o aumento da resistência à compressão.

#### 4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-x (EDS)

As figuras 73 à 81 mostram as análises de MEV-EDS realizadas em alguns traços que contém 5%, 7,5% e 10% de cal hidratada que foram utilizados para obtenção e teste do modelo de superfície de resposta.

**Figura 73 - MEV-EDS (2500x) da amostra de traço C - 5% de cal hidratada**

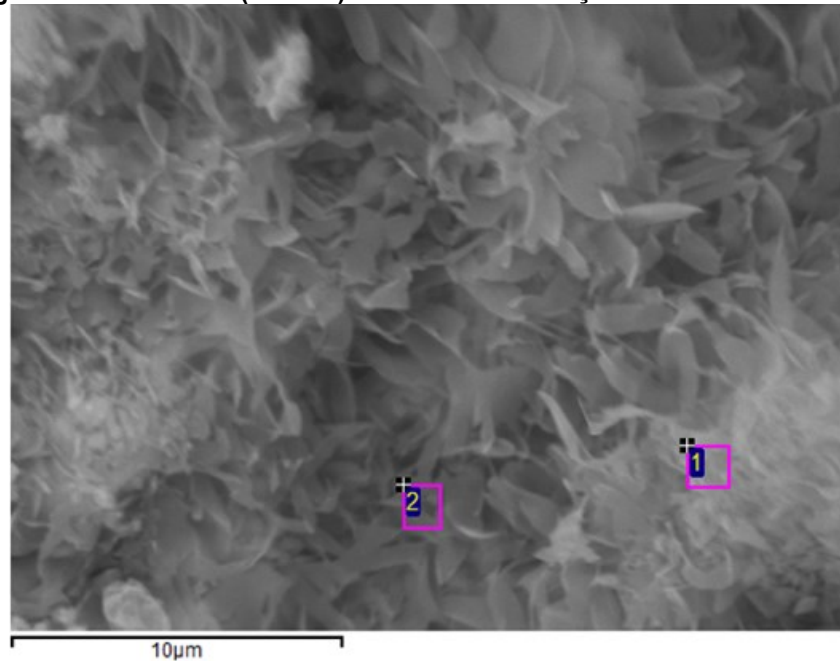


Ponto	Elemento - Detecção por EDS								Total
	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Cu	
1	10,16	58,71	0,3	1,99	17,42	11,16	0,26	0	100
2	10,08	43,92	0	1,65	26,93	17,08	0,34	0	100

**Fonte: Autoria própria (2022)**



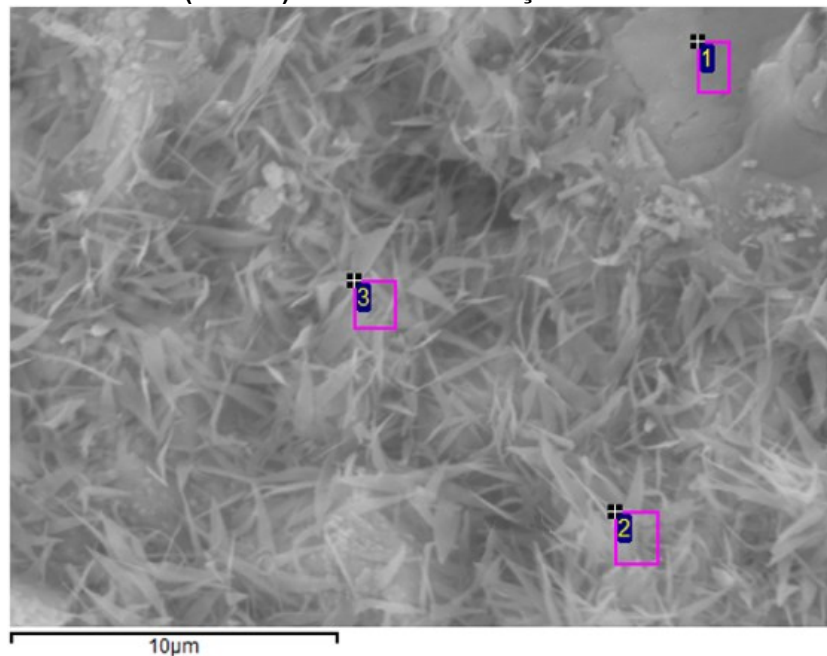
**Figura 74 - MEV-EDS (10000x) na amostra de traço I - 5% de cal hidratada**



Ponto	Elemento - Detecção por EDS									Total
	O	Na	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Cu	
1	59,17	0,36	4,51	13,87	3,62	0,26	14,89	3,06	0,27	100
2	40,99		3,99	7,54	18,83	0,21	13,35	14,74	0,34	100

**Fonte: Autoria própria (2022)**

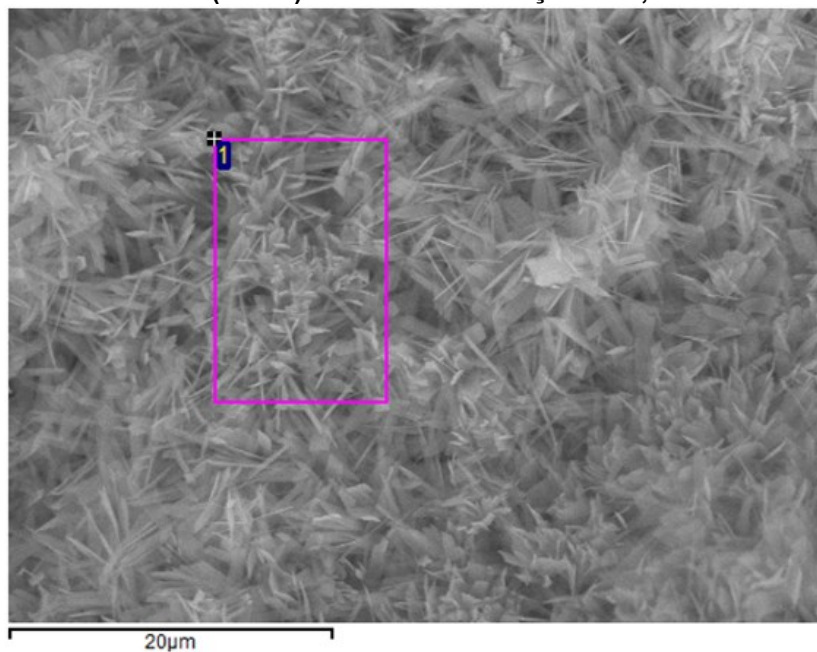
**Figura 75 - MEV-EDS (10000x) na amostra de traço D - 5% de cal hidratada**



Ponto	Elemento - Detecção por EDS										Total
	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	
1	63,86	0,66	0,81	8,2	21,91	0	2,18	1,55	0,12	0,72	100
2	64,04	0,42	0,79	6,47	18,06	0	1,09	7,22	0,18	1,74	100
3	57,24	0,36	0,93	6,57	16,75	1,63	1,03	13,04	0,28	2,16	100

**Fonte: Autoria própria (2022)**

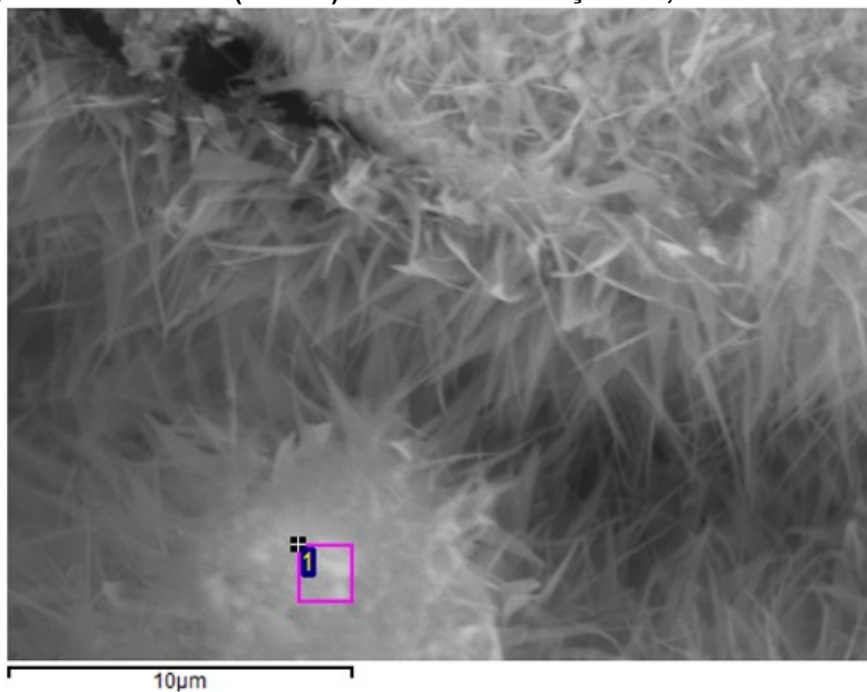
Figura 76 - MEV-EDS (5000x) na amostra de traço T2 - 7,5% de cal hidratada



Ponto	Elemento - Detecção por EDS						Total
	C	O	Al	Si	Ca	Fe	
1	8,38	47,73	1,27	29,27	12,88	0,48	100

Fonte: Autoria própria (2022)

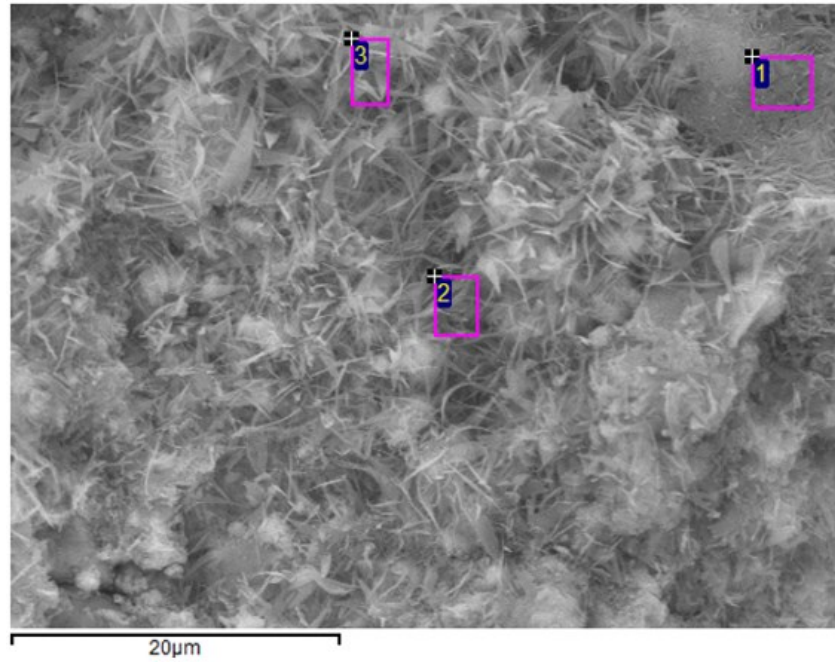
Figura 77 - MEV-EDS (10000x) na amostra de traço A - 7,5% de cal hidratada



Ponto	Elemento - Detecção por EDS										Total
	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	
1	65,42	0,25	0,35	6,53	12,83	1,25	0,75	11,5	0,14	0,97	100

Fonte: Autoria própria (2022)

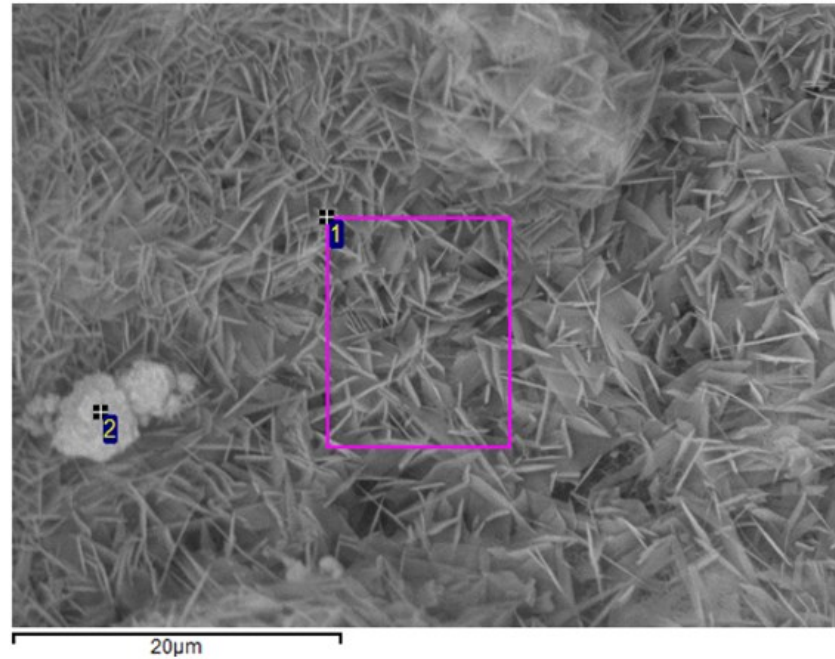
Figura 78 - MEV-EDS (5000x) na amostra de traço T3 - 7,5% de cal hidratada



Ponto	Elemento - Detecção por EDS										Total
	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	
1	46,22	0	0,43	11,12	21,58	1,05	1,7	14,54	0,36	3,01	100
2	51,79	0,41	0,49	10,07	20,51	0,75	1,62	11,56	1,1	1,68	100
	51,31	0	0,68	11,49	20,51	1,06	1,69	11,1	0,31	1,86	100

Fonte: Autoria própria (2022)

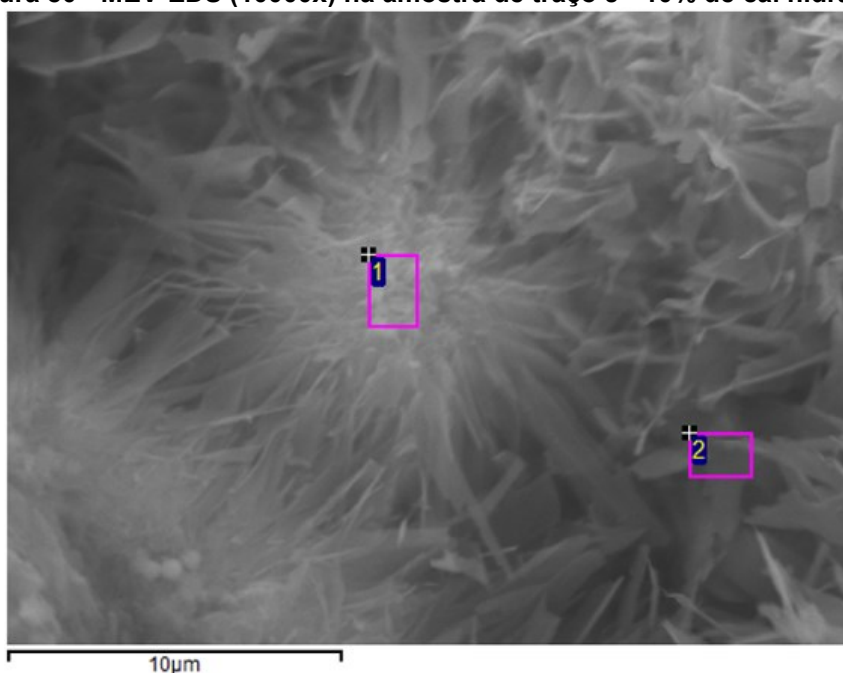
Figura 79 - MEV-EDS (5000x) na amostra de traço T7 - 10% de cal hidratada



Ponto	Elemento - Detecção por EDS								Total
	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe	
1	0	53,64	0,6	1,11	20,96	22,24	0,4	1,05	100
2	7,81	58,31	0	0,68	13,93	18,99	0	0,27	100

Fonte: Autoria própria (2022)

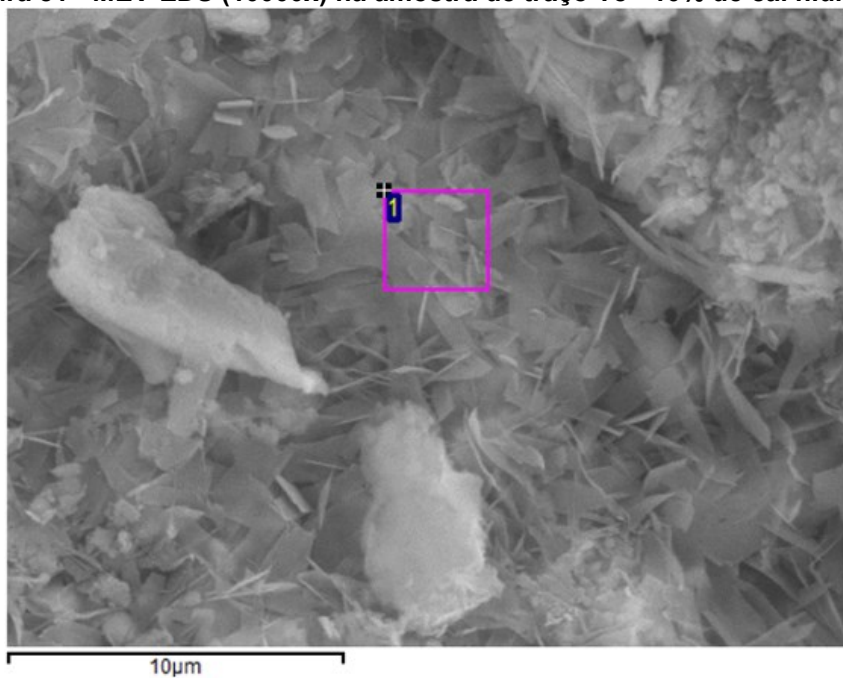
Figura 80 - MEV-EDS (10000x) na amostra de traço J - 10% de cal hidratada



Ponto	Elemento - Detecção por EDS								Total
	C	O	Na	Al	Si	K	Ca	Fe	
1	5,63	56,48	0,26	3,01	16,1	0,27	18,01	0,26	100
2	0	48,39	0,22	3,58	23,53	0,33	23,51	0,45	100

Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 81 - MEV-EDS (10000x) na amostra de traço T8 - 10% de cal hidratada



Ponto	Elemento - Detecção por EDS								Total
	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	
1	57,82	0,42	5,67	14,65	1,12	0,69	18,44	1,19	100

Fonte: Autoria própria (2022)

Pelas análises mostradas nas figuras 73 à 81 notou-se que:

- Em relação aos traços sem presença de rejeito (C, T2 e T7) notou-se a formação de estruturas cristalinas bem definidas na forma de tobermorita para os traços T2 e T7, já para o traço C a estrutura é mais semelhante a fases C-S-H de estequiometria variada, isto é possível uma vez que a quantidade de cal hidratada para este traço é a menor (5%).

Os pontos analisados pelo EDS de todos estes traços mostraram a presença majoritária de Si, Ca e O indicando a formação destas fases silicatadas descritas. Estas análises sugerem que a partir de 7,5% de cal hidratada a formação de tobermorita é majoritária.

- Em relação aos traços com presença de rejeito e areia (I, A e J) notou-se a formação de estruturas cristalinas bem definidas na forma de ripas, que são características da fase C-A-S-H na forma de al-tobermorita. As análises de EDS indicaram a presença majoritária dos elementos Si, Ca, O e Al, corroborando com os resultados mostrados nas análises térmicas e drx destes traços.

Apesar das análises de drx e análises térmicas mostrarem a presença de tobermorita, não observou-se especificamente estas estruturas nos pontos analisados pelo MEV.

- Em relação aos traços sem presença de areia (D, T3 e T8) notou-se a formação das mesmas estruturas cristalinas da fase C-A-S-H na forma de al-tobermorita encontradas para os traços I, A e J. As análises de EDS também indicaram a presença majoritária dos elementos Si, Ca, O e Al, corroborando com os resultados mostrados nas análises térmicas e drx destes traços.

Da mesma forma, as análises de drx e análises térmicas destes traços mostraram a presença de tobermorita, porém não se observou especificamente estas estruturas nos pontos analisados pelo MEV.

Ainda observando os traços sem presença de rejeito, notou-se que houve a formação destes cristais que são responsáveis pelo ganho de resistência à compressão dos corpos de prova, porém é possível notar por análises adicionais de MEV nos traços D, T3 e T8 (figuras 1 a 6 - ANEXO B) que seu crescimento também ocorre por cima das partículas de rejeito, não permitindo um entrelaçamento dos cristais como é visto em traços com presença de areia.



Este fato pode explicar o porquê destes traços apresentarem mais formação de fases silicatadas (segundo as análises térmicas) mas as menores resistências à compressão entre todas as quantidades de cal hidratada.

### 4.3 MODELO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

#### 4.3.1 Modelo Selecionado

O modelo matemático selecionado que descreve a superfície de resposta dos valores de resistência à compressão (figura 56) em função das proporções de misturas (tabela 7) foi dada pela equação 60:

$$\text{Log}_{10}(\text{Resistência}) = 0,670A + 0,878B + 10,700C - 14,670BC + 15,190BC(B - C) \quad (60)$$

Onde: A = rejeito, B = Areia e C = Cal Hidratada

A equação dada em termos de logaritmo da resistência mostrou que todas as três variáveis influenciam na resistência à compressão. A tabela 25 mostra os dados obtidos para os intervalos de confiança para cada coeficiente e os valores de VIF.

**Tabela 25 - Valores dos parâmetros do modelo**

Parâmetro	Coefficiente	IC <sub>baixo</sub> (95%)*	IC <sub>alto</sub> (95%)*	VIF
A	0,670	0,650	0,690	2,190
B	0,878	0,857	0,899	2,250
C	10,700	9,800	11,600	8,860
BC	-14,670	-17,600	-11,730	34,230
BC(B-C)	15,190	12,090	18,290	19,960

\*IC = Intervalo de Confiança de 95% para o coeficiente

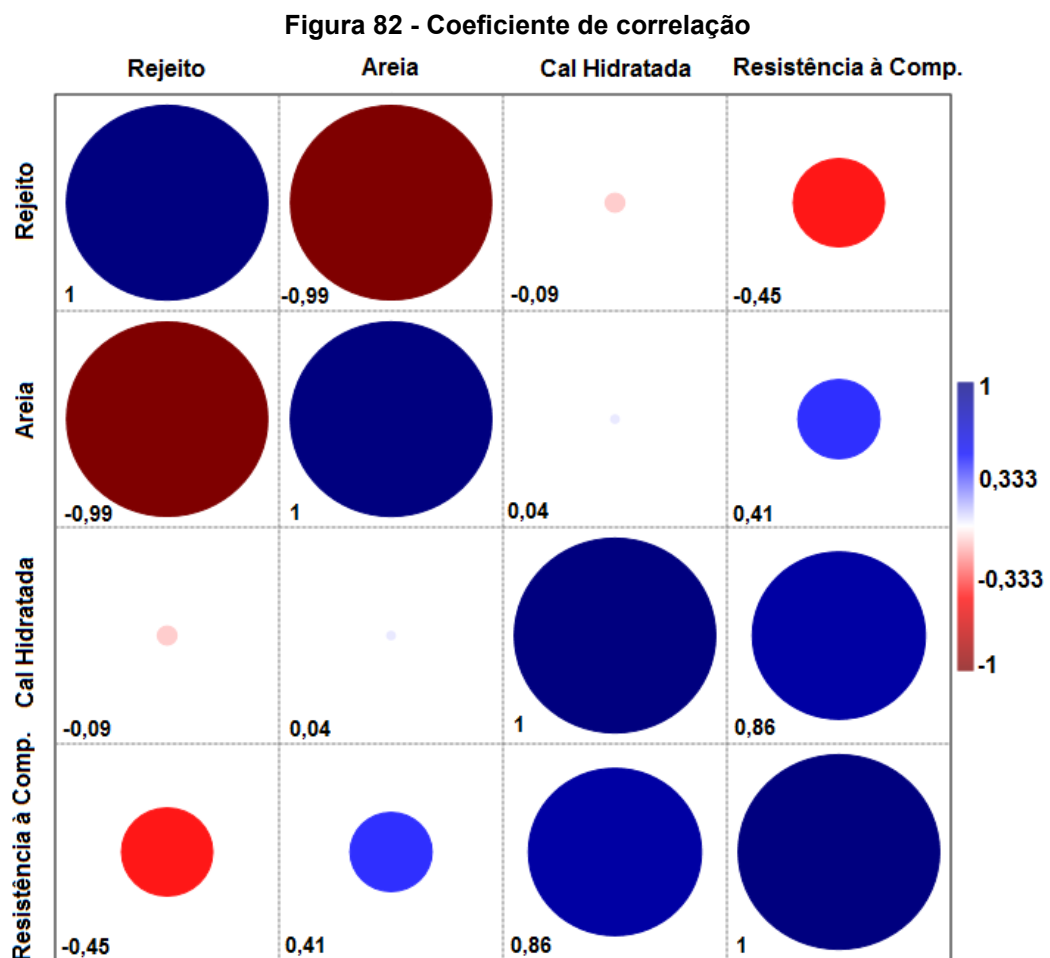
**Fonte: Autoria própria (2022)**

Uma análise dos coeficientes mostrou que a cal hidratada é a variável que mais interfere na resistência, seguido da areia e por último do rejeito. É possível verificar também que a interação entre a cal hidratada e a areia são fatores que interferem na resistência à compressão. Os valores de VIF para as variáveis isoladas ficaram dentro do limite aceitável (<10). Já os valores de VIF para os termos de interação indicam multicolinearidade, o que é esperado visto que a cal hidratada é complemento das quantidades de areia e cal em todos os traços. Apesar de altos, os

valores de VIF obtidos não interferem no processo de interpretação dos coeficientes do modelo. Por possuir Intervalos de confiança relativamente baixos, o modelo selecionado foi testado segundo os critérios descritos nos tópicos listados abaixo.

#### 4.3.1.1 Coeficiente de correlação (R)

A Figura 82 mostra o gráfico com os respectivos valores do coeficiente de correlação entre as variáveis e a resistência à compressão.



Através do gráfico foi possível identificar que a cal hidratada é a variável com maior coeficiente de correlação positivo entre as variáveis ( $R = 0,86$ ), seguido da areia ( $R = 0,41$ ), isto sugere que quanto maior as quantidades destas variáveis, maior é a resistência à compressão dos corpos de prova. Já o rejeito possui um coeficiente de

correlação menor e negativo ( $R = -0,45$ ), sugerindo que quanto maior a presença do rejeito nas misturas, menor será a resistência à compressão dos corpos de prova.

Estes resultados sugerem que as três variáveis possuem influência na resistência à compressão e corroboram com a interpretação dos valores dos coeficientes do modelo.

#### 4.3.1.2 ANOVA, teste de falta de ajuste, coeficiente de determinação e determinação ajustado

A tabela 26 mostra os resultados da ANOVA, teste de falta de ajuste bem como os valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e determinação ajustado ( $R^2_{ajustado}$ ) do modelo selecionado

**Tabela 26 - ANOVA, teste de falta de ajuste,  $R^2$  e  $R^2_{ajustado}$**

Fonte	SQ	GL	QM	F	p-valor	Significante
Modelo	0,961	4	0,240	401,06	< 0,0001	sim
Linear	0,897	2	0,448	748,03	< 0,0001	sim
BC	0,062	1	0,062	103,61	< 0,0001	sim
BC(B-C)	0,059	1	0,059	99,49	< 0,0001	sim
Resíduo	0,019	32	0,0006			
Falta de ajuste	0,0036	6	0,0006	0,99	0,4514	não
Parâmetro						
$R^2$				0,980		
$R^2_{ajustado}$				0,978		

**Fonte: Autoria própria (2022)**

A ANOVA mostrou que o modelo obtido, bem como cada parâmetro é significativo ao nível de 95% de confiança. O teste de falta de ajuste mostrou ser não significativo ao nível de 95% de confiança, o que quer dizer que a variância associada ao modelo obtido é estatisticamente igual à variância associada aos dados de resistência à compressão, ou seja, o modelo pode ser utilizado com confiança para estudos de predição, uma vez que o modelo se ajusta bem aos dados utilizados para sua obtenção.

Os valores de  $R^2$  e  $R^2_{ajustado}$  foram bem próximos, o que indica que a quantidade de parâmetros existentes no modelo (5 parâmetros) não estão sobreajustados. O valor de  $R^2_{ajustado}$  indica que aproximadamente 98% da variabilidade dos dados de resistência à compressão podem ser explicados pelo modelo em função das variáveis estudadas. Para garantir que o modelo possa ser utilizado com



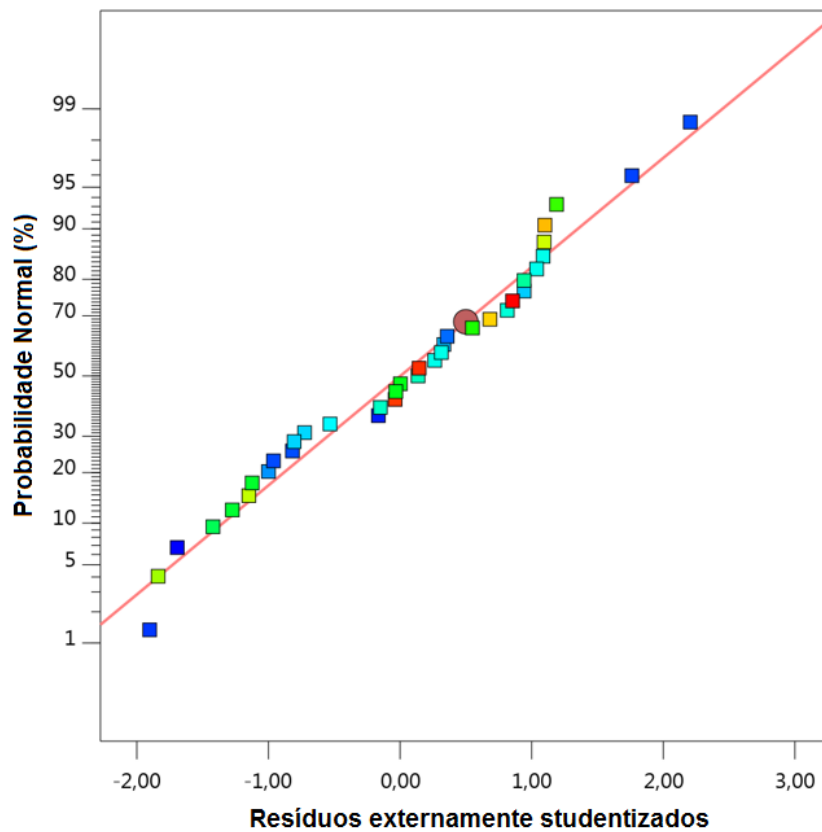
confiança nos estudos de predição e otimização, a análise dos resíduos foi realizada.

#### 4.3.1.3 Análise dos resíduos

A análise dos resíduos foi realizada de forma gráfica conforme os critérios de normalidade, homocedasticidade e independência e apresentados segundo as figuras 83, 84 e 85 respectivamente.

##### ➤ Normalidade:

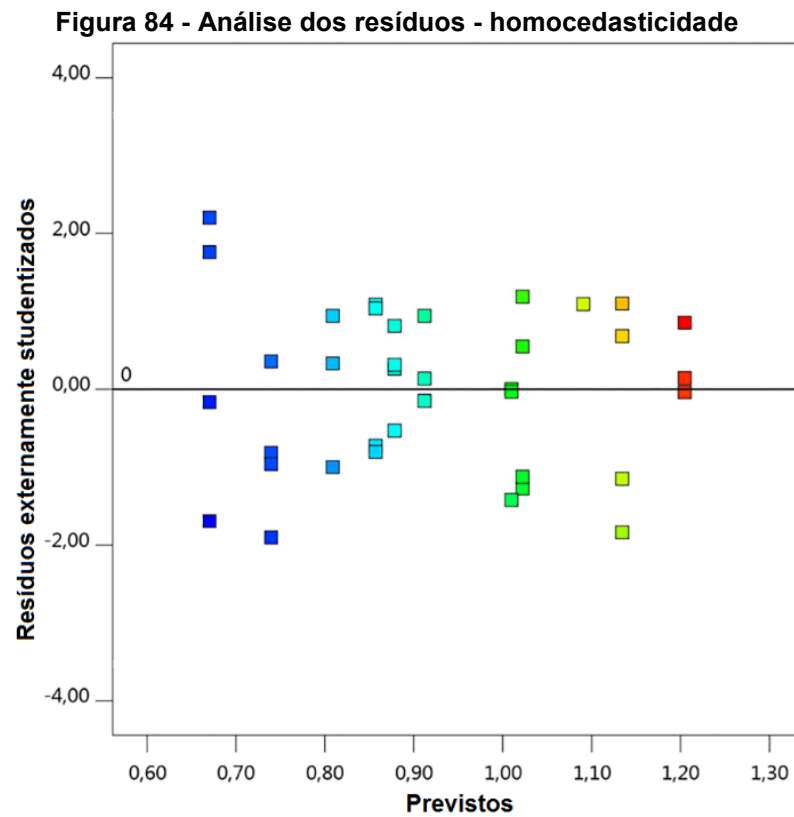
**Figura 83 - Análise dos resíduos - normalidade**



Fonte: Adaptado do Software (2022)

Pela figura 83 notou-se que praticamente todos os pontos se apresentam sob uma reta inclinada dentro do intervalo de probabilidade normal de 99%, o que indica que a hipótese de normalidade dos resíduos não seja descartada. O intervalo dos dados de resíduos externamente studentizados entre  $-2 < x < 3$  não indicam presença de possíveis outliers.

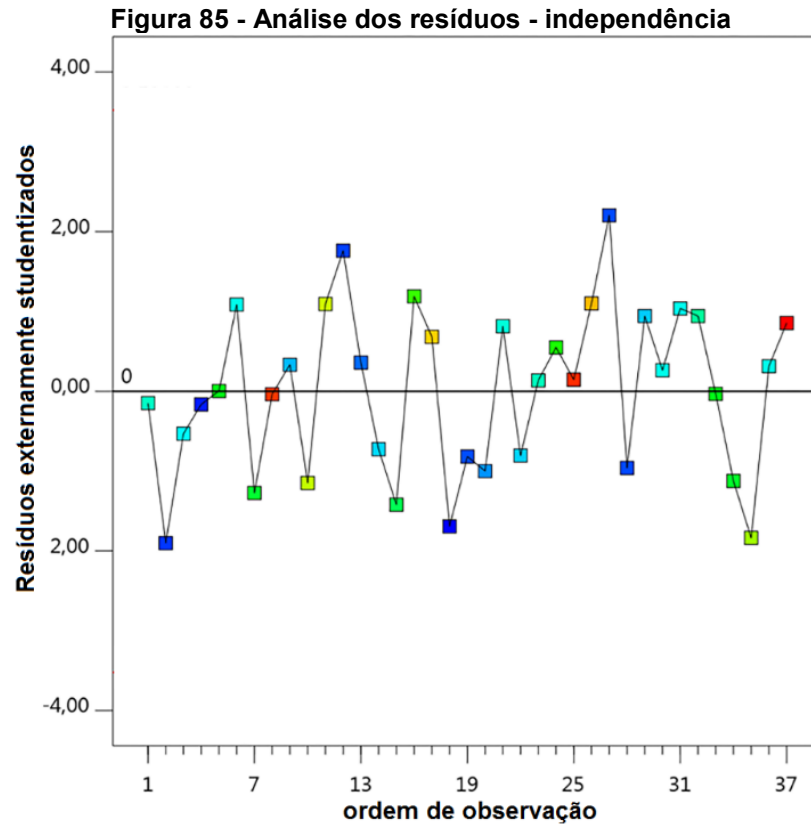
➤ **Homocedasticidade:**



Fonte: Adaptado do *Software* (2022)

Pela figura 84 foi possível verificar que os pontos estão aleatorizados em torno de zero, isto indica que não há motivos para rejeitar a hipótese de homocedasticidade dos resíduos.

➤ **Independência:**

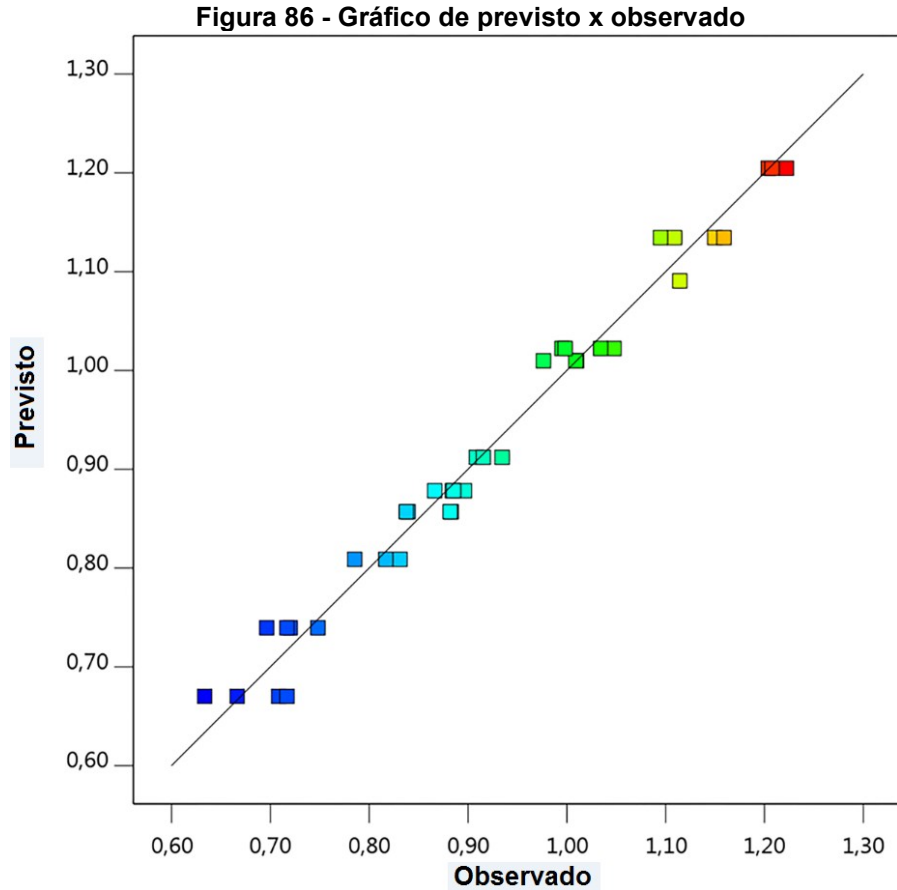


Fonte: Adaptado do *Software* (2022)

Pela figura 85 foi possível verificar que os pontos se encontram de forma aleatória em torno de zero, o que indica ausência de correlação entre os erros. Desta forma não há razões para excluir a hipótese de independência dos resíduos. Por ter todos os critérios de análise de resíduos satisfeitos, o modelo cúbico apresentado na equação 58 foi utilizado para estudos de predição e otimização.

#### 4.3.1.4 Teste de predição

A figura 86 ilustra a capacidade de predição dos valores utilizados para construção do modelo



Fonte: Adaptado do Software (2022)

Pela figura 86 observou-se que o modelo possui boa capacidade em prever os dados que foram utilizados para construção do modelo, corroborando com os altos valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e determinação ajustados ( $R^2_{ajustado}$ ).

A capacidade de predição para proporções de matérias-primas, para proporções diferentes das utilizadas para construção do modelo (tabela 8) pode ser vista na tabela 27.

**Tabela 27 - Predição da resistência à compressão para diferentes proporções**

Tr.	R (%)	A (%)	C (%)	Média Exp. (MPa)	Média Prev. (MPa)	Resíduo (%)	*IC <sub>baixo</sub> 95 %	*IC <sub>alto</sub> 95 %	**IT <sub>baixo</sub> 99% pop	**IT <sub>alto</sub> 99% pop
T1	10,00	84,00	6,00	8,08	8,85	-9,53	8,58	9,15	7,17	10,92
T2	0,00	92,50	7,50	11,97	13,48	-12,61	12,83	14,21	10,76	16,90
T3	92,50	0,00	7,50	6,76	8,60	-27,22	8,25	8,98	6,91	10,70
T4	30,00	61,67	8,33	11,84	10,85	8,36	10,55	11,19	8,81	13,36
T5	60,00	31,67	8,33	9,93	9,39	5,44	9,08	9,75	7,59	11,62
T6	76,00	15,00	9,00	13,31	10,96	17,66	10,47	11,50	8,77	13,69
T7	0,00	90,00	10,00	19,26	21,96	-14,02	20,16	24,00	17,01	28,37
T8	90,00	0,00	10,00	11,70	15,79	-34,96	14,50	17,25	12,23	20,38

R = rejeito, A = Areia, C = Cal Hidratada. \* IC = Intervalo de confiança de 95%. \*\* IT = Intervalo de Tolerância de 95% de confiança para 99% da população.

Fonte: Autoria própria (2022)

Pela tabela 27 notou-se que todos os traços que possuem areia em sua constituição (T1, T2, T4, T5, T6 e T7) obtiveram um erro de predição menor que 18% e apesar das médias dos valores experimentais estar fora dos seus respectivos intervalos de confiança, porém próximos, todos se apresentaram dentro do intervalo de tolerância de 99% para a população, isto quer dizer que o intervalo de tolerância pode ser utilizado com 95% de confiança como critério para estabelecer uma faixa de resistência à compressão que cada traço testado pelo modelo pode obter.

Assim, por exemplo, se for produzidos novos cp's com o traço T5, o modelo especifica com 95% de confiança que 99% de todos os cp's produzidos deste traço terão suas resistências à compressão no intervalo de 7,59 à 11,62 MPa.

Já os traços que são formados apenas por rejeito e areia (T3 e T8) não obtiveram uma boa capacidade de predição, já que seus valores médios de resistências obtiveram erros relativamente altos e se apresentaram fora dos seus respectivos intervalos de confiança e de tolerância.

Sugere-se que este fato tenha relação com a formação das fases silicatadas responsáveis pela resistência à compressão que na ausência dos grãos de areia são formadas sem um suporte e entrelaçamento adequado, como demonstrado pelas análises de MEV-EDS.

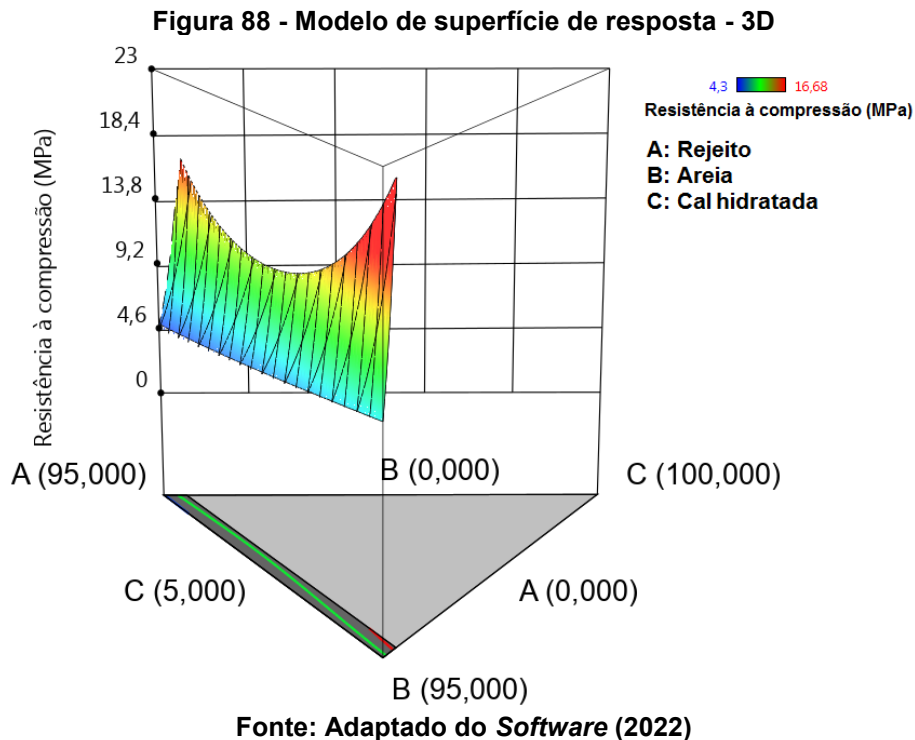
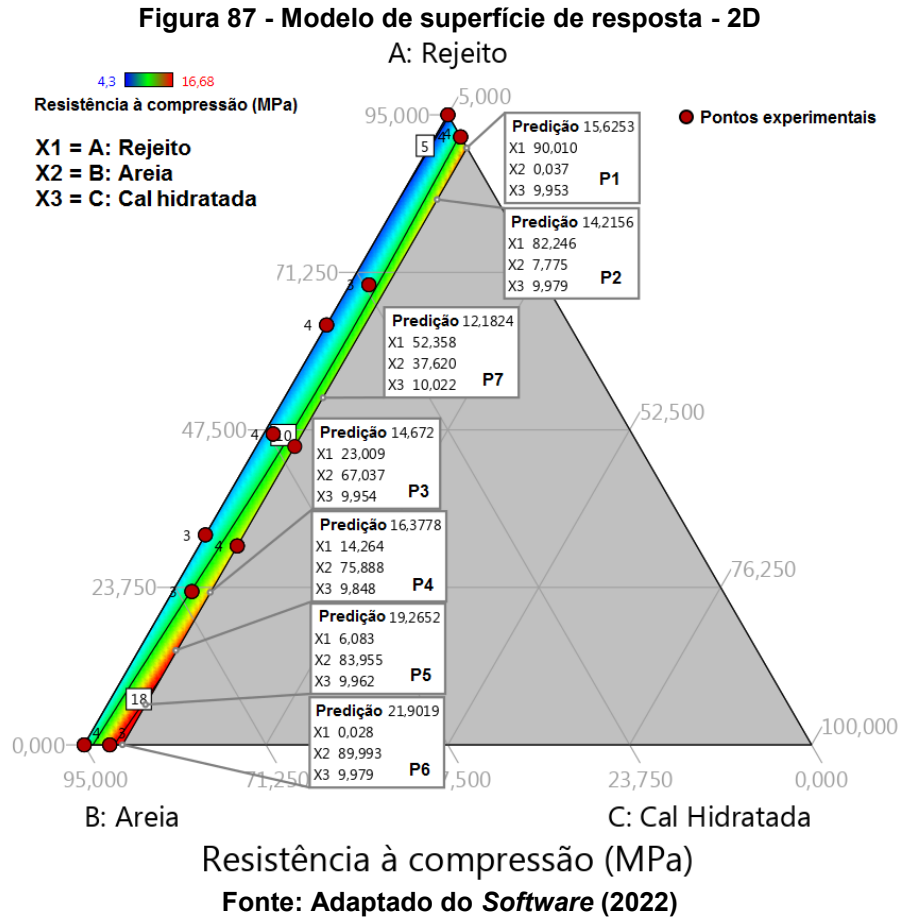
Pelos traços previstos pelo modelo e testados experimentalmente é possível estabelecer que o modelo pode ser utilizado com confiança para traços que contenham pelo menos 15% de areia e até 76% de rejeito em suas constituições, já para os traços que não contém areia o modelo não é recomendado para estudos de predição.

#### 4.3.2 Otimização

O estudo de otimização realizado no modelo obtido pode ser visto através do gráfico da superfície de resposta bi (2D) e tridimensional (3D) e através de funções de desejabilidade que estabelecem de fato os traços com as maiores resistências à compressão.

##### 4.3.2.1 Modelo em 2D e 3D

As Figuras 87 e 88 mostram o gráfico da superfície de resposta definido pela equação 58.



Pelas figuras 87 e 88 notou-se duas diferentes regiões que apresentam as maiores resistências à compressão. A primeira região contém as proporções com maior quantidade de rejeitos (pontos P1 e P2 com rejeitos > 82%) e 10% de cal hidratada.

A segunda região contém proporções de rejeitos inferiores a 23% e 10% de cal hidratada (pontos P3 - P6). A partir do ponto P7 é possível verificar que a menor resistência obtida com a presença de rejeitos (aproximadamente 52%) e 10% de cal está próxima de 12 MPa.

#### 4.3.2.2 Traços otimizados

Os valores das proporções que maximizam a resistência à compressão em termos de escala de desejabilidade são mostrados na Tabela 28.

**Tabela 28 - Traços otimizados pelo modelo**

<b>Solução</b>	<b>Rejeito (%)</b>	<b>Areia (%)</b>	<b>Cal Hidratada (%)</b>	<b>Resistência à Compressão (MPa)</b>	<b>Escala de desejabilidade</b>
1	0,00	90,00	10,00	21,96	0,93
2	4,56	85,44	10,00	19,95	0,87
3	9,64	80,36	10,00	18,10	0,82
4	11,34	78,66	10,00	17,56	0,80
5	90,00	0,00	10,00	15,79	0,74
6	18,02	71,98	10,00	15,78	0,74
7	21,98	68,02	10,00	14,94	0,71
8	85,62	4,38	10,00	14,86	0,70
9	82,92	7,08	10,00	14,37	0,69
10	78,54	11,46	10,00	13,70	0,66
11	29,94	60,06	10,00	13,64	0,66
12	74,63	15,37	10,00	13,22	0,64
13	33,82	56,18	10,00	13,17	0,64
14	35,74	54,26	10,00	12,97	0,63
15	70,57	19,43	10,00	12,82	0,62
16	37,86	52,14	10,00	12,78	0,62
17	66,25	23,75	10,00	12,49	0,61
18	42,00	48,00	10,00	12,48	0,61
19	47,29	42,71	10,00	12,23	0,59

**Fonte: Autoria própria (2022)**

De acordo com os resultados, a proporção que fornece a maior resistência à compressão (solução 1 = 21,96 MPa) equivalente a 0,93 na escala de desejabilidade

máxima (25 MPa) é 90% de areia e 10% de cal hidratada. A maior resistência que pode ser obtida com a presença de rejeitos (solução 5) é de 15,79 MPa na proporção de 90% de rejeitos e 10% de cal hidratada.

Outras soluções com quantidades de rejeitos superiores a 82% e 10% de cal hidratada podem fornecer corpos de prova com resistências à compressão superiores a 14 MPa. É possível verificar também que todas as proporções descritas possuem a maior quantidade de cal hidratada (10%), corroborando com os valores descritos pelos coeficientes do modelo bem como o coeficiente de correlação.

Desta forma, foram escolhidos os traços descritos pelas soluções 1, 5 e 18 para realizar os estudos de caracterização completa, uma vez que a solução 1 e 5 foram as maiores resistências à compressão previstos como ótimos (com e sem presença de rejeito) e são os mesmos traços que foram produzidos para teste do modelo (traços T7 e T8), a solução 18 foi escolhida por conter valores próximos de rejeito e areia.

Apesar do modelo ter sido considerado não recomendado para estudos de predição para traços sem presença de areia, o traço 5 também foi escolhido para a caracterização completa a fim de estudar suas características físico-químicas e tentar explicar a causa da diferença de resistência à compressão previsto pelo modelo e dos cp's produzidos.

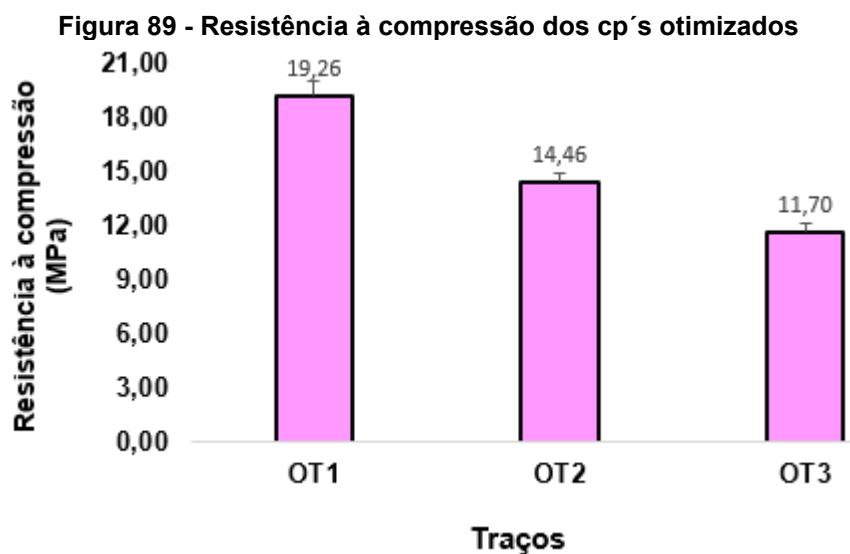
#### **4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA OTIMIZADOS**

A seguir serão apresentados os resultados de caracterização completa para os traços otimizados. As análises que já foram realizadas para os traços T7 e T8 (Resistência à compressão, AT, DRX e MEV-EDS) serão apresentados novamente porém o traço T7 será renomeado para OT1 e o traço T8 será renomeado para OT3, o traço otimizado descrito pela solução 18 (tabela 28) será renomeado para OT2.

##### **4.4.1 Resistência à Compressão**

A figura 89 mostra o resultado do ensaio de resistência à compressão realizados nos cp's com traços otimizados:





Fonte: Autoria própria (2022)

A análise na figura 89 mostrou que o traço OT1 encontra-se na classe G de resistência e com um erro relativo de -14,02% em relação ao previsto pelo modelo, o traço OT2 na classe F com um erro relativo de 13,70% em relação ao previsto pelo modelo e o traço OT3 na classe E com um erro relativo de -34,96%, como mostrado na tabela 27. O teste de tukey foi realizado para verificar se existe diferença significativa entre as resistências obtidas e pode ser visto na tabela 29:

**Tabela 29 - Teste de tukey para os traços otimizados**

Proporção de rejeito (%)	Resistência à compressão média (MPa)*
90,00 (OT3)	11,70 a
42,00 (OT2)	14,45 b
0,00 (OT1)	19,26 c

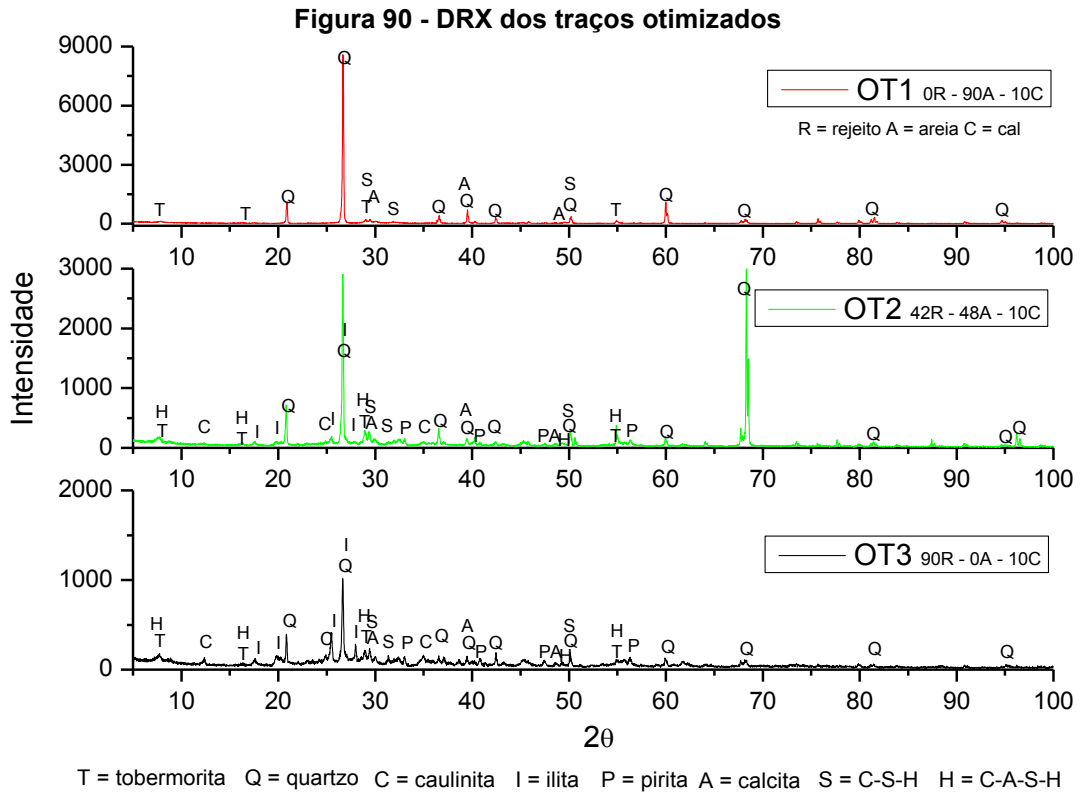
\* Médias com letras diferentes diferem entre si a 5% de significância

Fonte: Autoria própria (2022)

O teste de tukey mostrou que existe diferença significativa na resistência à compressão e que esta diminui à medida que a quantidade de rejeito aumenta.

#### 4.4.2 Difração de Raios X

A figura 90 mostra as análises de DRX realizadas nos traços otimizados:



**Fonte: Autoria própria (2022)**

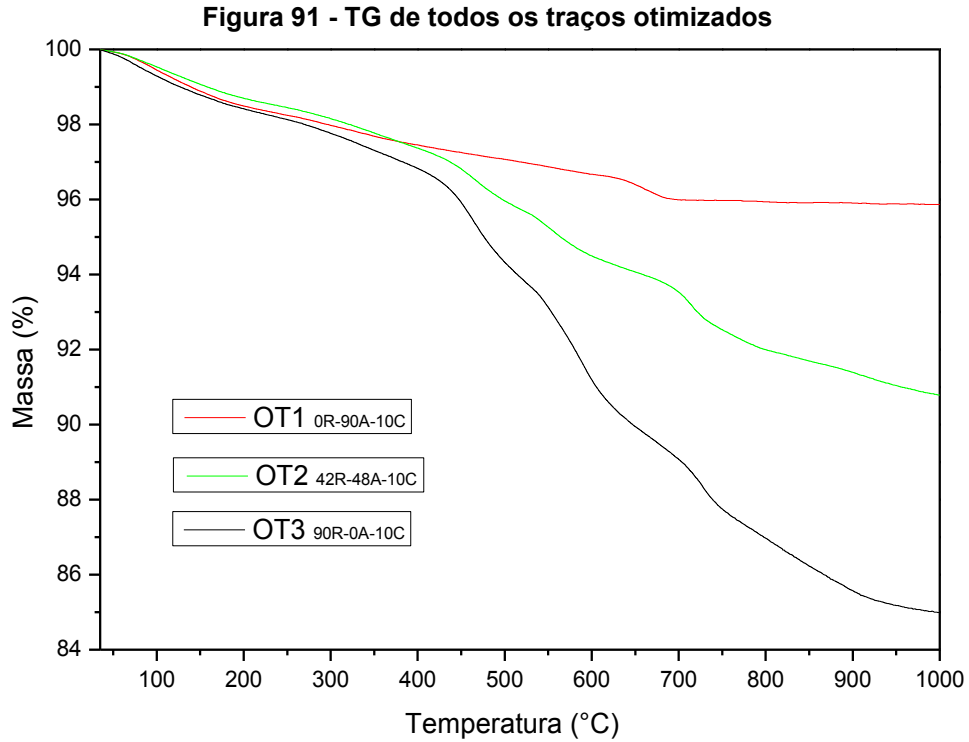
As análises na figura 90 mostraram as principais fases mineralógicas presentes nos traços otimizados. Para o traço OT1 foi possível identificar a tobermorita e silicatos de cálcio hidratados de estequiometria variada (C-S-H) bem como quartzo presente nos grãos de areia e calcita como resultado da carbonatação da cal hidratada.

Para os traços com rejeitos (OT2 e OT3), além das fases citadas acima é possível identificar alumino silicato de cálcio hidratado (C-A-S-H) e os minerais caulinita, ilita e pirita.

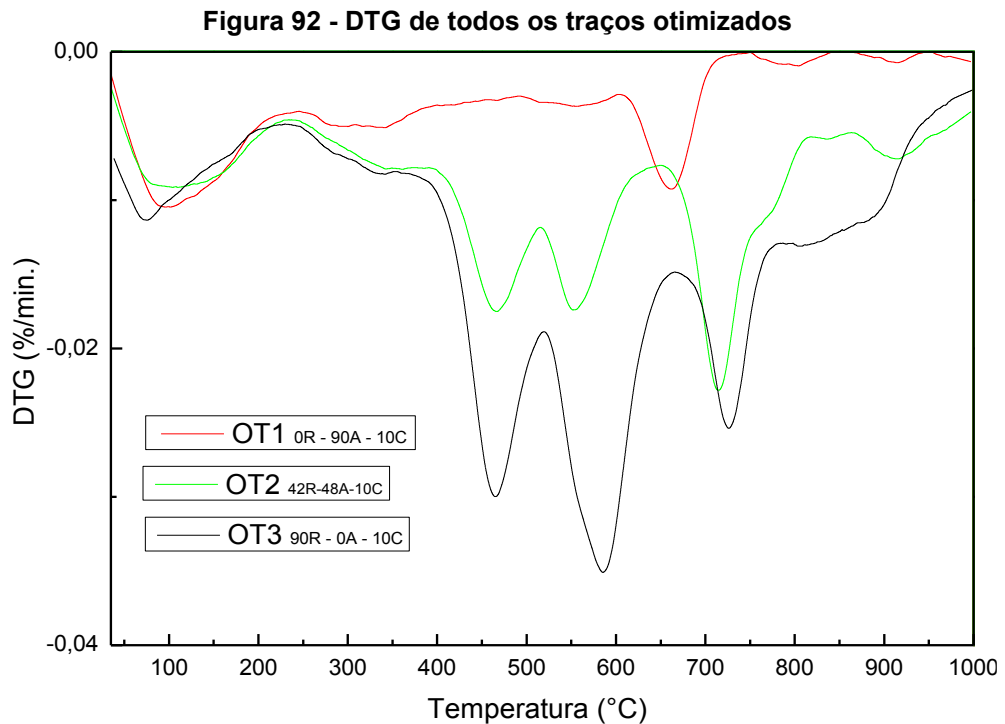
Em relação ao rejeito, o processo de autoclavagem conjuntamente com a areia e a cal hidratada não alterou a estrutura mineralógica inicial e nem prejudicou a formação das fases silicatadas responsáveis pela resistência à compressão dos corpos de prova.

#### 4.4.3 Análise Térmica

As figuras 91 e 92 mostram as análises térmicas realizadas nos traços otimizados.



Fonte: Autoria própria (2022)



Fonte: Autoria própria (2022)

Através das análises mostradas nas figuras 91 e 92 foi possível identificar diferentes eventos de perdas de massa (TG) evidenciadas pelos respectivos picos de DTG e em diferentes temperaturas, sendo:

- 100°C à 240°C: Segundo Sauciunas e colaboradores (2022), esta faixa de perda de massa é referente à desidratação da tobermorita e fases silicatadas hidratadas de estequiometria variada (C-S-H). Esta faixa de perda de massa foi observada para os três traços, indicando a formação de tobermorita e C-S-H.
- 250°C à 360°C: Segundo Klimesch e colaboradores (1999) esta faixa de perda de massa é referente à desidratação das fases alumino silicato de cálcio hidratado (C-A-S-H). Esta faixa de perda de massa foi observada para os traços com rejeito (OT2 e OT3).
- 400°C à 650°C: nessa faixa de temperatura ocorre praticamente três eventos de perda de massa simultaneamente, onde segundo Zhang e colaboradores (2014) ocorre a decomposição térmica da pirita (400° à 600°C) transformando-se em pirrotita e segundo Meyers e Speyer (2003) ocorre a desidroxilação da caulinita (450°C à 500°C) e da illita (500°C à 650°C). Esta faixa de perda de massa foi observada para todos os traços com rejeito (OT2 e OT3).
- 650°C à 800°C: nessa faixa de temperatura ocorre praticamente dois eventos de perda de massa simultaneamente, onde segundo Connan e colaboradores (2006) ocorre a descarbonatação da calcita (650°C à 750°C) e segundo Xu e colaboradores (2018) ocorre a combustão de hidrocarbonetos e matéria orgânica proveniente do carvão. Esta faixa de perda de massa foi observada para todos os traços com rejeito (OT2 e OT3).

Através das faixas de temperaturas analisadas, foi possível quantificar as porcentagens de perdas de massa de cada traço. Os valores destas porcentagens se encontram na tabela 30.

**Tabela 30 - Temperaturas e porcentagens de perdas de massa dos traços otimizados**

Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa da amostra (%)		
	OT1	OT2	OT3
100° - 240°	1,15	1,04	1,11
250° - 360°	-	0,76	0,92
400° - 650°	-	3,30	6,88
600° - 750°	0,70	-	-
650° - 800°	-	2,07	2,97

**Fonte: Autoria própria (2022)**

Através dos dados mostrados na tabela 30 observou-se que a quantidade de fases silicatadas hidratadas (tobermorita, C-S-H e C-A-S-H) aumentam à medida que

a quantidade de rejeito aumenta, o mesmo comportamento foi observado para os outros eventos de perdas de massa.

É possível observar que praticamente toda a cal hidratada em todos os traços foram consumidas para formação das fases silicatadas, uma vez que não foi observado perda de massa característica da desidroxilação da portlandita, que se inicia à 360°C e a fase portlandita não foi observada pelas análises de DRX.

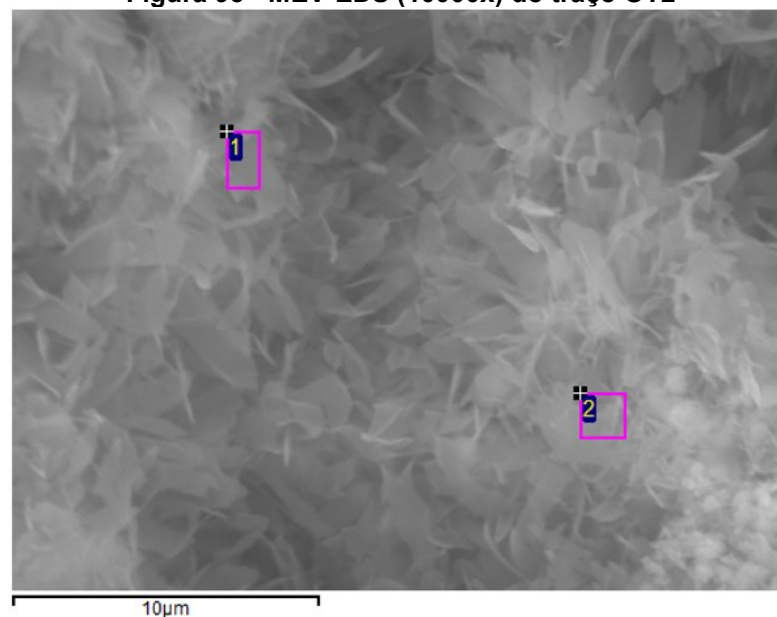
Ainda observando as quantidades de fases silicatadas formadas, notou-se que o traço OT2 (42% de rejeito) obteve maior resistência à compressão em relação ao traço OT3 (90% de rejeito) mesmo com menor quantidade de fases silicatadas.

Este fato ainda continua em concordância com a hipótese sugerida para as análises dos traços anteriores, cuja presença dos grãos de areia fornece suporte para crescimento e intertravamento dos cristais das fases silicatadas, ocasionando o aumento da resistência à compressão nos corpos de prova.

#### 4.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-x (EDS)

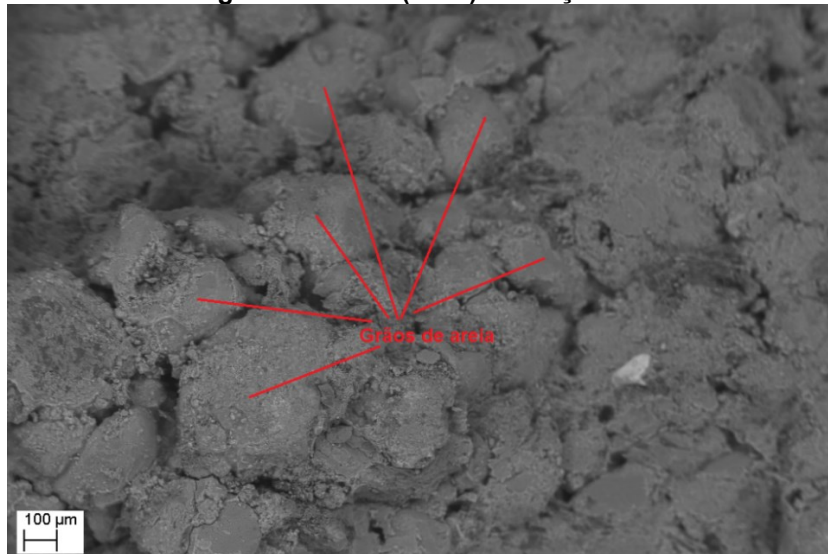
A figura 93 mostra a análise de MEV-EDS realizada no traço OT2.

**Figura 93 - MEV-EDS (10000x) do traço OT2**



Ponto	Elemento - Detecção por EDS								Total
	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	
1	57,01	0,62	4,31	11,98	0,52	17,66	0,43	7,27	100
2	59,33	4,3	8,1	12,91	0,19	7,42	0	7,74	100

**Fonte: Autoria própria (2022)**

**Figura 94 - MEV (100x) do traço OT2**

**Fonte: Aatoria própria (2022)**

Pela análise na figura 93 notou-se a formação de estruturas cristalinas bem definidas em forma de ripas características da fase C-A-S-H na forma de altobermorita.

A análise de EDS indicou a presença majoritária dos elementos Si, Ca, O e Al, corroborando com os resultados mostrados nas análises térmicas e drx deste traço. Apesar das análises de drx e análises térmicas mostrarem a presença de tobermorita, não observou-se especificamente estas estruturas nos pontos analisados pelo MEV.

A figura 94 ilustra a análise de MEV da amostra OT2 onde observou-se os grão de areia misturados às partículas de rejeito. Na micrografia não é possível identificar as estruturas silicatadas, porém foi possível perceber os grãos sempre próximos entre si, onde ocorre o crescimento e entrelaçamento dos cristais.

Isto corrobora com o fato da resistência ser maior neste traço do que o traço OT3 cujas análises foram apresentadas em 4.2.3 na figura 81 e figuras 3 e 4 presentes no anexo B.

#### 4.4.5 Absorção de Água

A tabela 31 mostra o resultado do ensaio de absorção de água realizados nos traços otimizados:

**Tabela 31 - Ensaio de absorção de água**

<b>Traço</b>	<b>Absorção média de água (%)</b>	<b>DP</b>
OT1	16,00	0,42
OT2	14,75	0,15
OT3	16,22	0,05

**Fonte: Aatoria própria (2022)**

Pelos dados mostrados na tabela 31 observou-se que os valores de absorção de água para os traços otimizados ficaram entre 14,75% e 16,22%, que estão entre os limites de 10% à 18%, estabelecidos pela NBR 14974-1 (ASSOCIAÇÃO..., 2003). Uma vez que o traço OT3 (90% de rejeito) apresentou maior absorção de água em relação ao traço OT2 (42% de rejeito), sugere-se que o traço OT3 possui mais vazios e isto pode ser outro fator que diminui a resistência à compressão deste traço.

#### 4.4.6 Densidade aparente

A tabela 32 mostra o resultado do ensaio de densidade aparente realizados nos traços otimizados:

**Tabela 32 - Ensaio de densidade aparente**

<b>Traço</b>	<b>Densidade (kg/m<sup>3</sup>)</b>
OT1	1922
OT2	1894
OT3	1911

**Fonte: Aatoria própria (2022)**

Pelos dados mostrados na tabela 32 observou-se que os valores de densidade aparente para os traços otimizados ficaram entre 1894 kg/m<sup>3</sup> à 1922 kg/m<sup>3</sup>, estes valores encontram-se dentro do intervalo das classes de densidade aparente de blocos comercializados em países como Alemanha e estabelecidos pela norma DIN 20000-402 (2015).

#### 4.4.7 Retração Linear

Não foi observada retração nem expansão das dimensões dos corpos de prova estudados após o processo de autoclavagem.

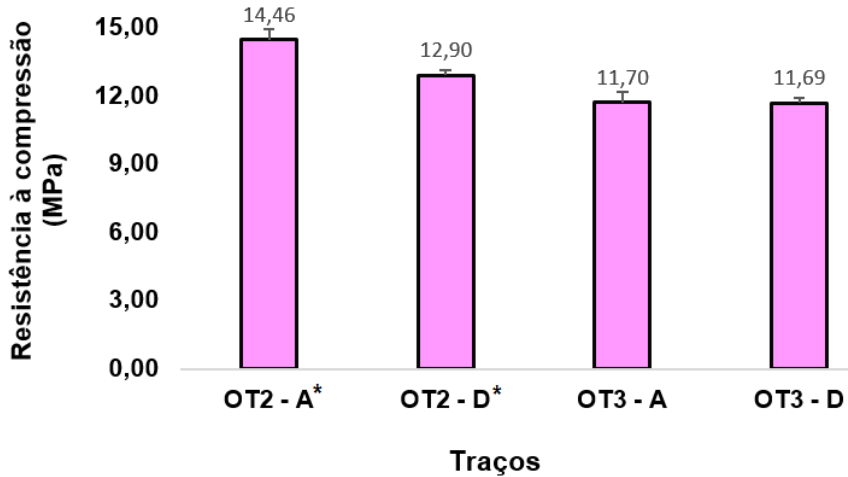
#### 4.4.8 Envelhecimento Acelerado

A seguir são apresentados os resultados do ensaio de envelhecimento acelerado em relação à resistência à compressão, lixiviação e solubilização.

##### ➤ Resistência à compressão

A figura 95 mostra o resultado do ensaio de resistência à compressão dos cp's otimizados antes e após o ensaio de envelhecimento acelerado:

**Figura 95 - Resistência à compressão após envelhecimento acelerado**



\* A = Antes do ensaio de durabilidade - D = Depois do ensaio de durabilidade

Fonte: Autoria própria (2022)

O teste de tukey foi realizado para verificar se existe diferença significativa entre as resistências obtidas antes e após o processo de envelhecimento acelerado para cada traço e pode ser visto nas tabelas 33 e 34:

**Tabela 33 - Teste de tukey para o traço OT2 em relação à envelhecimento acelerado**

Proporção de rejeito (%)	Resistência à compressão média (MPa)*
OT2 - D	12,90 a
OT2 - A	14,46 b

\* Médias com letras diferentes diferem entre si a 5% de significância

Fonte: Autoria própria (2022)



**Tabela 34 - Teste de tukey para o traço OT3 em relação à envelhecimento acelerado**

Proporção de rejeito (%)	Resistência à compressão média (MPa)*
OT3 - D	11,69 a
OT3 - A	11,70 a

\* Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si a 5% de significância

Fonte: Aatoria própria (2022)

O teste mostrado na tabela 34 mostra que há uma queda significativa de aproximadamente 11% na resistência à compressão do traço OT2 após o ensaio de envelhecimento acelerado, porém análises térmicas realizadas nestes cp's (figuras 1 e 2 e tabela 1 - ANEXO C) não evidenciaram que as fases silicatadas responsáveis pelo ganho de resistência diminuíram neste traço após o ensaio de envelhecimento acelerado que justifique essa queda na resistência.

Uma vez que o valor do teste mostrado na tabela 35 para o traço OT3 não evidenciou perda nem ganho significativo de resistência após o ensaio de envelhecimento acelerado, infere-se que a diferença observada para o traço OT2 pode ter sido devido à um erro experimental aleatório no processo de produção destes cp's. Desta forma, sugere-se que a resistência à compressão não é afetada pelo tempo de exposição, temperatura e umidade relativa simulados pelo ensaio de envelhecimento acelerado.

### ➤ Lixiviação

A tabela 35 mostra o resultado da análise de lixiviação dos cp's otimizados antes e após o ensaio de envelhecimento acelerado:

**Tabela 35 - Análise de lixiviação**

Amostra	Metal lixiviado (mg/L)							
	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
Rejeito	15,410	ND	ND	ND	190,510	9,090	ND	0,510
OT2 - A*	0,330	ND	ND	ND	ND	1,420	0,150	0,080
OT2 - D**	0,770	ND	ND	ND	ND	1,340	0,100	0,040
OT3 - A*	3,590	ND	ND	ND	4,830	2,320	0,150	ND
OT3 - D**	3,700	ND	ND	ND	7,370	2,400	0,140	ND
LP	-	0,500	5,000	-	-	-	1,000	-

\* - A = antes do ensaio de envelhecimento acelerado - \*\* - D = depois do ensaio de envelhecimento acelerado - ND = não detectado - LP = limite permitido pela NBR 10004 (ASSOCIAÇÃO..., 2004)

Fonte: Aatoria própria (2022)

A análise mostrada na tabela 35 mostra que as quantidades de Al, Cu, Fe, Mn e Zn não possuem valores determinados pela NBR 10004 (ASSOCIAÇÃO..., 2004), porém são metais que podem causar contaminação caso exposto a condições de lixiviação.

É possível notar que no rejeito puro estes metais lixiviam em maiores quantidades que nos corpos de prova de ambos os traços otimizados, sendo que após o ensaio de envelhecimento acelerado a quantidade lixiviada de quase todos estes metais foi maior que antes do ensaio de envelhecimento acelerado.

Os metais Cd e Cr não foram detectados e a quantidade de Pb foi menor que o determinado pela NBR 10004 (ASSOCIAÇÃO..., 2004). Em geral, considerando estas análises, sugere-se que o tempo de exposição, temperatura e umidade relativa simulados pelo ensaio de envelhecimento acelerado podem afetar os corpos de prova, aumentando as quantidades lixiviadas dos metais analisados.

### ➤ Solubilização

A tabela 36 mostra o resultado da análise de solubilização dos cp's otimizados antes e após o ensaio de envelhecimento acelerado:

**Tabela 36 - Análise de solubilização**

Amostra	Metal solubilizado (mg/L)								
	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	SO <sub>4</sub>
Rejeito	59,935	ND	ND	ND	457,14	17,565	ND	1,364	1540,000
OT2 - A*	0,129	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,047	616,000
OT2 - D*	0,11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	860,000
OT3 - A*	0,07	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	882,000
OT3 - D*	0,111	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	971,000
LP	0,200	0,005	0,050	2,000	0,300	0,100	0,010	5	250,000

\* - A = antes do ensaio de envelhecimento acelerado - \*\* - D = depois do ensaio de envelhecimento acelerado - ND = não detectado - LP = limite permitido pela NBR 10004 (ASSOCIAÇÃO...,2004)

**Fonte: Autoria própria (2022)**

A análise mostrada na tabela 37 mostra que o rejeito possui altos níveis de Al, Fe, Mn, Zn e SO<sub>4</sub> solubilizados, podendo ser considerado um rejeito não inerte segundo a NBR 10004 (ASSOCIAÇÃO..., 2004).

É possível notar que nos corpos de prova, as quantidades solubilizadas de Al foram bem menores em relação ao rejeito puro e estão dentro dos valores permitidos

pela norma mesmo após o ensaio de envelhecimento acelerado. Os metais Fe, Mn, Cd, Cr, Cu e Pb não foram detectados nos corpos de prova e Zn apenas uma pequena quantidade no traço OT2 - A, isso sugere que os possíveis blocos futuramente produzidos podem funcionar como estabilizante/solidificante para conter os metais analisados.

O alto teor de sulfato foi observado para todos os corpos de prova, aumentando mais as quantidades após o ensaio de envelhecimento acelerado e sua presença está associada à reação da pirita com a água que produz ácido sulfúrico que em solução libera íons  $\text{SO}_4^-$ , desta forma, evitar o contato com a água em condições de solubilização pode evitar a liberação deste composto.

Em geral, considerando estas análises, sugere-se que o tempo de exposição, temperatura e umidade relativa simulados pelo ensaio de envelhecimento acelerado podem afetar os corpos de prova e os possíveis blocos produzidos futuramente, aumentando as quantidades de sulfatos que podem surgir caso os blocos sejam utilizados em condições submersas.

## 5 CONCLUSÕES

Ao fim da pesquisa foi possível concluir que:

- Foram produzidos corpos de prova com resistências à compressão de 4,99 MPa à 19,26 MPa que os classifica segundo a NBR 14974-1 (ASSOCIAÇÃO..., 2003) entre as classes de A à G de resistência.
- Através das análises estatísticas realizadas e pelos traços previstos e testados experimentalmente foi possível estabelecer que o modelo pode ser utilizado com confiança para predição da resistência à compressão de traços que contenham pelo menos 15% de areia e até 76% de rejeito e com quantidades de 5% a 10% de cal hidratada em suas constituições, já para os traços que não contém areia o modelo não é recomendado para estudos de predição e consequente otimização. Os resultados de otimização mostraram que o traço que resulta na maior resistência à compressão (21,96 MPa) pode ser obtido com 90% de areia e 10% de cal hidratada, seguido de outras proporções variadas entre rejeito e areia e com 10% de cal hidratada.
- Análises físico-químicas e do modelo de superfície de resposta mostraram que a cal hidratada é a variável que mais contribui com o aumento da resistência, aumentando as médias das resistências à compressão dos corpos de prova à medida que a quantidade de cal hidratada aumenta de 5% a 10%. Já o rejeito é a variável que mais contribui na queda da resistência à compressão, diminuindo as médias das resistências dos corpos de prova a medida que a quantidade de rejeito aumenta. Porém, apesar das médias das resistências à compressão diminuírem, foi possível obter corpos de prova com proporções que incluem de 5% a 10% de cal hidratada com substituição parcial e total da areia pelo rejeito, cujas resistências à compressão situaram-se todas dentro dos valores permitidos pela NBR 14974-1 (ASSOCIAÇÃO..., 2003)
- As análises físico-químicas nos corpos de prova produzidos com os traços otimizados pelo modelo de superfície de resposta mostraram absorção de água dentro dos valores estabelecidos pela NBR 14974-1 (ASSOCIAÇÃO..., 2003), densidade aparente dentro das classes de densidades definidas pela DIN 20000-402 (DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG , 2015), sem retração ou expansão de suas medidas durante o processo de autoclavagem e que as condições de tempo,

temperatura e umidade simulados não afetaram de forma significativa as resistências à compressão dos corpos de prova, mas aumentaram as quantidades lixiviadas e solubilizadas de alguns metais analisados em quantidades que sugerem que futuros blocos produzidos podem agir como estabilizantes/solidificantes destes metais em sua matriz. Já as quantidades de sulfato foram bem maiores que o limite estabelecido e ocorreram devido à presença da pirita que em solução aquosa transforma-se em ácido sulfúrico liberando os íons sulfato. Desta forma sugere-se que os futuros blocos produzidos possam ser utilizados em condições não saturadas para evitar a liberação do sulfato.

Considerando todas as análises realizadas observou-se que apesar da presença de rejeito diminuir a resistência à compressão, principal variável analisada, ainda foi possível obter corpos de prova com características físico-químicas que permitem a produção de futuros blocos que possam ser comercializados em território nacional e que podem ser produzidos segundo uma metodologia estatística que permite a otimização de sua produção, reduzindo custos com matérias-primas. Desta forma, a utilização do rejeito em substituição à areia natural mostrou ser uma alternativa viável na fabricação dos blocos sílico-calcários.

## TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a correlação entre as dimensões dos cp's cúbicos (5x5x5 cm) com corpos de prova de dimensões comerciais;
- Produção de blocos em dimensões comerciais;
- Estudar formas de contenção da pirita evitando a liberação de sulfatos de blocos em condições saturadas.
- Estudar a viabilidade econômica da produção dos blocos.

## REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Sumário Mineral 2017**. Vol 37. Brasília, 2017.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA METHOD 4500 – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 18th edition, 1992. Hanover, Maryland. ISBN: 0-87553-207-1.
- ANDRADE, J. C. S. **Estudo e caracterização de matérias-primas para o desenvolvimento de blocos sílico-calcários**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFRN. Natal, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004 - Resíduos sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro. 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10005 - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro. 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10006 - Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro. 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14974-1 - Bloco sílico-calcário para alvenaria Parte 1: Requisitos, dimensões e métodos de ensaio**. Rio de Janeiro. 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14974-2 - Bloco sílico-calcário para alvenaria - parte 2: procedimentos para execução de alvenaria**. Rio de Janeiro. 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6453 - Cal virgem para construção civil - Requisitos**. Rio de Janeiro. 2003.
- ALVES, F. I. C. **Produção de coque metalúrgico a partir de carvão densificado por vibrocompactação em forno de soleira aquecida**. 2017. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 109/C 109M-02**. Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars. Pennsylvania, 2002.
- ARABI, N.; JAUBERTHIE, R.; CHELGHOUM, N.; MOLEZ, L. **Formation of C-S-H in calcium hydroxide–blast furnace slag–quartz–water system in autoclaving conditions**. Advances in Cement Research, 27(3), 2015; 153–162.
- ARABI, N.; JAUBERTHIE, R.; SELLAMI, A. **Autoclaved sand-lime bricks: influence of addition of blast furnace slag on the formation of phases**. Materials and Structures, 46, 2013, 181-190.
- ARAÚJO, E. S. **Utilização dos resíduos da serragem de granitos na produção de tijolos sílica - cal para uso em construção civil**. 2002. 108f. (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Campina Grande, 2002.

BARNES, M. W.; SCHEETZ, B. E. **The chemistry of Al-tobermorite and its coexisting phases at 175°C**. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 179, 1991, 243-272.

BORGES, A. B.; RONCHI, H. N.; FERNANDES, T. C.; PICH, C. T.; GEREMIAS, R. **Utilização de rejeito carbonoso calcinado para o tratamento de águas atingidas por contaminantes da mineração do carvão**. Revista de Ciências Ambientais, v.6, n.1, p. 19 a 31, 2012.

BP. **STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY 2020**. Disponível em: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>. Acesso em: 05/04/2020.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. E-Papers. Rio de Janeiro, 2003. 261 pp.

CARLI, C. **Análises de projetos limite: Lavra a céu aberto vs lavra subterrânea**. 2013. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

CASTILLO, E. D.; MONTGOMERY, D. C.; McCARVILLE, D. R. **Modified desirability functions for multiple response optimization**. Journal of Quality Technology. 28, 1996, 337-345.

CHATTERJEE, S.; HADI, A. S. **Regression analysis by exemple**. 5º ed. John wiley & sons. New Jersey, 2012. 393 pp.

CHATERJEE, S.; SIMONOFF, J. S. **Handbook of Regression Analysis**. John wiley & sons. New Jersey, 2013. 236 pp.

CHHAIBA, S.; VARELA-BLANCO, M. T.; DIOURI, A.; BOUGARRANI, S. **Characterization and hydration of cements and pastes obtained from raw mix containing Moroccan oil shale and coal waste as a raw material**. Construction and Building Materials, v.189, p. 539 a 549, 2018).

CICEK, T.; TANRIVERDI, M. **Lime based steam autoclaved fly ash bricks**. Construction and Building Materials. 21, 2007; 1295-1300.

CONNAN, H.; KLIMESCH, D.; RAY, A.; THOMAS, P. **Thermal characterisation of autoclaved cement made with alumina-silica rich industrial waste**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 84, 2006, 521–525.

CONNAN, H.; RAY, A.; THOMAS, P.; GUERBOIS, J. P. **Effect of autoclaving temperature on calcium Silicate-based building products containing clay- brick Waste**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 88, 1, 2007, 115-119.

CORNELL, J. A. **A primer on experiments with mixtures**. John wiley & sons. New Jersey, 2011. 351 pp.

COSMO, B. M. N.; GALERIANI, T. M.; NOVAKOSKI, F. P.; RICINI, B. N. **Carvão Mineral**. Revista Agronomia Brasileira, v. 4, p. 1 a 10, 2020).

CRUNDWELL, F. K. **On the Mechanism of the Dissolution of Quartz and Silica in Aqueous Solutions**. ACS Omega 2, 2017; 1116–1127.

CURI, A. **Lavra de Minas**. São Paulo: Oficina de Textos, 2017.



DACHOWSKI, R.; KOMISARCZYK, K. **Determination of microstructure and phase composition of sand-lime bricks after autoclaving process**. Procedia Engineering. 161, 2016; 747-753.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **Application of building products in structures - Part 402: Rules for the application of calcium silicate masonry units according to DIN EN 771-2:2015-11**. German, 2015.

DU, B.; ZHOU, C.; DUAN, N. **Recycling of electrolytic manganese solid waste in autoclaved bricks preparation in China**. J Mater Cycles Waste Manag, 16, 2014, 258-269.

EL PAÍS. **O devastador negócio do tráfico de areia**. Disponível em: <[https://brasil.elpais.com/brasil/2018/05/14/eps/1526299463\\_273121.html](https://brasil.elpais.com/brasil/2018/05/14/eps/1526299463_273121.html)>. Acesso em: 11/08/2022.

FANCHI, J. G.; SÍGOLO, J. B.; MOTTA, J. F. M. **Diagnóstico das turfas no Brasil: histórico da utilização, classificação, geologia e dados econômicos**. Revista Brasileira de Geociências, v.36, p. 179 a 190, 2006.

FILHO, J. R. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; BRUM, I. A. S.; SAMPAIO, C. H.; MILTZAREK, G.; SCHNEIDER, C. **Caracterização de um depósito de rejeitos para o gerenciamento integrado dos resíduos de mineração na região carbonífera de Santa Catarina, Brasil**. REM: R. Esc. Minas, v. 66, n. 3, p. 347 a 353, 2013.

GALHARDI, J. A.; SOLDERA, B. C. **Efeitos da drenagem ácida de mina sobre a qualidade das águas subterrâneas: preceitos legais e técnicos**. Holos Environment, v. 18, n. 1, p. 87 a 109, 2018.

GALVÁNKOVÁ, L.; BARTONÍČKOVÁ, E.; OPRAVIL, T.; TKACZ, J.; PTÁČEK, P. **The influence of starting materials' solubility on tobermorite structure formation under the hydrothermal conditions**. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 379, 2018, 1-7.

GALVÁNKOVÁ, L.; MASILKO, J.; SOLNÝ, T.; STÉPANKOVÁ, E. **Tobermorite synthesis under hydrothermal conditions**. Procedia Engineering, v 151, p. 100 a 107, 2016.

GARCIA, M. D. **Synthesis by supercritical fluids methods of advanced additions for cementitious materials**. Tese de Doutorado. Programa de Doutorado em Ciências Químicas e Programa de Doutorado em Engenharia de Materiais Avançados da Université de Bordeaux e Universidad del País Vasco. França, 2017.

GEREMIAS, R. **Utilização de rejeito de mineração de carvão como adsorvente para redução da acidez e remoção de íons de metais em drenagem ácida de mina de carvão**. 2008. 121 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

GIMENEZ, R. G.; VILLA, R. V.; FRIAS, M. **From coal-mining waste to construction material: a study of its mineral phases**. Environ Earth Sci, v. 75, n. 478, p. 1 a 8, 2016.

GLANTZ, S. A.; SLINKER, B. K.; NEILANDS, T. B. **A primer in applied regression and analysis of variance**. Third Edition. Mc Graw-Hill Education. United States of America, 2016. 1472 pp.

GOMES, A. P.; FERREIRA, J. A. F.; ALBUQUERQUE, L. F.; SUFFET, T. **Carvão Fóssil**. ESTUDOS AVANÇADOS, v. 12, n. 1, p. 89 a 106, 1998.

GOOS, P.; JONES, B. **Optimal Design of Experiments. A Case Study Approach**. John Wiley & Sons. Reino Unido, 2011. 287 pp.

HAO, Y.; HE, J.; LU, H. **Study on Application of the Autoclaved Sand-Lime Brick in Masonry Structure of villages and towns**. Advances in Engineering Research (AER). V.102. Second International Conference on Mechanics, Materials and Structural Engineering (ICMMSE 2017).

HARTMAN, A.; SCHULENBERG, D.; BUHL, J. C. **Synthesis and Structural Characterization of CSH-Phases in the Range of C/S = 0.41 - 1.66 at Temperatures of the Tobermorite Xonotlite Crossover**. Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 3, 2015, 39-55.

HUSTAVOVA, J.; CERNY, V.; DROCHYTKA, R. **Influence of the specific area of quartz sand on the character of an autoclaved calcium silicate composite**. Materials and technology. V53, 1, 2019; 39–47.

ILER, R. K. **THE CHEMISTRY OF SILICA: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry**. John Wiley & Sons. New York, 1979. 980 pp.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA - INMET. Disponível em: <<https://portal.inmet.gov.br/dadoshistoricos>>. Acesso em : 03/03/2022.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA) (a). **Coal Information: Overview**. Disponível em:<https://www.iea.org/reports/coal-information-overview>. Acesso em: 29/03/2021.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA) (b). **Coal 2018**. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/coal-2018>. Acesso em 08/04/2021.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **DIN EN ISO 9142**. Berlin, 2003.

KARIMAEI M.; DABBAGHI, F.; NIK, A. S.; DEHESTANI, M. **Mechanical performance of green concrete produced with untreated coal waste aggregates**. Construction and Building Materials, v. 233, p. 1 a 12, 2020.

KLIMESCH, D. S.; RAY, A. **DTA-TG study of the CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O systems under hydrothermal conditions**. Journal and Thermal Analysis and Calorimetry. 56, 1999, 37 - 34.

KOSTRZEWA, P.; STEPIEN, A.; DZIADEK, K.; SZMIDT, A. **Technological aspect of brick production using the method of autoclaving**. Environment. Doi: 10.30540/sae-2018-024, 2018.

KUCHENBECKER, M. **Minerais energéticos**. Disponível em: <http://recursomineralmg.codemge.com.br/substancias-minerais/minerais-energeticos/>. Acesso em: 29/03/2021.

- KUHNT, S.; EMDEN, E. C. B.; SCHADE, T.; EDEN, W.; MIDDENDORF, B. **Use of optimal mixture-process designs and response-surface models to study properties of calcium silicate units.** Qual Reliab Engng Int. 2020; 1–18.
- LIU, X.; LIU, C.; MENG, C. **Oligomerization of Silicic Acids in Neutral Aqueous Solution: A First-Principles Investigation.** Int. J. Mol. Sci. 20, 2019, 3037, 1-12.
- LUO, L.; LI, K.; FU, W.; LIU, C.; YANG, S. **Preparation, characteristics and mechanisms of the composite sintered bricks produced from shale, sewage sludge, coal gangue powder and iron ore tailings.** Construction and Building Materials, v. 232, p. 1-8, 2020.
- MENDENHALL, W.; SINCICH, T. **A second course in statistics regression analysis.** 7<sup>o</sup> ed. Pearson. United State of America, 2012. 797 pp.
- MEYERS, K. S.; SPEYER, R. F. **Thermal Analysis of Clays.** Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. 2, 2003, 261–306.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - Empresa de Pesquisa Energética. **Plano Nacional de Energia 2050.** Brasília, MME/EPE, 2020.
- MITRA, N.; SARKAR, P. K.; PRASAD, D. **Intermolecular dynamics of ultraconfined interlayer water in tobermorite: influence on mechanical performance.** Phys. Chem. Chem. Phys., 21, 2019, 11416-11423.
- MOSTAFA, N. Y.; SHALTOUT, A. A.; OMAR, H.; ABO-EL-ENEIN, S. A. **Hydrothermal synthesis and characterization of aluminium and sulfate substituted 1.1 nm tobermorites.** Journal of Alloys and Compounds, 467, 2009, 332–337.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** 4<sup>o</sup>ed. Bookmam. Porto Alegre, 2010. 411 pp.
- OATS, J. H. A. **Lime and Limestone Chemistry and Technology, Production and Uses.** WILEY-VCH. Germany, 1998. 455 pp.
- OLIVEIRA, L. T. **Análise de risco de pilares de mina subterrânea via programação não linear.** 2019. 27 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Engenharia de Minas) - Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2019.
- ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS - ONU. **Uso de areia deve ser estratégico para evitar impactos ambientais, alerta Pnuma.** Disponível em: <<https://news.un.org/pt/story/2022/04/1787322>>. Acesso em: 10/08/2022.
- POTAPOV, V. V. **Precipitation of Amorphous Silica from a High-Temperature Hydrothermal Solution.** Glass Physics and Chemistry, 30, 1, 2004, 73–81.
- PURTON, M. J. **The effect of sand grading in calcium silicate brick reaction.** Cement and concrete research, v4. 1974; 13-29.
- PYTEL, Z. **Silicate materials with improved thermal properties: Part I.** Ceramic Materials. 71, 3, 2019; 258-275.
- QING, Z. F.; JING, Z.; JIE, L. H. **Autoclaved brick from low-silicon tailings.** Construction and Building Materials. 23, 2009; 538–541.

SAHU, M. K.; SINGH, L. **Critical review on types of bricks type 6: calcium silicate bricks**. International Journal of Mechanical And Production Engineering. V5,11,2017.

SANTOS, C. R. **Estudo da utilização de rejeito de carvão mineral na fabricação de blocos de concreto para pavimentação em substituição ao agregado miúdo natural**. 2012. 161 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

SHAPIRO, S. S.; WILK, M. B. **An analysis of variance test for normality (complete samples)**. Biometrika, 52, 3 and 4, 1965, 591-611.

SHEATHER, S. J. **A modern approach to regression with R**. Springer. United States of America, 2009. 392 pp.

SIAUCIUNAS, R.; SMALAKYS, A.; EISINAS, A.; PRICHOCKIENE, E. **Synthesis of high crystallinity 1.13 nm tobermorite and xonotlite from natural rocks, their properties and application for heat-resistant products**. Materials, 15, 2022, 1 - 18.

SIESESC. **Carvão Mineral - dados estatísticos de 2019**. Disponível em: [http://www.siecesc.com.br/pdf/dados\\_estatisticos\\_ano\\_2019.pdf](http://www.siecesc.com.br/pdf/dados_estatisticos_ano_2019.pdf). Acesso em 05/04/2021.

SINHA, B. K.; MANDAL, N. K.; PAL, M.; DAS, P. **Optimal mixture experiments**. Springer. Índia, 2014. 209 pp.

SOARES, P. S. M.; SANTOS, M. D. C.; POSSA, M. V. **Carvão Brasileiro: Tecnologia e meio ambiente**. Rio de Janeiro: CETEm/MCT, 2008.

SOKOLOVA, T. A. **The Destruction of Quartz, Amorphous Silica Minerals, and Feldspars in Model Experiments and in Soils: Possible Mechanisms, Rates, and Diagnostics (the Analysis of Literature)**. Eurasian Soil Science. 46, 1, 2013; 91–105.

STEPIEN, A.; LESNIAK, M.; SITARZ, M. **A Sustainable Autoclaved Material Made of Glass Sand**. Buildings 2019, 9, 232 (a).

STEPIEN, A.; KOSTRZEWA, P.; DACHOWSKI, R. **Influence of barium and lithium compounds on sílica autoclaved materials properties and the microstructure**. Journal of Cleaner Production. 236, 2019; 1-14 (b).

SUGUIO, K. **Geologia sedimentar**. 1º Ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 2003.

TAHA, Y.; BENZAAZOUA, M.; HAKKOU, R.; MANSORI, M. **Coal mine wastes recycling for coal recovery and eco-friendly bricks production**. Minerals Engineering, v. 107, 2017, 123 - 138.

THARU, R. P. **Multiple regression model fitted for job satisfaction of employees working in saving and cooperative organization**. International Journal of Statistics and Applied Mathematics, v. 4, 2019; 43-49.

VINCENZI, R. A. **Análise de ponto ótimo de realocação da alimentação primária para mineração em câmaras e pilares**. 2015. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2015.

- WANG, C. I.; NI, W.; ZHANG, S. Q.; WANG, S.; GAI, G. S.; WANG, W. K. **Preparation and properties of autoclaved aerated concrete using coal gangue and iron ore tailings**. *Construction and Building Materials*, v. 104, p. 109 a 115, 2016.
- WEILER, J.; FILHO, J. R. A.; SCHNEIDER, I. A. H. **Processamento de Rejeitos de Carvão e Redução do Impacto Ambiental**. AUGMDOMUS, v. 6, p. 80 a 94, 2014.
- WORLD ENERGY OUTLOOK 2020. **Outlook for energy demand**. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020/outlook-for-energy-demand#abstract>. Acesso em: 04/08/2021.
- WORLD ENERGY RESOURCES. **Coal**. World Energy Council, 2013. Disponível em: [https://www.worldenergy.org/assets/images/imported/2013/10/WER\\_2013\\_1\\_Coal.pdf](https://www.worldenergy.org/assets/images/imported/2013/10/WER_2013_1_Coal.pdf). Acesso em: 25/03/2021.
- WYLEN, G. J. V.; SONNTAGE, R. E.; BORGNAKKE, C. **Fundamentos da termodinâmica**. Tradução da 5ª ed. Edgar Blucher LTDA, 1998.
- XU, B.; LIU, Q.; AI, B.; DING, S.; FROST, R. L. **Thermal decomposition of selected coal gangue**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 131, 2018, 1413 - 1422.
- YANG, M.; GUO, Z.; DENG, Y.; XING, X.; QIU, K.; LONG, J.; LI, J. **Preparation of CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass ceramics from coal gangue**. *International Journal of Mineral Processing*, v.102–103, p. 112 a 115, 2012.
- ZACCARON, A.; NANDI, V. S.; SILVA, D. B.; COMIN, A. B. **Estudo da Utilização do Resíduo Proveniente do Beneficiamento do Carvão Mineral como Matéria-Prima Alternativa na Fabricação de Blocos de Vedação**. *Cerâmica Industrial*, v. 20, n. 2, p. 38 a 44, 2015.
- ZHANG, T.; ZHAO, Y.; WANG, W.; YI, H.; LI, H.; ZHANG, Q.; SONG, S. **A Novel Model of Aggregate Gradation for Autoclaved Bricks from Tailings**. *Minerals*. 7, 112, 2017; 1-12.
- ZHANG, Y.; GE, X.; NAKANO, J.; LIU, L.; WANG, X.; ZHANG, Z. **Pyrite transformation and sulfur dioxide release during calcination of coal gangue**. *RSC Adv.*, 4, 2014, 42506–42513.
- ZHAO, Y.; ZHANG, Y.; CHEN, T.; CHEN, Y.; BAO, S. **Preparation of high strength autoclaved bricks from hematite tailings**. *Construction and Building Materials*. 28, 2012; 450–455.
- ZHOU, Y.; XU, P.; CHENG, H.; LIU, Q. **Thermal phase transition of pyrite from coal. Implication for the environmental impact of sulfur pollution**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 134, 2018, 2391–2396.
- ZUORRO, A. **Response surface methodology analysis of polyphenol recovery from artichoke waste**. *American Journal of Applied Sciences* v. 11, p. 1463-1471, 2014.









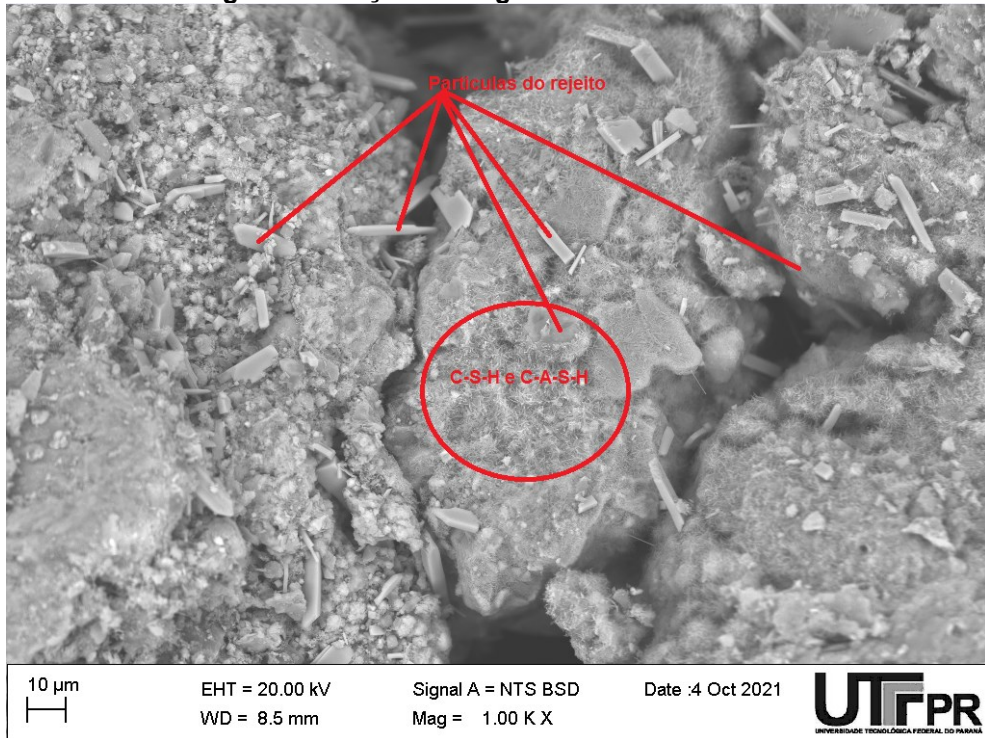






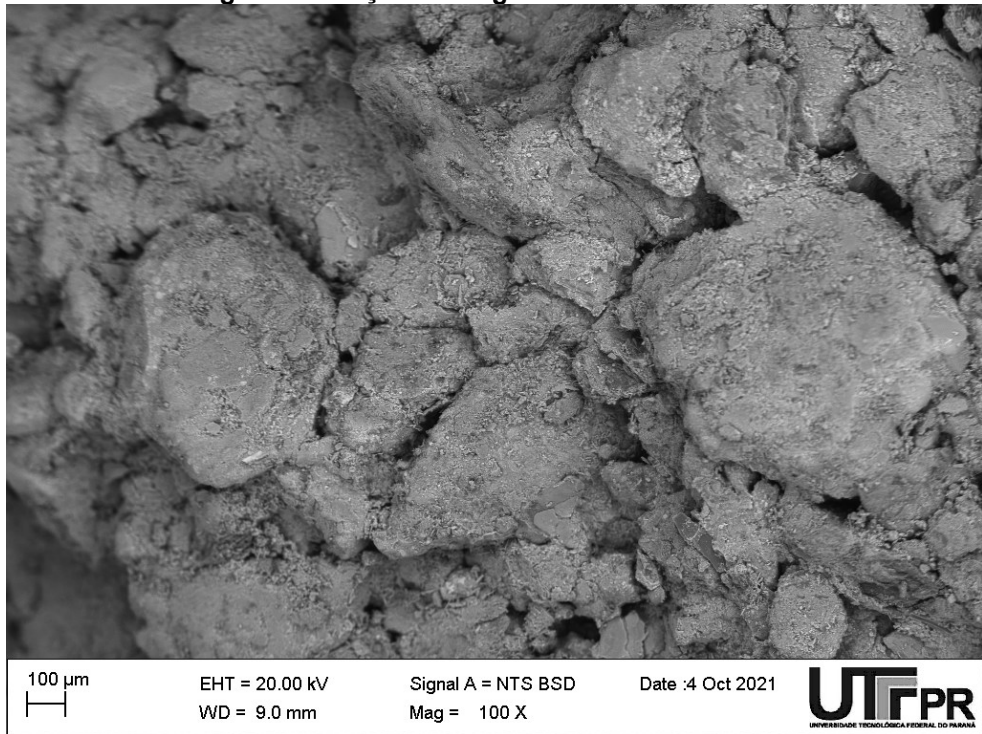
### ANEXO B - Imagens de MEV

Figura 1 - Traço D - Imagens adicionais de MEV



Fonte: Autoria própria (2022)

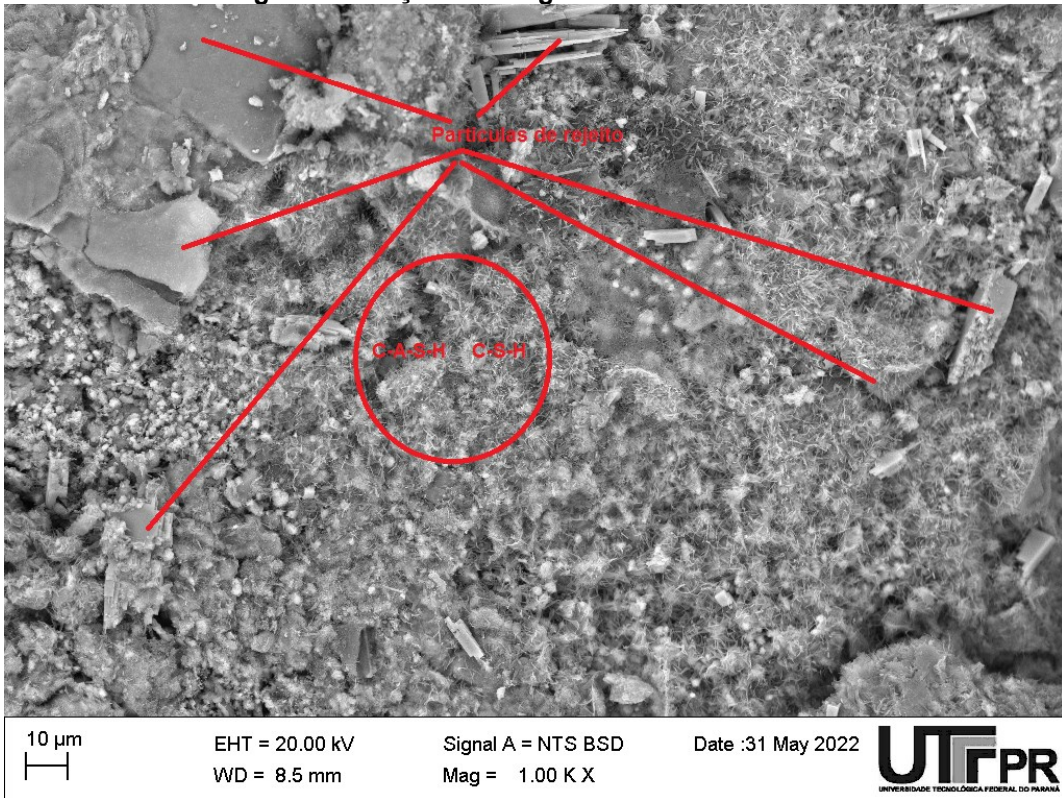
Figura 2 - Traço D - Imagens adicionais de MEV



Fonte: Autoria própria (2022)

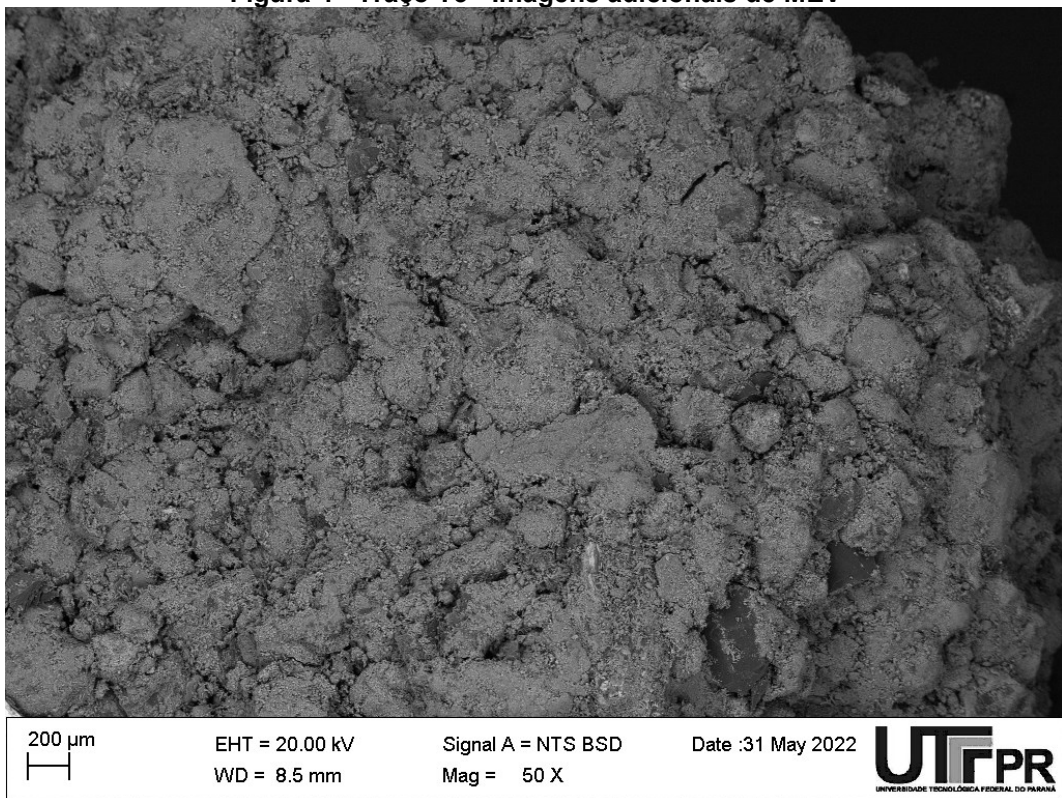


Figura 3 - Traço T3 - Imagens adicionais de MEV



Fonte: Autoria própria (2022)

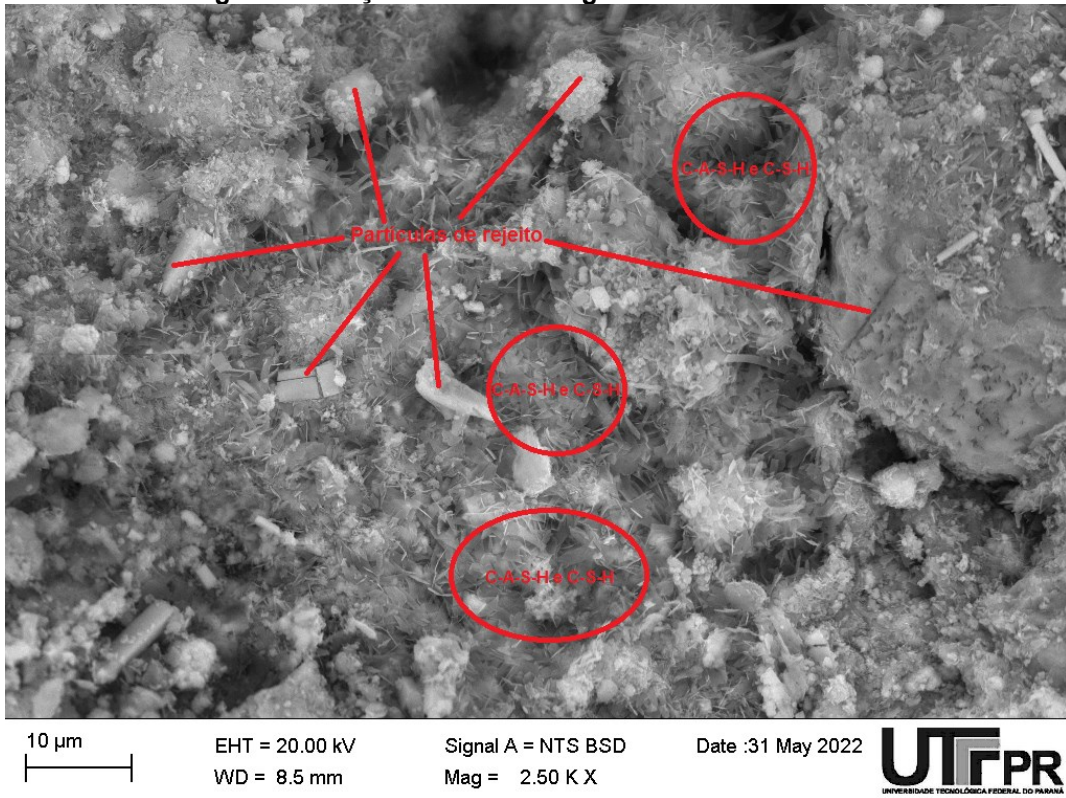
Figura 4 - Traço T3 - Imagens adicionais de MEV



Fonte: Autoria própria (2022)

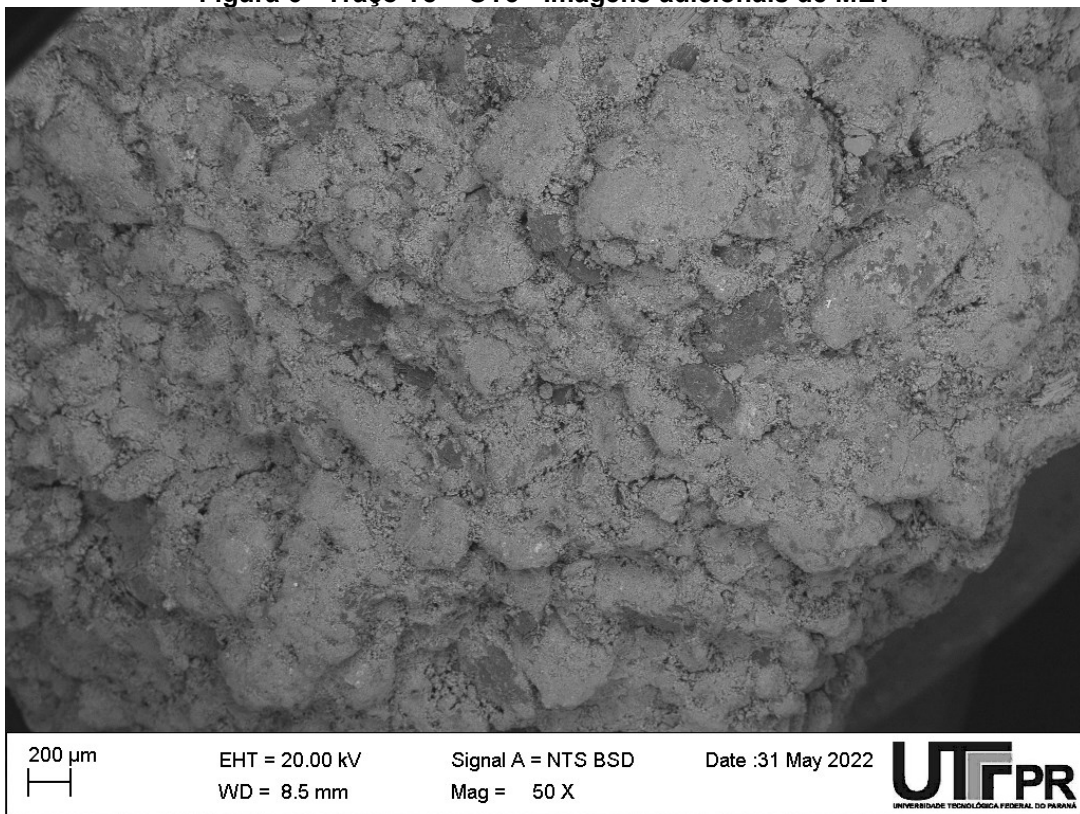


Figura 5 - Traço T8 = OT3 - Imagens adicionais de MEV



Fonte: Autoria própria (2022)

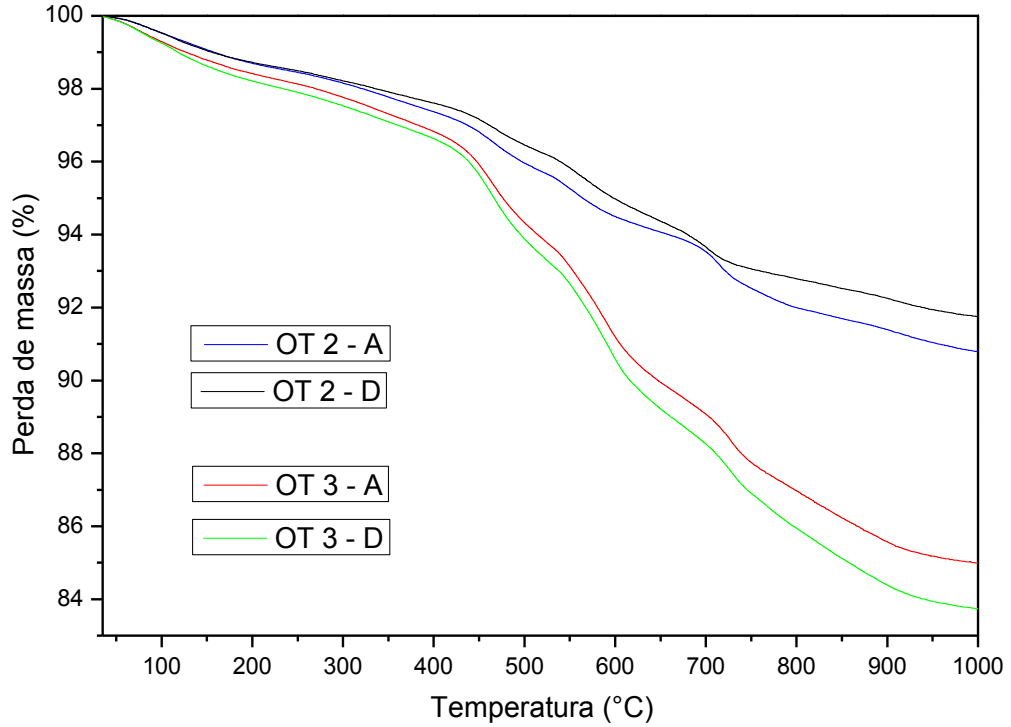
Figura 6 - Traço T8 = OT3 - Imagens adicionais de MEV



Fonte: Autoria própria (2022)

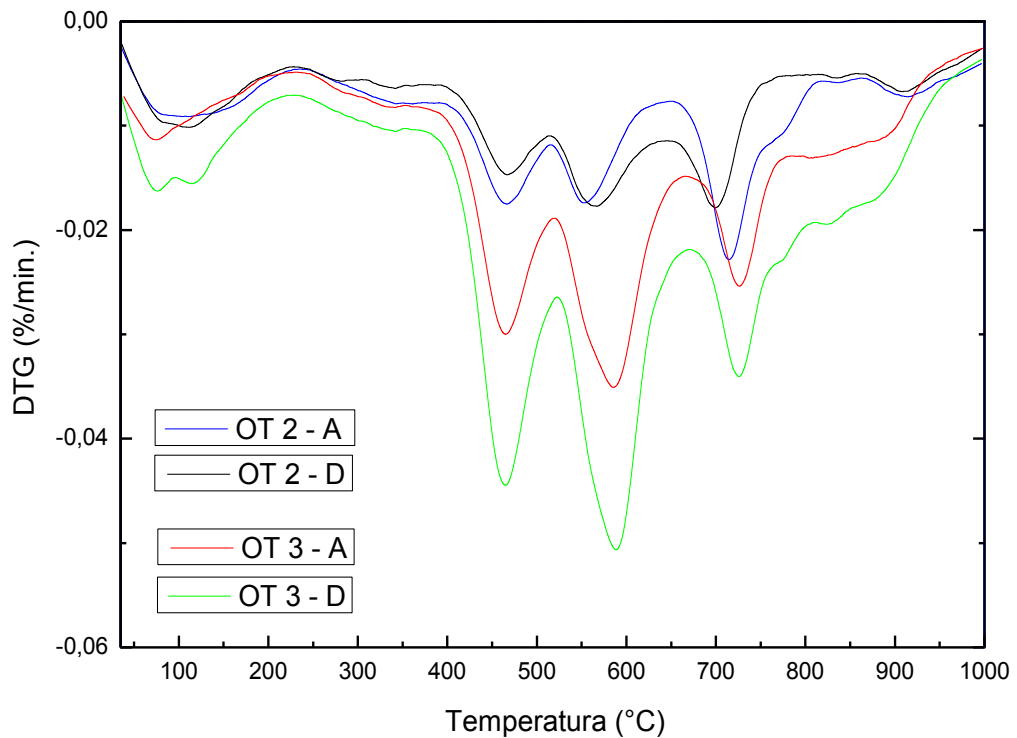
## ANEXO C - TG e DTG dos traços antes e após ensaio de envelhecimento acelerado

Figura 1 - TG dos traços antes e após ensaio de envelhecimento acelerado



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 2 - DTG dos traços antes e após ensaio de envelhecimento acelerado



Fonte: Autoria própria (2022)

**Tabela 1 - Temperaturas e porcentagens de perdas de massa dos traços antes e após envelhecimento acelerado**

Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa da amostra (%)			
	OT2 - A	OT2-D	OT3 - A	OT3-D
100° - 240°	1,04	0,98	1,11	1,28
250° - 360°	0,76	0,64	0,92	0,90
400° - 650°	3,30	3,24	6,88	7,41
600° - 750°	-	-	-	-
650° - 800°	2,07	1,58	2,97	3,27

**Fonte: Autorial própria (2022)**