



Rodrigo Rodrigues da Cunha

**EMPREGO DE RESÍDUO DE SILÍCIO
METÁLICO COMO MATERIAL POZOLÂNICO
NA PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND
COMPOSTO**

TESE DE DOUTORADO

Instituto de Tecnologia
Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil

Tese orientada pelo Professor Dr. Alcebíades Negrão Macêdo



EMPREGO DE RESÍDUO DE SILÍCIO METÁLICO COMO MATERIAL POZOLÂNICO NA PRODUÇÃO DE CIMENTO PORTLAND COMPOSTO

AUTOR:

RODRIGO RODRIGUES DA CUNHA

TESE SUBMETIDA À BANCA EXAMINADORA APROVADA PELO COLEGIADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL DO INSTITUTO DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, COMO REQUISITO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA CIVIL NA ÁREA DE ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL.

APROVADO EM: 19 / 12 / 2022.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Alcebiades Negrão Macêdo
Orientador (UFPA)

Profa. Dra. Andrielli Moraes de Oliveira
Membro Externo (UFG)

Prof. Dr. José Antônio da Silva Souza
Membro Externo (UFPA)

Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço
Membro Interno (UFPA)

Visto:

Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço
Coordenador do PPGEC / ITEC / UFPA

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

C972e Cunha, Rodrigo Rodrigues da.
EMPREGO DE RESÍDUO DE SILÍCIO METÁLICO COMO
MATERIAL POZOLÂNICO NA PRODUÇÃO DE CIMENTO
PORTLAND COMPOSTO / Rodrigo Rodrigues da Cunha. — 2022.
109 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Alcebíades Negrão Macêdo
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil,
Belém, 2022.

1. Adição Mineral. 2. Resíduo de Ferro Silício Metálico. 3.
Cimento. I. Título.

CDD 624

*Esta tese é dedicada aos meus filhos Rodrigo e Ana Luísa,
pela minha ausência, devido os longos dias de estudos
dedicados a esta pesquisa.*

Agradecimentos

Quando o momento do agradecimento chega, corre-se o risco de esquecer os nomes de alguns daqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para que as metas e os objetivos propostos fossem atingidos. Portanto, para não cometer injustiças, quero agradecer, primeiro e de forma geral, pela ajuda de todos os que tornaram possível o desenvolvimento desta pesquisa. Assim feito, acho importante dar um destaque especial para minha família, para algumas pessoas mais próximas e, também, para as instituições e empresas que possibilitaram e viabilizaram a conclusão desta pesquisa. Então, para eles, meu reconhecimento:

A Deus, que me ajudou a superar as inúmeras dificuldades e desistência durante esta jornada difícil do doutorado.

À professora e amiga Andrielli Morais de Oliveira, que além de me coorientar durante o mestrado, plantou a semente do interesse em continuar com a pesquisa durante o doutorado. Este apoio foi fundamental.

A minha mãe, Eraldina Rodrigues da Cunha, que com seu carinho e exemplo, serviu de modelo para definir minha personalidade e possibilitar, através do seu esforço e dedicação, a minha educação básica e a minha formação profissional.

A minha tia/mãe, Marilene Amaral Soares, com seu imenso coração teve o compromisso de me acolher com carinho em seu lar durante os anos decisivo em minha vida.

A minha esposa Nathalia Cunha, pela incansável ajuda, apoio, carinho, amor, cumplicidade, amizade e paciência nos vários momentos de ausência devido esta pesquisa.

As mais de 6,63 milhões de vítimas do Coronavírus (COVID-19), em especial à família Braga (Eduardo Lopes Braga, Maria Alice Braga, Marcos Antônio Braga e Eduardo César dos Santos Braga).

Ao engenheiro e amigo, José Luiz Pinto Soares Filho, por despertar o interesse na área da tecnologia do concreto e apoio nas atividades profissionais.

Ao professor e orientador, Alcebíades Negrão Macêdo, por ter me aceitado como discente e por compartilhar a sua valiosa contribuição na minha

formação acadêmica no mestrado e no doutorado, todo meu respeito e admiração.

À todos os colaboradores da empresa TotalMIX Controle Tecnológico em Concreto, argamassa e Solos, por apoiar e ceder os equipamentos para os ensaios mecânicos.

À empresa Cimento Verde do Brasil, por ceder toda estrutura de laboratório da fábrica em Açailândia – MA.

À empresa Votorantim Cimentos, por ceder equipamentos e informações técnicas no Centro Técnico Administrativo em Curitiba – PR.

À empresa Mizu Cimentos Especiais, por ceder equipamentos do Laboratório Central em Baraúna – RN.

À empresa Cimento ELO, por ceder parte da estrutura de laboratório da fábrica em Currais Novos - RN.

Ao Professor e amigo Mateus Antônio Nogueira Oliveira (UFMG), que além de compartilhar seu grande conhecimento me apresentou a possibilidade de fazer parte do Doutorado em Universidades Europeias.

Ao Programa Doutoral em Engenharia Civil da Universidade do Minho (Portugal) e a À École Polytechnique de Paris (França) em especial ao Prof. Dr. José Luís Barroso de Aguiar, pela valiosa contribuição técnica durante o estágio doutoral nos laboratórios.

Ao Professor José Marcos Sasaki, do Laboratório Raios-x da Universidade Federal do Ceará – UFC por compartilhar um pouco de sua expertise do Método Rietveld durante dias produtivos na Universidade Federal da Paraíba – Campus: João Pessoa/PB.

Ao Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Pará Campus Belém, em especial aos colegas do colegiado do Departamento de Ensino, Recursos Naturais, Design e Infraestrutura (DERIN), por viabilizarem a minha licença para realização desta pós graduação.

*“Venham ao pé deste altar: aí as graças serão derramadas sobre todas as
pessoas, grandes e pequenas, particularmente sobre aquelas que as pedirem com
confiança e fervor”
(Nossa Senhora das Graças)*

RESUMO

CUNHA, M. R. R. Emprego de Resíduo de Silício Metálico como Material Pozolânico na Produção de Cimento Portland Composto. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Pará. Belém, 2022.

A construção civil, apesar de ser um setor de extrema importância para o desenvolvimento econômico do país, consome uma quantidade muito significativa de matérias-primas naturais, além de ser responsável pela maior parte do consumo de cimento produzido no mundo. A produção deste material, por sua vez, causa muitos impactos ambientais, decorrentes, principalmente, da etapa de sinterização do clínquer (principal constituinte do cimento), a qual ocasiona a emissão de milhares de toneladas de CO₂ para a atmosfera. Neste sentido, diversos estudos têm sido realizados com o intuito de apontar um material alternativo que possa ser utilizado como adição mineral para o cimento em substituição ao clínquer. Boa parte dessas pesquisas tem buscado estudar o uso de adições fabricadas a partir do uso de resíduos industriais. Diante deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo, analisar o comportamento de um cimento Portland modificado do tipo CPIIZ-32, produzido com substituição parcial do clínquer, por um resíduo oriundo do pré-separador do processo de fabricação do ferro silício - silício metálico - de uma indústria localizada em Breu Branco/PA. Para tanto, em um primeiro momento, foi realizada a caracterização física e química do resíduo na forma *in natura* e beneficiada, por meio do processo de moagem, a partir dos ensaios de massa específica, FR-X, DR-X e índice de atividade pozolânica com cal e cimento. Em seguida, foram formulados 5 (cinco) blends de cimento composto com diferentes teores de resíduo de silício metálico moído para análise do comportamento mecânico aos 28 e 90 dias de cura. Por fim, foi feita uma comparação do desempenho físico-mecânico das argamassas produzidas com o uso do cimento modificado e o cimento comercial do tipo CPIIZ-32. Os resultados demonstraram que o resíduo de silício metálico, após passar por um processo de pré-beneficiamento (moagem por um período de 60 minutos) obtém propriedades condizentes com os requisitos estipulados pela NBR 12653 (ABNT, 2014) para ser considerado como adição pozolânica. A utilização deste subproduto para este fim pode gerar enormes benefícios ambientais, reduzindo os impactos decorrentes das etapas de produção do clínquer, bem como, sendo uma alternativa viável para a logística reversa deste material, uma vez que as empresas geradoras ainda não possuem nenhuma forma de reaproveitamento para este resíduo.

Palavras-chave: Adição Mineral. Resíduo de Ferro Silício Metálico. Cimento.

ABSTRACT

CUNHA, M. R. R. Emprego de Resíduo de Silício Metálico como Material Pozolânico na Produção de Cimento Portland Composto. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Pará. Belém, 2022.

Civil construction, despite being an extremely important sector for the country's economic development, consumes a very significant amount of natural raw materials, in addition to being responsible for most of the consumption of cement produced in the world. The production of this material, in turn, causes many environmental impacts, resulting mainly from the sintering stage of clinker (main constituent of cement), which causes the emission of thousands of tons of CO₂ into the atmosphere. In this sense, several studies have been carried out in order to point out an alternative material that can be used as a mineral addition to cement instead of clinker. Much of this research has sought to study the use of additions manufactured from the use of industrial waste. Given this context, the present work aims to analyze the behavior of a modified Portland cement of the CPIIZ-32 type, produced with partial replacement of clinker, by a residue from the pre-separator of the ferrosilicon - metallic silicon manufacturing process. - from an industry located in Breu Branco/PA. Therefore, at first, the physical and chemical characterization of the residue in natura and processed form was carried out, through the milling process, from the specific mass, FR-X, DR-X and activity index tests. pozzolanic with lime and cement. Then, 5 (five) blends of composite cement were formulated with different contents of ground silicon metal residue to analyze the mechanical behavior at 28 and 90 days of curing. Finally, a comparison was made of the physical-mechanical performance of the mortars produced with the use of modified cement and commercial cement of the CPIIZ-32 type. The results showed that the metallic silicon residue, after going through a pre-benefiting process (grinding for a period of 60 minutes) obtains properties consistent with the requirements stipulated by NBR 12653 (ABNT, 2014) to be considered as a pozzolanic addition. The use of this by-product for this purpose can generate enormous environmental benefits, reducing the impacts resulting from the clinker production stages, as well as being a viable alternative for the reverse logistics of this material, since the generating companies still do not have any form of reuse for this residue.

Keywords: Mineral Addition. Metallic Ferrosilicon Residue. Cement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da tese.....	20
Figura 2 - Fluxograma do Processo de Produção do Silício Metálico	22
Figura 3 - Fluxograma do Despoeiramento Simplificado	23
Figura 4 - Distribuição Geográfica das Empresas da Dow Corning	24
Figura 5 - (a) Resíduo “ <i>in natura</i> ” e (b) Resíduo “ <i>in natura</i> ” (foto ampliada).....	25
Figura 6 - Histórico de Produção Silício Metálico no Estado do Pará.....	26
Figura 7 - Histórico de Produção do Resíduo Silício Metálico Gerado no Pré-separador no Estado do Pará	26
Figura 8 - Produção brasileira de ferroligas	27
Figura 9 - Mapa com a localização da produção do resíduo silício metálico.....	41
Figura 10 - Forno rotativo utilizado na redução da granulometria do resíduo de silício	42
Figura 11 - (a) RFSM, (b) RFSMM	42
Figura 12 - Distribuição granulométrica do resíduo <i>in natura</i>	49
Figura 13 - Granulometria a laser do RFSMM20, RFSMM40, RFSMM60 e CP I.....	52
Figura 14 - Difratoograma do resíduo <i>in natura</i>	54
Figura 15 - Índice de atividade pozolânica (IAP) com hidróxido de cálcio do RFSM..	57
Figura 16 - Índice de atividade pozolânica (IAP) com hidróxido de cálcio do RFSM20	57
Figura 17 - Índice de atividade pozolânica (IAP) com hidróxido de cálcio do RFSM40	58
Figura 18 - Índice de atividade pozolânica (IAP) com hidróxido de cálcio do RFSM60	58
Figura 19 - Índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento do RFSM.....	59
Figura 20 - Índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento do RFSMM20	59
Figura 21 - Índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento do RFSMM40	60
Figura 22 - Índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento do RFSMM60	60
Figura 23 – Curvas de distribuição granulométrica a laser dos cimentos	73
Figura 24 – Resistência à compressão dos cimentos.....	76
Figura 25 - (a) Equipamento utilizado para análise térmica, (b) detalhe do cadinho (c) detalhe balança do equipamento.....	88
Figura 26 – Resultados do ensaio de absorção de água por capilaridade das argamassas	92

Figura 27 - Resultados de absorção de água e índice de vazios das argamassas	93
Figura 28 – Resultados do ensaio de mitigação por expansão das argamassas.....	94
Figura 29 – Resultados do calor de hidratação das argamassas	95
Figura 30 – Análise termogravimétrica das argamassas	96
Figura 31 – MEV da amostra de referência (a); MEV da amostra C25RSMM (b); MEV da amostra C50RSMM (c); MEV da amostra C75RSMM (d) e MEV da amostra C100RSMM (e).	97
Figura 32 – Difratoograma da amostra de referência (a); Difratoograma da amostra C25RSMM (b); Difratoograma da amostra C50RSMM (c); Difratoograma da amostra C75RSMM (d) e Difratoograma da amostra C100RSMM (e).....	98
Figura 33 – Difratoograma das amostras.....	100
Figura 34 – Quantitativos em percentual: Análises estruturais das fases cristalográficas das amostras CREF(a), C25RSMM (b), CR50RSMM (c), C75RSMM (d) e C100RSMM (e).....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Capacidade de Produção e o Resíduo Gerado do Pré-separador.....	24
Tabela 2 – Características físicas do resíduo de silício metálico do pré-separador	27
Tabela 3 - Características químicas do resíduo de silício metálico do pré-separador.....	28
Tabela 4 - Análise do Extrato RFSM e RFSMC Lixiviado.....	30
Tabela 5 - Análise do Extrato RFSM e RFSMC Solubilizado	31
Tabela 6 - Requisitos físicos e químicos	43
Tabela 7 - Denominação das frações granulométricas	43
Tabela 8 - Propriedades do cimento CP I.....	44
Tabela 9 - Diâmetro máximo e módulo de finura do resíduo <i>in natura</i>	49
Tabela 10 - Índice de finura e área específica dos materiais	50
Tabela 11 - Teor de umidade e massa específica	51
Tabela 12 - Caracterização química dos materiais	53
Tabela 13 - Resultado do extrato lixiviado do resíduo moído.....	55
Tabela 14 - Resultado do extrato lixiviado do resíduo <i>in natura</i>	55
Tabela 15 - Resultado do extrato solubilizado do resíduo moído	55
Tabela 16 - Resultado do extrato solubilizado do resíduo <i>in natura</i>	56
Tabela 17- Formulação do cimento CII-Z-32	67
Tabela 18 - Formulação das misturas cimentícias.....	67
Tabela 19 – Resultados obtidos no ensaio de perda ao fogo.....	72
Tabela 20 - Resultados dos ensaios de área específica (<i>blaine</i>) e finura dos cimentos...	72
Tabela 21 - Resultados do ensaio de massa específica dos cimentos.....	74
Tabela 22 – Resultados da expansibilidade a quente e a frio dos cimentos	75
Tabela 23 – Início e fim de pega dos cimentos	76
Tabela 24 – Resistência à compressão dos cimentos aos 90 dias de cura.....	91

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 RELEVÂNCIA DO TEMA E JUSTIFICATIVA	16
1.2 OBJETIVOS	19
1.2.1 Objetivo geral	19
1.2.2 Objetivos específicos	19
1.3 ESTRUTURA DA TESE	20
2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA GERAL	21
2.1 SILÍCIO METÁLICO	21
2.1.1 Localização e distribuição da indústria de silício metálico no Brasil	23
2.1.2 Produção de silício metálico no Estado do Pará e Brasil	25
2.1.3 Características físico-químicas do resíduo do pré-separador	27
2.1.4 Disposição e estocagem	29
2.1.5 Classificação e risco ambiental do resíduo de silício metálico	29
2.1.6 Alternativas de reutilização do resíduo de silício metálico	32
2.2 ADIÇÕES MINERAIS EM CIMENTO PORTLAND	34
2.2.1 Características Gerais	34
2.2.2 Misturas cimentícias com adições minerais	37
3 ARTIGO 1 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE UMA MISTURA CIMENTÍCIA COM RESÍDUO DE SILÍCIO METÁLICO	39
3.1 INTRODUÇÃO	40
3.2 METODOLOGIA	41
3.2.1 Materiais	41
3.2.2 Métodos	45
3.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS	49
3.3.1 Distribuição granulométrica, índice de finura e área específica (Blaine) dos materiais	49
3.3.2 Teor de umidade e massa específica dos materiais	49
3.3.3 Granulometria a laser do resíduo processado	51
3.3.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X	53
3.3.5 Difração de raios-X (DRX)	53
3.3.6 Lixiviação e solubilidade	54
3.3.7 Índice de Atividade Pozolânica (IAP) – Hidróxido de Cálcio	56

3.3.8 Índice de Atividade Pozolânica (IAP) – Cimento	58
3.4 CONCLUSÕES	60
3.5 REFERÊNCIAS	61
4 ARTIGO 2 - ESTUDO DAS MELHORES PROPORÇÕES DE MISTURAS CIMENTÍCIAS COM RESÍDUO DE SILÍCIO METÁLICO COMO ADIÇÃO MINERAL	64
4.1 INTRODUÇÃO.....	65
4.2 METODOLOGIA.....	66
4.2.1 Materiais.....	66
4.2.2 Métodos.....	68
4.3 ANÁLISE DE RESULTADOS.....	71
4.3.1 Perda ao fogo.....	71
4.3.2 Granulometria a laser, área específica e índice de finura.....	72
4.3.3 Massa específica.....	74
4.3.4 Expansibilidade a quente e expansibilidade a frio.....	74
4.3.5 Início e fim de pega.....	75
4.3.6 Resistência à compressão axial.....	76
4.4 CONCLUSÕES.....	77
4.5 REFERÊNCIAS.....	78
5 ARTIGO 3 - COMPARATIVO ENTRE UM CIMENTO COM ADIÇÕES MINERAIS DE RESÍDUO DE SILÍCIO METÁLICO E UM CIMENTO COMPOSTO COMERCIAL	81
5.1 INTRODUÇÃO.....	82
5.2 METODOLOGIA.....	83
5.2.1 Materiais.....	83
5.2.2 Métodos.....	85
5.3 ANÁLISE DE RESULTADOS.....	90
5.3.1 Resistência à compressão axial.....	90
5.3.2 Absorção de água por capilaridade.....	91
5.3.3 Absorção de água por imersão e índice de vazios.....	92
5.3.4 Mitigação da expansão.....	93
5.3.5 Calor de hidratação.....	94
5.3.6 Análise termogravimétrica.....	95
5.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	96

5.3.8 Difração de Raios-X (DRX)	99
5.3.9 Refinamento pelo Método de Rietveld.....	101
5.4 CONCLUSÕES.....	104
5.5 REFERÊNCIAS.....	109
6 CONCLUSÕES GERAIS.....	108
7 REFERÊNCIAS.....	109

1 INTRODUÇÃO

1.1 RELEVÂNCIA DO TEMA E JUSTIFICATIVA

O cimento é um dos materiais mais consumidos no mundo, sendo um composto de fundamental importância para a construção civil. Todavia, a cadeia produtiva deste material produz um impacto adverso para o meio ambiente, decorrente principalmente da exploração de matéria prima orgânica (calcário e argila), uso intensivo de energia, e emissão de gases poluentes (MEDINA *et al.*, 2017). Estudos internacionais indicam que 7% das emissões atmosféricas de dióxido de carbono (CO₂) são provenientes do processo produtivo de fabricação do cimento, e este índice tende a aumentar ainda mais, tendo em vista a elevação do consumo deste material.

Conforme explica Costa (2015), o cimento é um material composto essencialmente por clínquer e adições. A produção do cimento envolve a exploração e o beneficiamento de substâncias minerais que são transformadas em clínquer, mediante a ação de altas temperaturas de queima. Segundo a Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP (2021) – as vendas de cimento no Brasil, em dezembro de 2021, somaram 4,8 milhões de toneladas, o que representa um crescimento de 1,6% em relação ao mesmo mês em 2020. Com este resultado, o setor encerra 2021 com um total de 64,7 milhões de toneladas de cimento vendidas, um aumento de 6,6% sobre o ano anterior, e volta ao patamar de comercialização de dezembro de 2015.

Segundo Battagin (2016), a etapa de calcinação dos materiais utilizados para a fabricação do clínquer é responsável pela emissão de 50% de CO₂ para a meio ambiente, enquanto que a queima de combustíveis corresponde a 40%, e os 10% restantes, são advindos de outras etapas de processo. Estima-se que a cada 1 tonelada de clínquer produzido, a quantidade de CO₂ liberada é equivalente à 900 Kg (SCRIVENER, 2014).

Para Costa (2015), a necessidade de preservação ambiental fez com que estudos fossem desenvolvidos a fim de indicar possíveis alternativas para a diminuição do esgotamento dos recursos naturais e do aumento das emissões dos gases do efeito estufa, decorrentes do processo produtivo do cimento. Neste sentido, as adições minerais podem ser vistas como uma aposta promissora, pois segundo pesquisas recentes, atribuem ao material cimentício um aumento da durabilidade em ambientes ácidos, da resistência à compressão, e da impermeabilidade, além das vantagens ambientais e econômicas.

As adições minerais são materiais que apresentam reação pozolânica ou cimentante, podendo ser incorporadas em substituição parcial ao cimento em argamassas e concretos, de modo a reduzir o consumo de clínquer em proporções que variam de 20 a 70% (METHA E MONTEIRO, 2008). Segundo Tutikian e Dal Molin (2008), as adições podem ser divididas em dois grupos, de acordo com sua função físico-química: adições quimicamente ativas e adições quimicamente inertes ou inativas.

O primeiro grupo encontra-se dividido em materiais cimentantes e pozolânicos. Os materiais cimentantes não dependem da reação com o hidróxido de cálcio para formar os compostos aglomerantes hidratados, como por exemplo a escória de alto forno. As pozôlanas, por sua vez, são materiais que reagem quimicamente com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ quando em presença de água, formando produtos com características resistentes, como por exemplo, a cinza volante e argila calcinada (GOBBI, 2014).

As adições quimicamente inertes são denominadas *filler* se caracterizam como um agente capaz de melhorar algumas características físicas do material, através do efeito de refinamento dos poros do cimento. Todavia, quando utilizados em conjunto com outras adições minerais específicas, este material pode apresentar comportamento de interação química, contribuindo assim para melhoria de algumas das propriedades mecânicas do compósito (SCRIVENER, 2014).

Retomando ao viés ecológico, após 21 anos de tramitação, foi promulgada a Lei nº 12.305/2010, denominada de Política Nacional dos Resíduos Sólidos (PNRS), a qual visa à redução, reutilização e o tratamento de resíduos sólidos, assim como a disposição final, ambientalmente adequada, dos rejeitos. Esta política apresenta como principais metas a redução do uso de recursos naturais nos processos produtivos, intensificação de ações de educação ambiental, aumento da reciclagem e promoção da inclusão social (BRASIL, 2010).

Nesse sentido, no que tange aos resíduos provenientes da extração mineral, o conceito cada vez mais forte de desenvolvimento sustentável, mostra-se necessário um programa eficiente de disposição de resíduos gerados por parte da mineração, pois de uma forma geral, precisa-se fazer uso dos bens minerais no momento, porém, mantendo-se um meio ambiente adequado para as futuras gerações (SILVA, 2007).

O projeto de atividade mineral deve explicitar os métodos de controle, tanto da poluição como de recuperação e destinação final da área explorada. No caso da

exploração do minério de ferro, algumas medidas estão cada vez mais presentes, como a reciclagem do aço e a melhoria nos processos, de forma a gerar um consumo menor de minérios virgens, extraídos diretamente da mina.

Diante desse contexto, com o intuito de minimizar os impactos ambientais decorrentes da produção de cimento e ao mesmo tempo dar uma destinação adequada aos subprodutos originários de diversos processos produtivos industriais, focando no reaproveitamento, reciclagem e reutilização, pontos essenciais da política de desenvolvimento sustentável, diversos estudos têm sido desenvolvidos a fim de demonstrar o potencial de alguns subprodutos (também chamados de resíduos) para utilização como adições em cimentos compostos, entre os quais, podemos destacar: sílica ativa, escória de alto forno, cinza volante, cinza do bagaço da cana de açúcar, cinza de casca de arroz e fíleres (CASTRO, 2003; FERREIRA, 2003; OLIVEIRA, 2007; CORDEIRO *et al.*, 2012; COSTA *et al.*, 2010; TEODORO, CASCUDO, 2014; GOMIDES *et al.*, 2017; VIVEIROS, 2017; CHRISTOPHER *et al.*, 2017; THOMAS, 2017).

Por conseguinte, um estudo desenvolvido por Cunha (2017) avaliou o emprego do resíduo de silício metálico para a produção de um cimento Portland composto. Para tanto, o autor empregou o material, em substituição parcial, à escória de alto forno, em teores em massa de 30%, 50% e 70%. Os resultados foram animadores, no sentido de que argamassas de cimento produzidas com maiores teores de resíduo (70% e 50%), apresentaram os maiores valores de resistência à compressão e menores valores de absorção de água capilar, índice de vazios e absorção de água por capilaridade que as argamassas produzidas com cimento padrão (sem resíduo silicoso). No entanto, este trabalho, por ser o primeiro a utilizar este tipo de resíduo, destacou que seriam necessárias mais pesquisas para avaliar a aplicabilidade deste material na construção civil.

Desta forma, o presente trabalho é uma continuação da pesquisa descrita acima. Trata-se de um trabalho inédito, tendo em vista que a única pesquisa desenvolvida até o presente momento é a do próprio autor. A distinção entre as duas pesquisas se dará principalmente pelo tipo de cimento que será produzido ao final do processo. No primeiro estudo foi desenvolvido um cimento do tipo CP II-E, pois se acreditava que o resíduo possuía características de escória, porém, como foi verificado que se trata de um material com características essencialmente pozolânicas, neste trabalho o cimento utilizado será o CPIIZ-32, que terá parte do seu clínquer substituído pelo resíduo em questão.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é demonstrar a aplicabilidade do resíduo proveniente do pré-separador do processo de fabricação do ferro silício - silício metálico - em substituição à parte do clínquer para a produção de um cimento composto do tipo CPIIZ-32. Para tanto, serão realizados ensaios de caracterização do resíduo, e posteriormente, avaliadas as propriedades físico-químicas das misturas produzidas, por meio da aplicação de ensaios destrutivos e não destrutivos. Espera-se que os resultados desta pesquisa possam contribuir para o meio tecno-científico, demonstrando uma alternativa viável para logística reversa do resíduo em questão, e para a redução dos efeitos nocivos da produção de cimento.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral, analisar o comportamento de um cimento Portland modificado do tipo CPIIZ-32, produzido com substituição parcial do clínquer, por um resíduo oriundo do pré-separador do processo de fabricação do ferro silício - silício metálico - de uma indústria localizada em Breu Branco/PA.

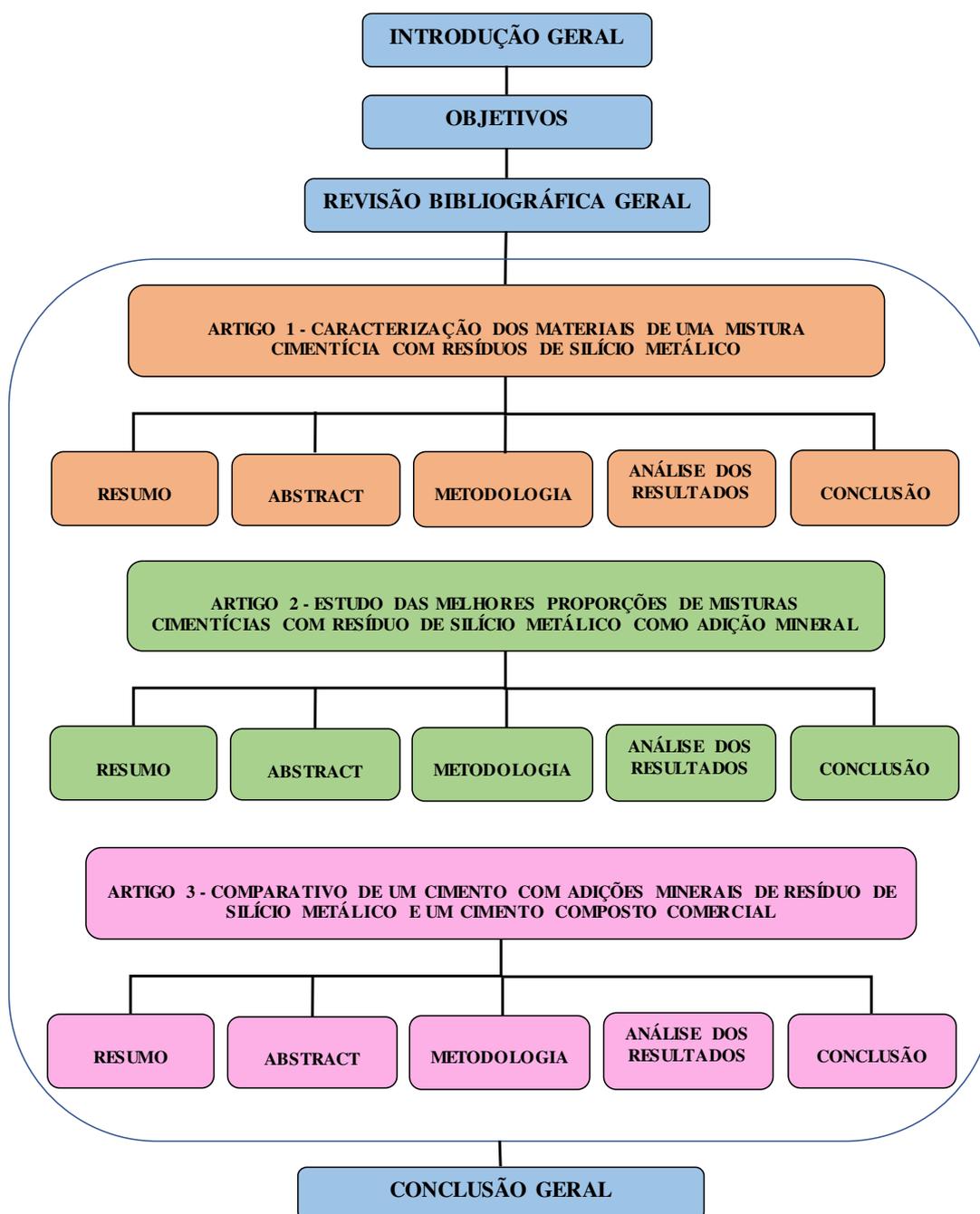
1.2.2 Objetivos específicos

- Realizar a caracterização química, física e índice de atividade pozolânica de amostras de clínquer e de resíduo de silício-metálico, oriundo do pré-separador;
- Avaliar e identificar as melhores proposições de misturas cimentícias através de ensaios químicos, físicos e mecânicos;
- Desenvolver e analisar um traço de argamassa que apresente o melhor comportamento em relação à resistência mecânica;
- Comparar as propriedades físico-químicas de um cimento produzido com adição de resíduo de silício metálico com um cimento composto comercial.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

A estrutura do trabalho está dividida em 6 (seis) etapas. A Figura 1 apresenta o fluxograma da execução das fases sequenciais da pesquisa.

Figura 1 - Estrutura da tese



Fonte: O autor (2022)

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA GERAL

2.1 SILÍCIO METÁLICO

Costa *et al.*, (2010), explica que o silício metálico é produzido a partir da fusão redutora de quartzo (minério de silício), carvão vegetal, e cavaco (madeira), em fornos elétricos de redução do tipo arco submerso. O silício, em sua forma líquida, é disposto em painéis, e em seguida, passa para etapa de refino oxidante, onde serão retiradas as impurezas que geralmente estão presentes nas matérias-primas. Ainda de acordo com os referidos autores, a reação química para formação do elemento silício (Si) pode ser descrita por meio da Equação 1, a seguir.



Em relação a aplicabilidade do silício metálico, o seu principal emprego se dá na fabricação de ligas de alumínio para fundição, utilizadas nas indústrias automobilísticas, aeronáuticas, etc. Este material também tem grande utilidade na indústria química, onde é utilizado na fabricação de inúmeras resinas, silicones e lubrificantes. É ainda utilizado na produção de silício de altíssima pureza, por via química ou por via metalúrgica, para componentes eletrônicos usados em campos de tecnologia avançada como a computação, a comunicação espacial, sistemas de defesa, painéis fotovoltaicos, etc.

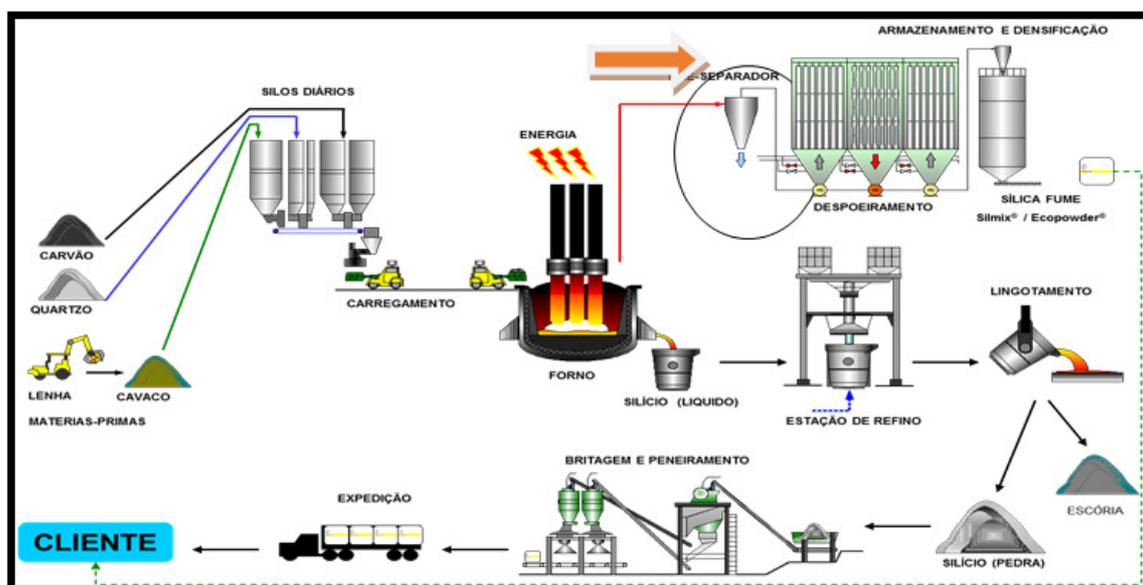
Outro fator relevante em relação ao silício diz respeito à geração de resíduos decorrentes do seu processo produtivo, que são formados principalmente na fase de queima da matéria prima, em grandes fornos. Costa *et al.*, (2010), explicam que no processo produtivo do silício metálico é instalado um sistema de despoeiramento, constituído por filtros de manga do tipo ar reverso. Estes sistemas são responsáveis pela captação dos gases e do material particulado originado nos fornos de redução. As Equações 2 e 3 descrevem a formação dos resíduos gerados no interior e na saída dos fornos.



Ainda de acordo com os autores citados acima, os gases gerados a partir do sistema de despoeiramento dos fornos são distribuídos no interior de tremonas, por um duto de ar central, e atravessam as mangas no sentido interior para exterior, sendo expulsos no alto do filtro. As poeiras coletadas nas mangas são depositadas na base da tremona e transportadas para os silos. A poeira captada pelo sistema de despoeiramento constitui sílica ativa, material largamente utilizado na construção civil e na indústria de refratários de alto desempenho. As partículas grossas, originadas por combustão, são retidas em um ciclone pré-separador e constituem um resíduo (cinza de origem vegetal e mineral), o qual será o objeto de estudo da presente pesquisa. Segundo dados da própria empresa que realiza este processo, o material descrito é um resíduo mais pesado e com uma maior granulometria que a sílica-ativa. Este resíduo representa cerca de 1% do material que é gerado no processo de formação do silício metálico. No entanto, este percentual corresponde a um grande volume de material que precisa ter uma destinação ambientalmente adequada.

A Figura 2 ilustra um esquema em relação à produção do silício metálico, onde se pode visualizar pontos importantes desse processo, tais como: as matérias-primas utilizadas, a etapa de combustão, realizada em fornos com temperatura de queima de 2.200°C, a obtenção do silício líquido, e ao mesmo tempo a eliminação do resíduo, obtido na etapa do “pré-separador” e em outras etapas.

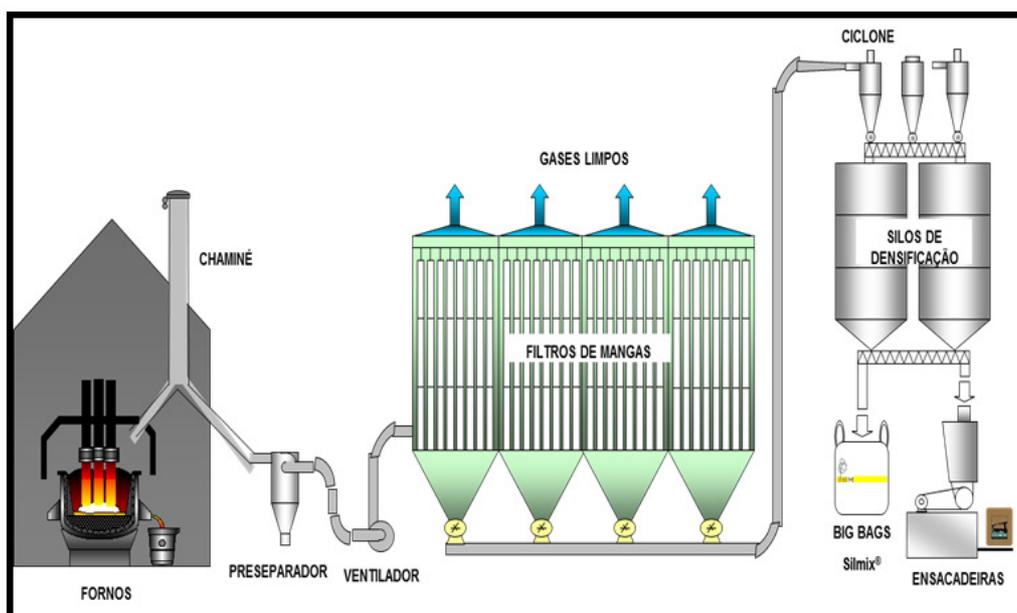
Figura 2 - Fluxograma do Processo de Produção do Silício Metálico



Fonte: Dow Corning (2017)

A Figura 3 ilustra o fluxograma do despoeiramento simplificado, com o pré-separador, em destaque, em que é coletado o resíduo em estudo. Estima-se que o volume de resíduo do pré-separador estocado no pátio da empresa, sem fim definido, é de aproximadamente 12.000 toneladas (DOW CORNING, 2017).

Figura 3 - Fluxograma do Despoeiramento Simplificado

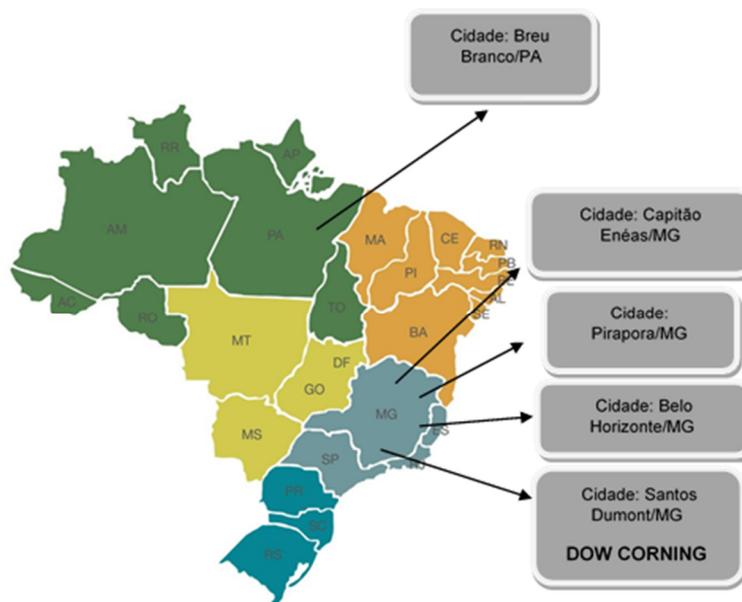


Fonte: Dow Corning (2017)

2.1.1 Localização e distribuição da indústria de silício metálico no Brasil

O parque produtor brasileiro de silício metálico é constituído por cinco unidades de beneficiamento. A distribuição geográfica desses centros está representada na Figura 4. Segundo Ludke (2018), a grande concentração das indústrias no Estado de Minas Gerais se justifica pelo fato de o local possuir cerca de 35% (aproximadamente 125 milhões de toneladas) das reservas nacionais de quartzo leitoso (matéria prima do silício metálico).

Figura 4 - Distribuição Geográfica das Empresas da Dow Corning



Fonte: Relatório Técnico Anual Ministério De Minas E Energia, (2021)

Segundo Ministério de Minas e Energia – MEE (2021), a capacidade total de produção brasileira de silício metálico gira em torno de 2.3000 toneladas por ano. Desse total, cerca de 0,81%, corresponde aos resíduos (material retido no ciclone pré-separador) que são gerados no processo de fabricação de sílica fume, conforme mostra a Tabela 1. Este resíduo é constituído essencialmente por quartzo (minério de silício) e carvão vegetal e cavaco (madeira), e atualmente não possui nenhum tipo de reaproveitamento.

Tabela 1 - Capacidade de Produção e o Resíduo Gerado do Pré-separador

Indústria	Capacidade de produção (Ton/ano)	Resíduo gerado no pré-separador (Ton/ano)
Dow corning - Breu Branco/PA	52000	425
Rima mineração - Capitão Éneas/MG	75000	613
Liasa produção de minério metálico - Piraporã/MG	41000	335
Companhia ferroligas Minas Gerais - Belo Horizonte/MG	38000	310
Dow corning - Santos Dumont/MG	32000	261
Total de produção de silício metálico no Brasil	230000	-
Total de resíduo gerado no Brasil - pré separador	-	1944

Fonte: Relatório técnico anual Ministério de Minas e Energia/2021

2.1.2 Produção de silício metálico no Estado do Pará e Brasil

Segundo dados obtidos junto a empresa Dow Corning (2021), o Estado do Pará é um dos maiores produtores de silício metálico. O beneficiamento deste produto é realizado pela empresa *Dow Corning Silicone Solutions, Products & Technologies*, que tem sua planta localizada no sudeste paraense, mais especificamente na microrregião de Tucuruí, cidade de Breu Branco/PA. A usina possui quatro fornos elétricos trifásicos de redução abertos, com transformadores de 15MVA.

O quartzo, principal matéria-prima para o processo, provém de três minas. A principal delas, a mina de Moju, fica a cinco minutos da fábrica, via rodovia. As outras são: a mina de Sororó, no município de São Geraldo do Araguaia, no sul do Pará e a mina de Ourém, no município do mesmo nome, no nordeste do Estado (CUNHA, 2017).

O cavaco de madeira e o carvão vegetal, também utilizados no processo, provêm em grande parte, de fazendas próprias, e o restante é adquirido de terceiros. Além da produção principal de silício metálico, durante o processo, o gás (SiO), que sai do forno elétrico, oxida e forma a sílica ativa amorfa, não cristalina, (SiO₂). Este material se caracteriza por ser um pó esférico, vítreo, que possui um diâmetro médio menor do que 1µm e área superficial específica entre 15 e 25 m²/kg, sendo comumente utilizado na produção de concretos especiais e de alto desempenho mecânico (CUNHA, 2017). Tal subproduto encontra-se ilustrado na Figura 5.

Figura 5 - (a) Resíduo “*in natura*” e (b) Resíduo “*in natura*” (foto ampliada)

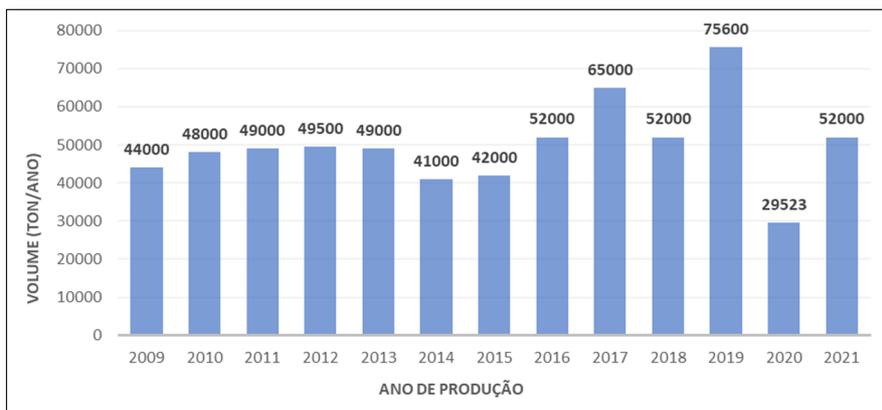


Fonte: Costa *et al.*, (2010)

Ademais, segundo dados publicados pela empresa Dow Corning, a produção anual do silício metálico no estado do Pará, em 2021, girou em torno de 52.000 toneladas e a

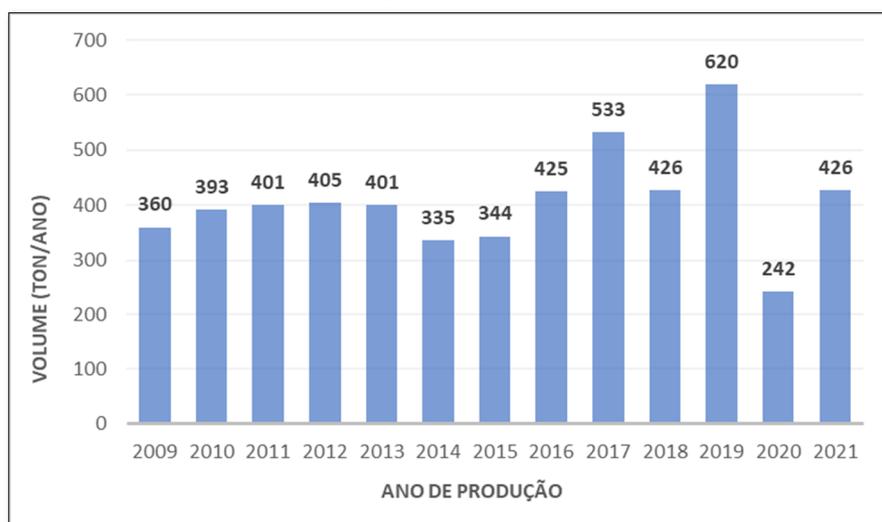
do resíduo pré-separador, 426 toneladas, como pode ser observado nas Figuras 6 e 7, abaixo.

Figura 6 - Histórico de Produção Silício Metálico no Estado do Pará



Fonte: Dow Corning (2021)

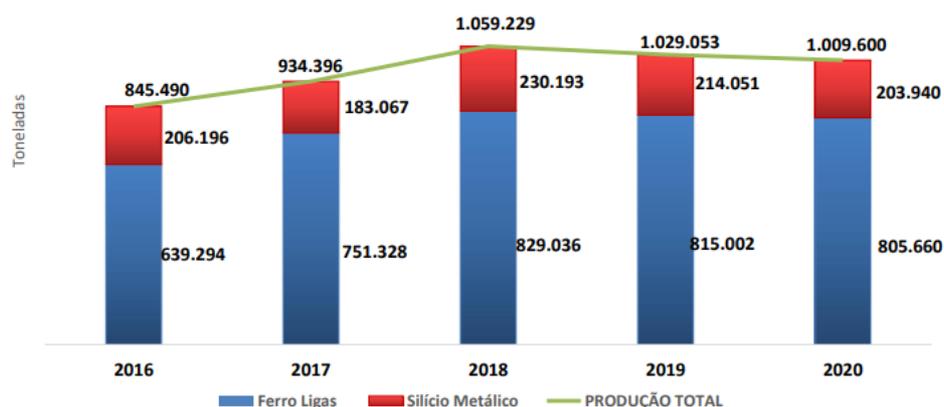
Figura 7 - Histórico de Produção do Resíduo Silício Metálico Gerado no Pré-separador no Estado do Pará



Fonte: Dow Corning (2021)

Dados mais recentes apontam que, em 2020, a produção total brasileira de silício metálico foi da ordem de 203.940 toneladas (conforme demonstrado no gráfico da Figura 8), sendo que este total foi direcionado, principalmente, para o mercado exportador, tendo como maiores consumidores os países do: Reino Unido, Estados Unidos e Alemanha (MME, 2021).

Figura 8 - Produção Brasileira de ferroligas



Fonte: MME (2021)

2.1.3 Características físico-químicas do resíduo do pré-separador

Em relação às características físico-químicas do resíduo de silício metálico, obtido do pré-separador, as Tabelas 2 e 3, a seguir, apresentam os resultados obtidos por três diferentes trabalhos. O primeiro deles, elaborado por Costa *et al.*, (2010), avaliou as propriedades mecânicas de concretos produzidos com resíduos do beneficiamento de silício metálico. O segundo, foi executado por Souza, Gouveia e Cunha (2018) e buscou analisar a aplicação do resíduo de silício metálico como adição mineral na produção de cimento açaí. A terceira pesquisa, realizada por Cunha (2017), estudou a possibilidade de emprego do resíduo metálico na produção de cimento Portland composto.

Tabela 2 – Características físicas do resíduo de silício metálico do pré-separador

Caracterização	Autor			
	<i>Costa et al., (2010)</i>		<i>Souza, Gouveia e Cunha (2018)</i>	
	Valor	Norma ABNT	Valor	Norma ABNT
Diâmetro máximo (mm)	2,38	NBR 7217 (1987)	4,7	NBR 248 (2003)
Módulo de finura (%)	1,5	NBR 7217 (1987)	1,8	NBR 248 (2003)
Massa específica - ME (g/cm ³)	2,14	NBR 6508 (1984)	1,92	NM 30 (2001)
Massa unitária solta - Um (g/cm ³)	0,39	NBR 7251(1982)	-	-
Umidade (%)	2,72	NBR 8801 (1992)	-	-
Absorção (%)	30	NBR 9937 (1987)	12	NM 23 (2001)
Teor de material pulverulento (%)	0,002	NBR 7219 (1987)	-	-
Teor de umidade (%)	2,38	NBR 9939 (1987)	-	-
Perda ao fogo (%)	21,23	NBR 5743 (1989)	2,92	NM 18 (2004)
Impurezas orgânicas húmicas (ppm)	< 300 (não possui)	NBR 7220 (1987)	-	-

Fonte: O autor (2022)

Tabela 3 - Características químicas do resíduo de silício metálico do pré-separador

Caracterização	Autor	
	<i>Costa et al., (2010)</i>	<i>Cunha (2017)</i>
	Valor	Valor
Óxido de magnésio (MgO)	1,29	1,46
Dióxido de Silício (SiO ₂)	63,00	83,00
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	0,55	0,15
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	1,11	1,80
Óxido de Cálcio (CaO)	2,58	0,53
Óxido de Sódio (Na ₂ O)	0,56	0,18
Álcalis totais de potássio (K ₂ O)	0,66	0,62
Equivalente alcalino	-	0,58
Sulfato de cálcio (CaSO ₄)	-	0,00

Fonte: O autor (2022)

A partir dos dados apresentados na Tabela 2, percebe-se que os valores aferidos pelos dois autores são bastante divergentes, apesar de se tratar do mesmo tipo de resíduo. Neste sentido, é importante se destacar que tanto a pesquisa de Souza, Gouveia e Cunha (2018) quanto a de Cunha (2017) utilizaram material retirado da empresa *Dow Corning Metais do Pará Indústria e Comércio Ltda.*, diretamente dos contêineres de descarte da fábrica, o qual posteriormente passou pelo processo de moagem. Enquanto que a pesquisa de Costa *et al.*, (2010) utilizou o material na forma calcinada.

Em todo o caso, observa-se que em relação ao diâmetro máximo, o resíduo *in natura* pode ser classificado como um material de granulometria miúda, tal qual uma areia fina, já que em ambos os trabalhos o diâmetro médio aferido e o módulo de finura não ultrapassaram os limites estipulados pela NBR 248 (ABNT, 2003).

No que se refere à análise química, verifica-se que os resíduos apresentam alto percentual de sílica (SiO₂), com valores superiores a 60% da composição do material, em menor quantidade observa-se a presença de elementos como alumina e óxido de magnésio (Al₂O₃ e MgO). Destaca-se assim a presença predominante da sílica, aspecto característico de materiais pozolânicos, sendo este um fator muito relevante na formação da atividade pozolânica do material.

2.1.4 Disposição e estocagem

Segundo Souza, Gouveia e Cunha (2018), a indústria metalúrgica é um setor que gera enormes quantidades de resíduos, decorrentes do seu processo produtivo. Este é um fato muito observado na produção de silício metálico realizado pela empresa *Dow Corning Silício do Brasil*, localizada no município de Breu Branco, estado do Pará.

Ainda de acordo com estes autores, o resíduo gerado na etapa de pré-separação do processo de beneficiamento do silício metálico, de origem vegetal e mineral e coloração cinza, permanece depositado em contêineres, não tendo nenhum tipo de reaproveitamento.

Este fato colaborou para que houvessem algumas pesquisas interessadas em avaliar o potencial de utilização deste material para a fabricação de novos compósitos. No entanto, tais estudos ainda carecem de validação e enquanto isso não ocorre os resíduos gerados permanecem estocados nos pátios das empresas produtoras, ocupando grandes áreas. A quantidade do resíduo gerado é de aproximadamente 40 toneladas/mês, segundo dados da empresa *Dow Corning Silício do Brasil*.

Dada à quantidade significativa do resíduo gerado, torna-se evidente a necessidade de tecnologias que favoreçam a possibilidade de reaproveitamento deste material, favorecendo assim a logística reversa do resíduo e ao mesmo tempo gerando valor agregado a este passivo ambiental.

2.1.5 Classificação e risco ambiental do resíduo de silício metálico

Segundo Souza (2010), na Amazônia, a geração de resíduo da indústria de mineração tem se tornado um fator preocupante para a sociedade, empresários e poder público, uma vez que, cada vez mais projetos de extração mineral estão sendo implantados em municípios próximos aos centros urbanos, fazendo com que haja implicações ambientais inerentes aos descartes de grande quantidade destes resíduos.

Em relação à classificação e ao risco ambiental, os subprodutos que são gerados a partir das atividades de mineração podem ter duas diferentes classificações, segundo a Lei 12.305/2010 do CONAMA, sendo estas: “resíduos” ou “rejeitos”. A primeira classificação diz respeito aos componentes que ainda possuem alguma possibilidade de reaproveitamento, mesmo que com finalidade distinta daquela inicialmente prevista,

através de tecnologia disponível, e de forma economicamente viável. Já os chamados "rejeitos", são caracterizados como os resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentam outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada. No caso específico da indústria de silício metálico, o material oriundo do pré-separador pode ser classificado, segundo o referido documento, como "resíduo sólido".

Cunha (2017), em sua dissertação de mestrado, caracterizou este resíduo seguindo as recomendações prescritas pela NBR 10004 (ABNT, 2004) - Resíduos sólidos – Classificação; NBR 10005 (ABNT, 2004) - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, NBR 10006 (ABNT, 2004) - Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos e NBR 10007 (ABNT, 2004) - Amostragem de resíduos sólidos. A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos pelo autor para o material no extrato lixiviado, e a Tabela 5, os resultados para o extrato solubilizado.

Tabela 4 - Análise do Extrato RFSM e RFSMC Lixiviado

Elemento	Concentração permitida (mg/L)	RFSM		RFSMC	
		Concentração Lida (mg/L)	Situação	Concentração Lida (mg/L)	Situação
Cádmio	0,5	-0,0118	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento	-0,0061	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento
Cobre	-	-0,0086	O elemento não se encontra no anexo da norma	-0,0076	O elemento não se encontra no anexo da norma
Cromo	5,0	0,3249	Abaixo do Limite Máximo	0,3971	Abaixo do Limite Máximo
Ferro	-	-0,0675	O elemento não se encontra no anexo da norma	1,6686	O elemento não se encontra no anexo da norma
Manganês	-	0,7053	O elemento não se encontra no anexo da norma	4,6696	O elemento não se encontra no anexo da norma
Zinco	-	0,2788	O elemento não se encontra no anexo da norma	0,3545	O elemento não se encontra no anexo da norma

Fonte: Cunha (2017)

Tabela 5 - Análise do Extrato RFSM e RFSMC Solubilizado

Elemento	Concentração permitida (mg/L)	RFSM		RFSMC	
		Concentração Lida (mg/L)	Situação	Concentração Lida (mg/L)	Situação
Cádmio	0,0	-0,0154	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento	-0,0122	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento
Cobre	2,0	-0,0115	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento	-0,0076	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento
Cromo	0,1	0,2398	Acima do Limite Máximo	0,2398	Abaixo do Limite Máximo
Ferro	0,3	-0,0894	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento	-0,0854	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento
Manganês	0,1	-0,0097	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento	0,0062	Abaixo do Limite Máximo
Zinco	5,0	0,0692	Abaixo do Limite Máximo	0,1087	Abaixo do Limite Máximo

Fonte: Cunha (2017)

A partir dos dados demonstrados, o referido autor concluiu que as concentrações de material lixiviado para ambas as amostras (tanto resíduo *in natura*, como resíduo calcinado), ficaram abaixo do limite estipulado pelas normas vigentes para ser considerado como material tóxico.

Por outro lado, pela análise no resíduo solubilizado, foi verificado que elementos como o cromo e o manganês ficaram acima do limite máximo correspondente para a amostra ser considerada como não tóxica. Todavia, tais elementos não foram observados na análise química dos materiais, por isso, o autor acredita que a explicação para este fato seja a possível contaminação do material durante a preparação das amostras para as análises de solubilização.

2.1.6 Alternativas de reutilização do resíduo de silício metálico

Conforme citam Santos, Oliveira e Oliveira (2021), a geração de resíduos industriais vem crescendo a cada dia e tornando-se uma preocupação recorrente para as empresas produtoras e para a população em geral, já que de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004), a disposição adequada desses subprodutos é uma questão primordial para a sustentabilidade e preservação ambiental. Desta forma, é urgente a necessidade de se desenvolverem mecanismos que promovam a conscientização e a busca de soluções para implantar tecnologias capazes de, a um só tempo, minimizar os impactos decorrentes da disposição inadequada de resíduos industriais no meio ambiente e reduzir os custos financeiros inerentes a logística reversa destes materiais.

Neste sentido, alguns pesquisadores vêm desenvolvendo trabalhos voltados à possibilidade de reaproveitamento de diversos resíduos industriais para a elaboração de adições empregadas em cimento Portland. Entre os diversos materiais que vem sendo estudados, está o resíduo de silício metálico originário do pré-separador.

Por muitos anos, este subproduto foi considerado um passivo ambiental, não tendo sido investigada nenhuma possível reutilização. Contudo, como já citado anteriormente, uma alternativa para a logística reversa deste material foi estudada pela primeira vez na dissertação de mestrado de cunha (2017), onde foi possível verificar que o resíduo possuía propriedades de ativação pozolânica que faziam deste um promissor material para ser utilizado como adição cimentícia. A partir de então, houveram novos trabalhos publicados com o intuito de aprimorar a pesquisa do referido autor.

Santos *et al.*, (2019) investigaram o efeito nas propriedades físico-mecânicas de argamassas produzidas com substituição de fração parcial, em massa, do cimento, por rejeito de cinza de silício. Os autores realizaram a substituição do cimento por percentuais de 5%, 10% e 15% de rejeito para a fabricação de argamassa colante. Como resultados, observaram que houve um aumento na propriedade mecânica de resistência à compressão axial para as argamassas com a adição do rejeito, a exceção do traço com substituição de 5%, o qual apresentou uma pequena queda em relação à argamassa de referência. No entanto, no ensaio de tração na flexão, o compósito com substituição de 5% exibiu o melhor desempenho entre todas as amostras analisadas. Também se observou que para todas as composições com adição de rejeitos de cinza de silício, houve uma diminuição na densidade aparente no estado endurecido, em comparação ao traço padrão.

Santos, Oliveira e Oliveira (2021) desenvolveram um estudo sobre a perspectiva do uso de resíduo industrial de silício como adição mineral em matrizes cimentícias. O resíduo passou pelo processo de moagem em moinho de bolas, onde os autores analisaram a influência do tempo de moagem e de carga abrasiva das esferas na finura do material. Também foram realizados ensaios de atividade pozolânica com cimento e cal, caracterização físico-química, toxicológica, ambiental e mineralógica. Os resultados da pesquisa demonstraram que a composição granulométrica ótima do resíduo se equipara a do fíler calcário, tendo resíduo apresentado potencial para ser utilizado como finos ou como fíler em matrizes cimentícias de concretos e argamassas.

Souza, Gouveia e Cunha (2018) avaliaram a aplicação do resíduo oriundo do beneficiamento do silício metálico como adição mineral na produção de cimento Açai. O resíduo, neste caso, também passou pelo processo de moagem, em um moinho de bolas, por um período de 75 minutos. Os resultados obtidos demonstraram que o material apresenta alto teor de sílica e adequada superfície específica, o que contribui com a atividade pozolânica do material. O ensaio de atividade pozolânica do resíduo revelou que este produto apresenta um índice de 87,3%, sendo superior ao mínimo estabelecido pela norma específica que é de 75%.

Os estudos descritos acima comprovam que o resíduo de silício metálico, obtido do pré-separador, é um material promissor para ser empregado na produção de cimento Portland como adição pozolânica. No entanto, as pesquisas ainda são muito incipientes neste sentido, sendo necessários estudos mais avançados que venham corroborar com os trabalhos feitos até agora neste campo de pesquisa.

Sabe-se que o reaproveitamento deste subproduto para a utilização na indústria cimenteira traria enormes benefícios; não só de ordem técnicas (aos produtos produzidos), como por exemplo: o aumento da resistência mecânica, durabilidade e redução do calor de hidratação da mistura no processo de cura; como também de ordem econômicas e ambientais, já que promoveria a redução do consumo energético para a produção de cimento, diminuição da extração de matérias primas utilizadas neste processo, como o calcário e argila, e redução dos custos inerentes ao descarte adequado deste material.

Além de tudo isso, a possibilidade de aplicação deste resíduo para a fabricação de adições cimentícias contribuiria de forma significativa para a política ambiental das

empresas produtoras, facilitando o processo de obtenção de certificações importantes como a ISO 14001. Ademais, a comercialização deste novo material traria uma rentabilidade a mais para a empresa, agregando valor a este subproduto.

2.2 ADIÇÕES MINERAIS EM CIMENTO PORTLAND

2.2.1 Características Gerais

A produção de cimento Portland, mais especificamente o seu processo de calcinação, além de consumir uma enorme carga energética, gera uma considerável quantidade de dióxido de carbono (CO₂) que é emitido ao meio ambiente, contribuindo para o agravamento do efeito estufa. Dados obtidos nos relatórios técnicos do WBCSD – *World Business Council for Sustainable Development*, organismo composto de uma coligação de 160 empresas internacionais com o objetivo de assegurar o desenvolvimento sustentável apoiado nos pilares do crescimento econômico, respeito pelo ambiente e progresso social – revelam que a indústria do cimento é responsável por 5% do CO₂ produzido pelo homem em escala mundial.

Uma alternativa viável para a redução dos danos ambientais causados pela produção de cimento Portland é o uso de adições minerais, constituídas por materiais alternativos. Von Paumgarten (2020), explica que os materiais utilizados nestes produtos são normalmente resíduos provenientes do setor industrial, os quais não possuem nenhum tipo de reaproveitamento, sendo muitas vezes descartados em lugares inadequados, gerando riscos de contaminação do solo e lençóis freáticos.

Ainda segundo este autor, a incorporação de adições minerais, em geral, resulta na produção de compósitos cimentícios com melhores características técnicas, uma vez que modifica a estrutura interna do concreto no estado fresco. Entre os principais benefícios estão: o aumento da durabilidade e resistência mecânica do concreto, no estado endurecido; redução da porosidade capilar; diminuição das fissuras de origem térmica; melhoria na resistência a ataque por sulfatos e na resistência a reação álcali-sílica; entre outros.

O emprego de adições minerais, tanto em cimento quanto em concreto, é uma prática muito comum em vários locais do mundo, como nos Estados Unidos e em países europeus, onde há normas específicas que regem o uso desses materiais, determinando

todos os parâmetros mínimos desejáveis para a qualidade e condições de aplicação das adições.

Segundo Malhotra e Mehta (1996), o termo adição, de forma abrangente, refere-se a qualquer material além de água, agregados e cimento, que é utilizado como um ingrediente do concreto e adicionado à massa imediatamente antes ou durante a mistura. No entanto, é importante diferenciar as adições dos aditivos, por isso na literatura geral sobre concreto, há uma definição distinta ambos. Segundo esta definição, as adições são utilizadas com o objetivo de somar ou mesmo substituir, parcialmente, a matéria-prima cimento (devido às suas propriedades semelhantes às do cimento), enquanto que os aditivos são utilizados para alterar as características do cimento, sem alterar sua proporção na composição do concreto.

A depender da sua ação físico-química no concreto, as adições minerais podem ser classificadas em três grupos distintos: materiais pozolânicos, material cimentante e filler.

O material pozolânico, de acordo com a norma NBR 12653 (ABNT, 2015) e a ASTM C 618 (1978), é definido como um material silicoso ou sílico-aluminoso que em si mesmo possui pouca ou nenhuma propriedade cimentante, mas, numa forma finamente dividida e na presença de umidade, reage quimicamente com o hidróxido de cálcio liberado na hidratação do cimento, a temperaturas ambientes, para formar compostos com propriedades cimentantes. Quanto à sua origem, os materiais pozolânicos são classificados pela NBR 12653 em pozolanas naturais e pozolanas artificiais. As pozolanas naturais são materiais de origem vulcânica ou sedimentar e as pozolanas artificiais são materiais provenientes de tratamento térmico (argilas calcinadas ou termicamente ativadas) ou subprodutos industriais com atividade pozolânica (cinzas volantes, cinzas de casca de arroz, sílica ativa, etc.).

O material cimentante é aquele capaz de formar produtos cimentantes, como o C-S-H, sem a necessidade do hidróxido de cálcio presente no cimento Portland. Sua auto-hidratação é lenta, porém quando usado como adição ou substituição em cimento Portland, sua hidratação é acelerada na presença de hidróxido de cálcio e gipsita, como é o caso da escória granulada de alto-forno.

O fíler é um material finamente dividido sem atividade química, cuja atuação é basicamente um efeito físico de empacotamento granulométrico e ação como pontos de nucleação para a hidratação dos grãos de cimento (DAL MOLIN, 2005).

Atualmente, grande parte das adições minerais é composta por resíduos provenientes de siderúrgicas, usinas termoelétricas e indústrias - como escória de alto forno, sílica de alto fumo e cinzas volantes - as quais têm substituído de forma crescente as pozolanas naturais e argilas calcinadas.

O tipo e o teor das adições minerais incorporadas ao cimento, ainda em sua fase de moagem, permitem compor os diferentes tipos de cimento disponíveis no mercado. Essas adições são: escória de alto forno, materiais pozolânicos e materiais carbonáticos (CUNHA, 2017).

Cincotto (2011) explica que o cimento Portland comum é um material formado por clínquer e de sulfato de cálcio, enquanto que os cimentos Portland compostos são constituídos pela adição ou substituição do clínquer por fíler calcário e materiais pozolânicos como: cinza volante, sílica ativa, argila calcinada e escória de alto forno.

Ademais, o clínquer é um material polifásico, com teores de silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico, específicos de cada fábrica. Portanto, para reagir com a água, o cimento Portland comum possui cinco constituintes e o cimento Portland composto possui seis, tornando assim o sistema complexo, uma vez que cada constituinte reage de uma forma distinta. O Quadro 1 mostra a designação dos cimentos Portland brasileiros e o Quadro 2 apresenta os limites de composição do cimento Portland, de acordo com a NBR 16697 (2018).

Quadro 1 - Designação com siglas e classe do cimento Portland

Tipo	Subtipo	Sigla	Classe de resistência	Sufixo
Cimento Portland comum	Sem adição	CPI	25, 32 Ou 40 MPa	RS ou BC
	Com adição	CPI-S		
Cimento Portland composto	Com escória granulada de alto forno	CPII-E		
	Com material carbonático	CPII-F		
	Com material pozolanico	CPII-E		
Cimento Portland de alto forno	-	CPII		
Cimento Portland pozolânico	-	CPIV		
Cimento Portland de alta resistência inicial	-	CPV	ARI	
Cimento Portland branco	Estrutural	CPB	25, 32 Ou 40 MPa	
	Não estrutural	CPB	-	

Fonte: Adaptado de NBR 16697 (ABNT, 2018)

Quadro 2 - Limites de composição do cimento Portland

Tipo	Subtipo	Sigla	Clínquer+sulfato de cálcio	Escória granulada de alto forno	Material pozolânico	Material carbonático
Cimento Portland comum	Sem adição	CPI	95-100	0-5		
	Com adição	CPI-S	90-94	0	0	6-10
Cimento Portland composto	Com escória granulada de alto forno	CPII-E	51-94	6-34	0	0-15
	Com material carbonático	CPII-F	71-94	0	6-14	0-15
	Com material pozolânico	CPII-E	75-89	0	0	11-25
Cimento Portland de alto forno	-	CPII	25-65	35-75	0	0-10
Cimento Portland pozolânico	-	CPIV	45-85	0	15-50	0-10
Cimento Portland de alta resistência inicial	-	CPV	90-100	0	0	0-10
Cimento Portland branco	Estrutural	CPB	75-100	-	-	0-25
	Não estrutural	CPB	50-74	-	-	26-50

Fonte: Adaptado de NBR 16697 (ABNT, 2018)

2.2.2 Misturas cimentícias com adições minerais

Segundo Von Paumgarten (2020), diversos autores já descreveram a viabilidade técnica e econômica do uso de adições minerais em substituição a parte dos componentes do cimento Portland, para aplicação em compostos cimentícios. Entre as vantagens do uso deste tipo de material estão o aumento da durabilidade e resistência mecânica dos concretos e argamassas produzidas.

Para Silva Junior *et al.*, (2018), a possibilidade de uso de uma pozólana, oriunda de fontes renováveis, tem demonstrado no Brasil, ser uma alternativa de grande impacto na sustentabilidade aplicada à construção civil, além de permitir melhor desempenho e durabilidade aos compósitos cimentícios e redução de custos.

Entre as principais adições que estão sendo estudadas atualmente para o uso em materiais cimentícios estão os resíduos industriais, que são materiais gerados em larga escala e que precisam ter uma destinação ambientalmente adequada, além de possuírem propriedades interessantes para o uso em substituição ao cimento.

Segundo Mehta e Monteiro (2014), os subprodutos industriais representam uma ampla parcela dos resíduos gerados em grande escala no mundo, tendo como principais fontes geradoras, usinas de energia elétrica e alto-fornos metalúrgicos. Por isso, o desenvolvimento de novas tecnologias e pesquisas científicas que permitam incorporar estes materiais ao sistema produtivo de cimento é importante para diminuir os impactos ambientais decorrentes da sua disposição inadequada, e ao mesmo tempo, agregar valor a estes subprodutos.

Em relação, especificamente, as adições produzidas a partir do resíduo de silício metálico, muitas pesquisas já avaliaram o uso do material na forma de sílica ativa amorfa, inclusive algumas empresas produtoras como a *Dow Corning* Silício do Brasil, realiza a comercialização deste produto. No entanto, em relação ao resíduo advindo do pré-separador, existem pouquíssimas pesquisas que testaram a viabilidade técnica do uso deste material para o emprego como adição ao cimento Portland.

O trabalho desenvolvido por Cunha (2017) foi pioneiro neste sentido. Como resultado ele observou que o resíduo ferro silício metálico quando ativado termicamente a 890°C a 990°C, tem sua estrutura cristalina alterada. O resíduo moído apresentou um índice de atividade pozolânica com cal, de 103%, e com cimento, de 92,74%, resultados estes que são considerados satisfatórios para uso na indústria da construção. O material foi definido como uma pozolana de alta reatividade.

O autor também constatou que a substituição parcial da escória granulada por resíduo silício metálico calcinado no percentual de 70%, propiciou um preenchimento dos vazios com conseqüente refinamento do sistema de poros, com sugestiva diminuição da interligação entre eles, ou seja, uma descontinuidade, produzindo uma diminuição do movimento ascendente da água em relação às argamassas de referência.

Estes resultados corroboram com a pesquisa de Han *et al.*, (2017) que estudaram os efeitos da substituição de cimento por rejeito de minério de ferro, e verificaram que as amostras contendo rejeito, apesar de exibir uma baixa atividade de hidratação nas idades avançadas, possuíam um efeito fíler que promovia significativa hidratação do aglutinante composto, aumentando a densidade da pasta, estrutura de poro fino de pasta endurecida e alta resistência à compressão da argamassa.

3 ARTIGO 1 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE UMA MISTURA CIMENTÍCIA COM RESÍDUO DE SILÍCIO METÁLICO

RESUMO

A indústria de extração e beneficiamento mineral é um dos setores que tem demonstrado um grande crescimento no Brasil nas últimas décadas, principalmente no Norte do país, tendo em vista a grande variedade de riquezas minerais que esta região possui. Apesar de contribuir consideravelmente com a economia regional, o setor metalúrgico gera enormes quantidades de resíduos industriais, decorrentes de suas várias etapas de produção, e com isso, cada vez mais são necessários estudos que indiquem uma possibilidade para a realização da logística reversa destes subprodutos. Neste sentido, o presente trabalho visa contribuir com este campo de pesquisa, avaliando as características físico-químicas do resíduo proveniente do processo de produção do silício metálico, a fim de verificar se este material possui características adequadas para ser utilizado como adição mineral para a fabricação do cimento Portland. Para tanto, foram realizados ensaios de composição granulométrica, ensaio de espectrometria de fluorescência de raios-X, Difração de Raio-x (DRX), densidade, massa específica, caracterização ambiental e verificação do índice de atividade pozolânica do material com hidróxido de cálcio e com cal. Os resultados apontaram que o resíduo processado apresenta características promissoras para ser utilizado como adição pozolânica.

Palavras-chave: Adição Mineral. Resíduo de Ferro Silício Metálico. Cimento.

ABSTRACT

The mineral extraction and processing industry is one of the sectors that has shown great growth in Brazil in recent decades, especially in the North of the country, in view of the great variety of mineral wealth that this region has. Despite contributing considerably to the regional economy, the metallurgical sector generates huge amounts of industrial waste, resulting from its various stages of production, and with that, studies are increasingly needed that indicate a possibility for carrying out the reverse logistics of these by-products. In this sense, the present work aims to contribute to this field of research, evaluating the physicochemical characteristics of the residue from the production process of metallic silicon, in order to verify if this material has adequate characteristics to be used as mineral addition for the manufacture of Portland cement. For this purpose, granulometric composition assays, X-ray fluorescence spectrometry assay, X-ray Diffraction (XRD), density, specific mass, environmental characterization and verification of the pozzolanic activity index of the material with calcium hydroxide and with lime. The results showed that the processed residue has promising characteristics to be used as a pozzolanic addition.

Keywords: Mineral addition. Metallic ferrosilicon residue. Cement.

3.1 INTRODUÇÃO

A indústria do Silício tem crescido bastante nos últimos anos, dada à ampla gama de utilização deste material, que pode ser aplicado na produção de componentes e circuitos eletrônicos, células fotovoltaicas, ligas metálicas, silicones na construção civil e cerâmicas industriais. Além disso, a busca mundial por uma fonte alternativa de geração de energia, limpa e competitiva à energia elétrica, faz com que a produção de módulos fotovoltaicos esteja em expansão, com isso, a extração e beneficiamento da matéria prima constituinte do silício metálico tende a aumentar ainda mais. Segundo Ludke (2018), o silício cristalino (c-Si) domina o mercado, com aproximadamente 90% de produção de módulos fotovoltaicos. Os outros 10% são produção de módulos de filmes finos.

Segundo Santos, Oliveira e Oliveira (2021), um dos principais desafios para o desenvolvimento da cadeia produtiva do silício metálico, além das questões técnicas e econômicas inerentes, é o atendimento pleno aos pilares da sustentabilidade na indústria metalúrgica, que requerem o cumprimento integral às legislações e normas ambientais vigentes. Ocorre que, o processo de produção de silício metálico gera enormes quantidades de resíduos industriais, em várias das etapas do beneficiamento das matérias primas do produto, e boa parte desses subprodutos não possui uma logística reversa adequada.

Segundo Seidenstucker (2018), as metalúrgicas com altos fornos que produzem o ferro fundido, silício metálico e ligas de ferro silício são as principais geradoras dos subprodutos. Essa atividade produz milhões de toneladas de resíduos todos os anos e, lançá-los em aterros e córregos, poderia desencadear sérios problemas ambientais. Além do que, conforme demonstrado por diversos autores, muitos destes materiais possuem potencial pozolânico, fazendo que com se torne interessante o seu reaproveitamento para a produção de adições minerais empregadas no cimento Portland. Portanto, a não reutilização destes subprodutos resultaria em desperdício de material, e de possíveis ganhos financeiros para as empresas geradoras (CUNHA, 2017, HAN *et al.*, 2017; JUNIOR *et al.*, 2018; SANTOS, OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2021).

Cunha (2017) realizou uma pesquisa na qual avaliou a possibilidade de substituição parcial do cimento por adições minerais, advindas do resíduo de silício metálico, para a diminuição na utilização de clínquer e a consequente liberação de gás carbônico, decorrente do processo de queima deste produto. Para este autor, o uso de

adição mineral, na substituição parcial do cimento das misturas para compósitos cimentícios, pode ser uma alternativa viável para a preservação do meio ambiente.

Diante deste cenário, é notória a importância do desenvolvimento de novas pesquisas que venham indicar possíveis alternativas para o uso dos resíduos industriais provenientes das etapas de extração e produção do silício metálico. Por isso, o presente trabalho buscou analisar as características físico-químicas do resíduo oriundo do pré-separador do sistema de despoeiramento dos fornos da produção de silício metálico, visando à possibilidade de sua aplicação como adição pozolânica para o cimento Portland.

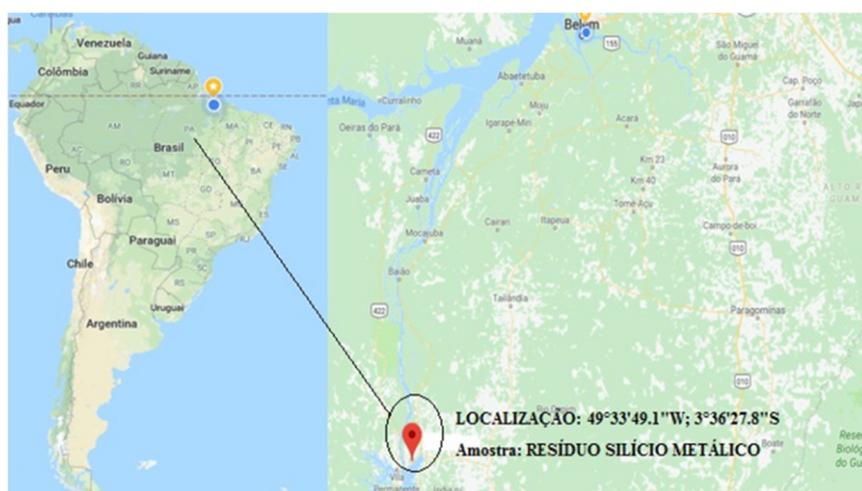
3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Materiais

- **Resíduo de silício metálico**

O resíduo mineral utilizado nesta pesquisa é oriundo da produção do ferro silicato da região sudeste do estado do Pará, é será identificado neste estudo como Resíduo de Ferro Silício Metálico - RFSM. A indústria está localizada no km 3,5 da Rodovia Estadual PA 263, estando bastante próximo de várias fábricas de cimento Portland, localizadas nos Estados do Pará, Maranhão e Tocantins. A localização da produção do resíduo silício metálico é mostrada na Figura 9.

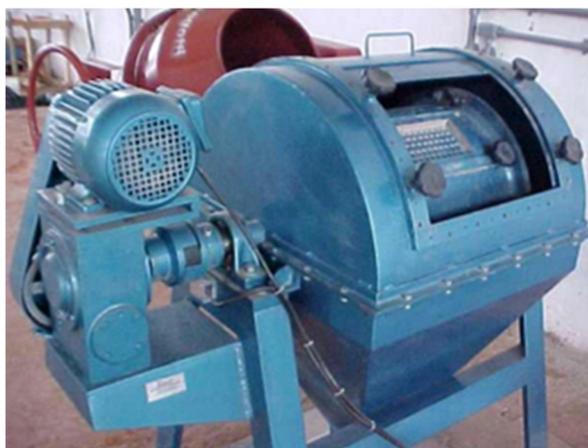
Figura 9 - Mapa com a localização da produção do resíduo silício metálico



Fonte: O autor (2022)

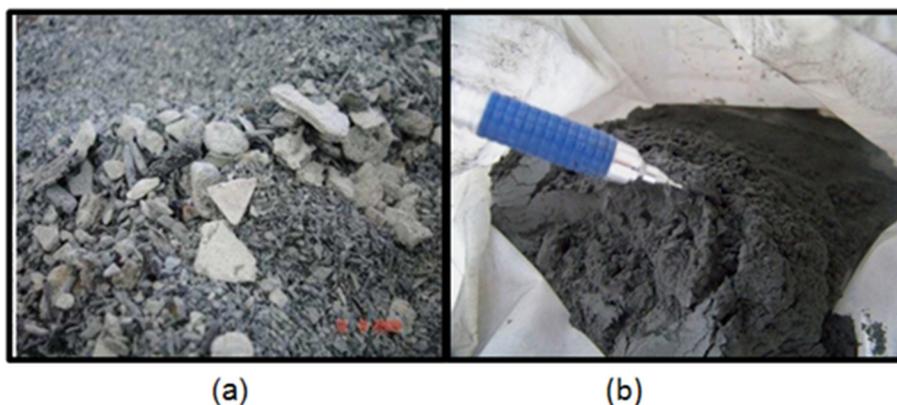
O RFSM, *in natura*, foi moído no Laboratório de Engenharia Civil da Universidade do Minho (Portugal) em moinho de bolas Sonnex (Figura 10) com velocidade de 30 rpm e volume da carcaça de aço de 50 litros, sem revestimento. A carga moedora foi composta por 800 esferas de aço de 20 mm de diâmetro, 100 de 25 mm, 225 de 30 mm e 20 de 38 mm. A moagem foi feita em circuito aberto, a seco, com tempos de moagem de 20, 40 e 60 minutos, de modo a produzir material com tamanho médio de partículas próximo aos do cimento, de acordo com os resultados obtidos por Cordeiro *et al.*, (2012). Este material passou a ser denominado então Resíduo de Silício Metálico Moído - RFSMM20, RFSMM40 e RFSMM60, conforme o tempo de moagem empregado de 20, 40 e 60 minutos, respectivamente. A Figura 11a apresenta o resíduo em sua forma *in natura* (RFSM) e a Figura 11b o resíduo após a moagem.

Figura 10 - Moinho rotativo utilizado na redução da granulometria do resíduo de silício



Fonte: O autor (2022)

Figura 11 - (a) RFSM, (b) RFSMM



Fonte: O autor (2022)

- **Gipsita**

A gipsita, sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi fornecida por uma empresa localizada na cidade Grajaú, no estado do Maranhão.

- **Agregado miúdo**

A areia utilizada foi a descrita pela NBR 7214 (ABNT, 2015), a qual segundo a referida norma é um material natural, padronizado, constituído principalmente de grãos de quartzo arredondados a subarredondados, beneficiado e fornecido pelo Instituto de Pesquisa Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, e que satisfaz as condições especificadas para parâmetros físico-químicos enumerados na Tabela 6 e fração granulométrica listadas na Tabela 7.

Tabela 6 - Requisitos físicos e químicos

Propriedade	Requisito	Método de ensaio	Amostra ou fração de controle
Teor de sílica	$\geq 95\%$, em massa	ABNT NBR 13956-2 ou ABNT NBR 14656 ^a	Amostra composta
Granulometria	Ver tabela 7	ABNT NM 248	Por fração
Umidade	$\leq 0,2\%$, em massa	ABNT NBR 7214	Amostra composta
Matéria orgânica	≤ 100 ppm	ABNT NBR NM 49 ^b	Amostra composta

^a O método gravimétrico estabelecido pela ABNT NBR 13756-2 deve ser considerado como de referência.

^b Na realização do ensaio da areia normal, utilizar apenas 1 cm^3 da solução-padrão de ácido tânico a 2 %, ao invés de 3 cm^3 , como previsto na ABNT NBR NM 49:2001, 4.4.3.

Fonte: Adaptado de NBR 7214 (ABNT, 2015).

Tabela 7 - Denominação das frações granulométricas

Denominação da fração	Material retido entre as peneiras de abertura nominal
16	2,4 mm e 1,2 mm
30	1,2 mm e 0,6 mm
50	0,6 mm e 0,3 mm
100	0,3 mm e 0,15 mm

Fonte: Adaptado de NBR 7214 (ABNT, 2015)

- **Cimento**

Para os ensaios de determinação de atividade pozolânica descrito pela norma NBR 5752 (ABNT, 2014), utilizou-se o cimento CPI, por se tratar de um material puro, livre de adições, o que facilitaria a avaliação da influência do resíduo nos compósitos cimentícios produzidos. Este cimento foi produzido na fábrica da Votorantim, localizada no estado do Pará, e posteriormente este material foi transportado para a Universidade de Minho em Portugal, onde foram realizados os ensaios. As características químicas deste material encontram-se descritas na Tabela 8.

Tabela 8 - Propriedades do cimento CP I

Ensaio Químico	Especificações	Norma
Perda ao fogo (%)	2,30%	NBR NM 18 (ABNT, 2012)
Resíduo insolúvel (%)	0,60%	NBR NM 15 (ABNT, 2012)
Trióxido de enxofre - SO ₃ (%)	1,20%	NBR NM 16 (ABNT, 2012)
Óxido de cálcio livre - CAO Livre (%)	1,50%	NBR NM 13 (ABNT, 2012)
Óxido de magnésio - MgO (%)	2,00%	NBRNM11-2(ABNT, 2012)
Óxido de alumínio - Al ₂ O ₃ (%)	6,00%	NBRNM11-2(ABNT, 2012)
Óxido de silício - SiO ₂ (%)	20,10%	NBRNM11-2(ABNT, 2012)
Óxido de ferro - Fe ₂ O ₃ (%)	4,10%	NBRNM11-2(ABNT, 2012)
Óxido de cálcio - CaO (%)	65,10%	NBRNM11-2(ABNT, 2012)
Silicato tricálcico - C ₃ S	60,60%	-
Silicato dicálcico - C ₂ S	11,40%	-
Aluminato de cálcio - C ₃ A	8,20%	-
Ferro aluminato tetracálcico - C ₄ AF	8,20%	-

Fonte: O Autor (2022)

- **Água**

A água utilizada na pesquisa foi fornecida pela rede de abastecimento local da COSANPA.

3.2.2 Métodos

Para a caracterização do cimento CPI e da gipsita, foram realizadas as análises químicas através do ensaio de espectrometria de fluorescência de raios-X, e físicas por meio da determinação das porcentagens retidas nas peneiras de 200 e 325 *mesh*, segundo a NBR 11579 (ABNT, 2013). Também se aplicou o ensaio para a aferição da área específica, utilizando o método de Blaine. Em relação ao RFSM foram adotados os ensaios de espectrometria de fluorescência de raios-X, distribuição granulométrica conforme a NBR 17054 (ABNT, 2022), além de determinação da densidade e massa específica, especificado pela NBR 16605 (ABNT, 2017), também foi determinado o teor de umidade, com base no ensaio descrito pela norma NBR NM 24 (ABNT, 2003). Já para resíduo moído foi realizada a análise da distribuição granulométrica a laser. Tanto para o RFSM quanto para o RFSMM20, RFSMM40 e RFSMM60 foram feitas as determinações do índice de atividade pozolânica com hidróxido de cálcio e cimento, bem como o ensaio de caracterização mineralógica através da Difração de Raio-x (DRX). Para o RFSM e RFSMM60, foram realizados os ensaios de lixiviação e solubilidade, de acordo com a norma NBR 10004 (ABNT, 2004).

- **Espectrometria por fluorescência de raios-X**

As análises foram realizadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, utilizando espectrômetro WDS sequencial, modelo *Axios Minerals* da marca *PANallytical*, com tubo de raios-X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW. Na preparação utilizou-se: pastilha prensada com 5 g de amostra e 1,5 g de aglomerante (cera de parafina). Em sequência, essa mistura foi prensada com uma carga de 20 toneladas. As aquisições e tratamento dos dados foram realizados através do *software Super Q Manager da PANallytical*.

- **Distribuição granulométrica, índice de finura e área específica (Blaine)**

Para o clínquer, gipsita, RFSM e RFSMM20, RFSMM40 e RFSMM60 o percentual de material retido nas peneiras 200 e 325 *mesh* foi encontrado, de acordo com o procedimento descrito pela NBR 11579 (ABNT, 2013).

O ensaio de determinação de finura por permeabilidade ao ar (método Blaine) foi realizado de acordo com a norma NBR 16372 (ABNT, 2015). Previamente foi calculada a massa do cimento a ser utilizada no ensaio, e a finura foi determinada no equipamento de Blaine, sendo calculado de acordo com a Equação 1:

Onde:

ρ é a massa específica (g.cm^{-3});

ϵ é porosidade de 0,5 como ponto de partida;

Blaine é a área específica ($\text{Cm}^2.\text{g}^{-1}$);

k é a constante de calibração do aparelho ($\text{Pa}^{1/2}.\text{cm}^{-1}$);

T é o tempo de ensaio (s);

n é a viscosidade dinâmica do ar (Pa.s).

$$blaine = \frac{k\sqrt{T}.\sqrt{\epsilon^3}}{\rho.(1-\epsilon).\sqrt{0,1n}} \quad \text{Equação 1}$$

Para o RFSM a composição granulométrica foi obtida conforme as prescrições da norma NBR 17054 (ABNT, 2022), onde foi possível obter a curva de distribuição granulométrica do material estudado, por meio do resultado médio de duas determinações.

A distribuição de tamanho dos grãos do RFSMM20, RFSMM40 e RFSMM60 foi obtida via analisador de partículas a laser *Mastersizer 2000*, acessório um da *Malvern Instruments*. A amostra foi dispersa em 250 ml de água destilada misturada em um agitador mecânico por 20 minutos. Após isso, 15 ml dessa mistura foram separados e dispersos em um banho ultrassônico e por fim, colocados no equipamento para a determinação da granulometria a laser.

- **Densidade e massa específica**

Para o ensaio de densidade e massa específica do RFSM foi utilizado o método descrito pela NBR 16605 (ABNT, 2017). O procedimento consiste em utilizar um frasco de Chapman, preenchido com querosene até o nível de leitura entre zero e 1 cm^3 , após isso, realiza-se a primeira leitura (V_1). Posteriormente, introduz-se a massa correspondente ao material estudado e fecha-se o frasco para que não se formem bolhas de ar. Coloca-se então o frasco no banho de água em posição vertical, por no mínimo 30

minutos, e registra-se a leitura final (V_2). A determinação da massa específica é realizada por meio da equação 2.

$$\rho = \frac{m}{v_1 - v_2} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

ρ - é a massa específica do material ensaiado, em gramas por centímetro cúbico (g/cm^3);
 m - é a massa do material ensaiado, expressa em gramas (g);
 V_1 e V_2 - valores corrigidos a partir da calibração da escala do frasco, em centímetros cúbicos (cm^3).

- **Difração de raios-X (DRX)**

Conforme explica Cunha (2017), a Difração de Raios-X é um ensaio que auxilia na avaliação da reatividade do material. Portanto, este ensaio foi executado neste trabalho com o propósito de se identificar as fases, amorfa ou cristalina, dos minerais que constituem o resíduo de silício metálico. Indicando, caso haja predominância da forma cristalina, baixa atividade, e caso apresente-se amorfo, maior potencial pozolânico.

A caracterização mineralógica do RFSM e RFSMM20, RFSMM40 e RFSMM60 foi obtida através da Difração de Raios X (DRX), pelo método do pó, realizado no Laboratório de Análises Químicas da universidade do Minho em Portugal.

As análises foram realizadas em difratômetro modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Θ/Θ) e com tubo de raios-x cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv e filtro $K\beta$ de Níquel. O detector utilizado foi do tipo RTMS, X'Celerator. A coleta dos difratogramas foi realizada com passo angular de $0,02^\circ$ e o tempo por passo 0.5s. A aquisição dos dados foi feita com o *software X'Pert Data Collector*, versão 2.1a e o tratamento dos dados com o *software X'PertHighScore* versão 2.1b, também da PANalytical.

- **Lixiviação e solubilidade**

A caracterização ambiental do RFSM e RFSMM20, RFSMM40 e RFSMM60 foi realizada pela Faculdade de Engenharia da Universidade Federal de Uberlândia, seguindo as recomendações preconizadas pela NBR 10004 (ABNT, 2004) - Resíduos sólidos - Classificação, NBR 10005 (ABNT, 2004) - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, NBR 10006 (ABNT, 2004) - Procedimento para obtenção

de extrato solubilizado de resíduos sólidos e NBR 10007 (ABNT, 2004) - Amostragem de resíduos sólidos.

- **Índice de Atividade Pozolânica (IAP) – Hidróxido de Cálcio**

Atividade pozolânica do RFSM e RFSMM20, RFSMM40 e RFSMM60 foi determinada tanto com a cal hidratada quanto com o cimento Portland. O ensaio que mediu a atividade pozolânica através de resultados mecânicos de argamassas com cal hidratada obedeceu às prescrições da NBR 5751 (ABNT, 2015). O proporcionamento da argamassa, constituída de cal hidratada, pozolana (no caso o RFSM ou RFSMM), areia normal e água, é feito de forma que o volume de pozolana seja duas vezes o volume do hidróxido de cálcio (cal hidratada). A quantidade de água a ser adicionada é aquela necessária à obtenção de uma consistência de 225 ± 5 mm, medida na mesa de consistência. As pozolanas consideradas satisfatórias são aquelas que exibem aos 07 (sete) dias valores de resistência à compressão iguais ou superiores a 6,0 MPa. Foi empregado na elaboração da argamassa hidróxido de cálcio p.a.

- **Índice de Atividade Pozolânica (IAP) – Cimento**

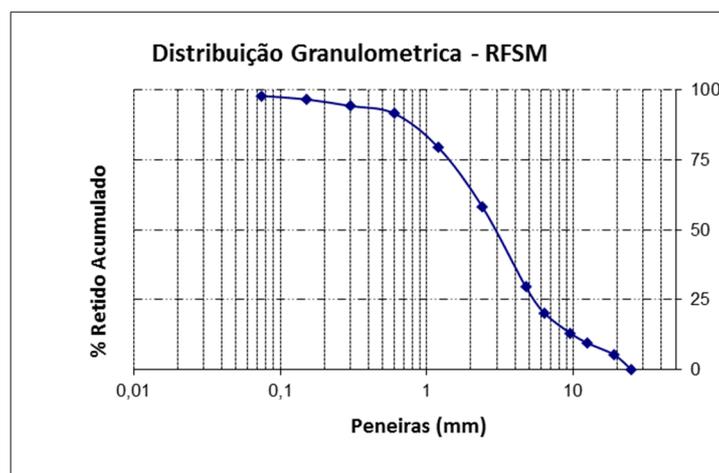
Para o ensaio mecânico em argamassas com cimento Portland seguiram-se as diretrizes da NBR 5752 (ABNT, 2014), na qual a determinação da atividade pozolânica de um material é função do comportamento mecânico de duas argamassas, preparadas com traço em massa de 1:3 e consistência padronizada de 225 ± 5 mm (mesa de consistência). A primeira argamassa, admitida como de referência, utiliza apenas cimento, areia normal e água, enquanto que na segunda argamassa, parte do volume de cimento (35%) é substituída pela pozolana que se pretende analisar. O índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP) é definido como a relação entre as resistências à compressão, aos 28 dias, da argamassa com pozolana e cimento Portland e a de referência (somente com cimento Portland). Para que um material seja considerado pozolânico, este índice, normalmente expresso em porcentagem, deve ser superior a 90%. Foram moldadas duas argamassas, sendo uma de referência e a outra com o RFSM, RFSMM20, RFSMM40 e RFSMM60.

3.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS

3.3.1 Distribuição granulométrica, índice de finura e área específica (*blaine*) dos materiais

O Gráfico da Figura 12 mostra os resultados da distribuição granulométrica do resíduo na sua forma *in natura*. A Tabela 9, por sua vez, apresenta os resultados de alguns parâmetros físicos deste material, como: diâmetro máximo e módulo de finura, que foram aferidos por meio da realização do ensaio descrito pela norma NBR 17054 (ABNT, 2022).

Figura 12 - Distribuição granulométrica do resíduo *in natura*



Fonte: O Autor (2022)

Tabela 9 - Diâmetro máximo e módulo de finura do resíduo *in natura*

Grandeza	Resultado	NBR
Diâmetro Máximo (DMC) (mm)	19,00	NBR 17054
Módulo de finura	5,96	NBR 17054

Fonte: O Autor (2022)

O alto valor encontrado tanto para o diâmetro máximo quanto para o módulo de finura é condizente com a aparência física do resíduo, em seu estado original, pois, antes de ser processado (moído), o material apresenta partículas de tamanho considerável. No entanto, a moagem faz com que o material se torne cada vez mais fino,

de acordo com o tempo de moagem empregado, sendo que foi verificada uma relação diretamente proporcional entre o índice de finura e o tempo de moagem.

No que se refere ao índice de finura e área específica (*Blaine*), a Tabela 13 apresenta os valores encontrados para a gipsita e para o RFSMM20, RFSMM40 e RFSMM60. É possível inferir que todas as amostras de resíduo se encontram dentro dos parâmetros especificados pela NBR 16697 (ABNT, 2018), que estabelece apenas a peneira 200 *mesh* para controle.

De acordo com Lawrence, Cyr e Ringot (2003), a finura das adições influencia diretamente no desempenho mecânico dos compósitos cimentícios. Neste sentido, pode-se verificar que os resíduos processados por mais tempo, por consistirem em partículas mais finas, possuem uma maior área de superfície específica cimento-água, o que faz com que seja formada uma maior quantidade de gel de hidratação do cimento, resultando em um material com provável maior resistência inicial. Segundo os referidos autores, esse possível aumento na resistência mecânica do material se deve ao fato de as partículas de cimento menores que a peneira 400 *mesh* (0,038 mm) se hidratarem totalmente, enquanto as partículas de cimento retidas na peneira de 100 *mesh* (0,149 mm) não se hidratam; por mais longa que seja sua exposição à água.

Tabela 10 - Índice de finura e área específica dos materiais

Material	Índice de finura 75 μm (n° 200) - (%)	Blaine (Cm^2/g)
Gipsita	9,6	7120
RFSMM20	0,45	4150
RFSMM40	0,25	4890
RFSMM60	0,13	5110

Fonte: O Autor (2022)

3.3.2 Teor de umidade e massa específica dos materiais

A Tabela 11 apresenta os resultados de teor de umidade e massa específica da gipsita, resíduo *in natura* e do resíduo processado. Observa-se que a massa específica dos resíduos processados são superiores ao do resíduo *in natura*, em uma relação crescente, conforme, aumenta-se o tempo de moagem do material. A massa específica da maior parte dos cimentos brasileiros está compreendida no intervalo de 2,90 a 3,20 g/cm^3 ,

segundo informa a NBR 16605 (ABNT, 2017), o que corrobora aos resultados obtidos para o resíduo processado (2,85 – 3,07 g/cm³).

Tabela 11 - Teor de umidade e massa específica

Material	Teor de Umidade (%)	Massa específica (g/cm ³)
Gipsita	2,95	2,21
RFSM	2,12	2,19
RFSMM20	1,95	2,85
RFSMM40	1,20	2,97
RFSMM60	0,92	3,07

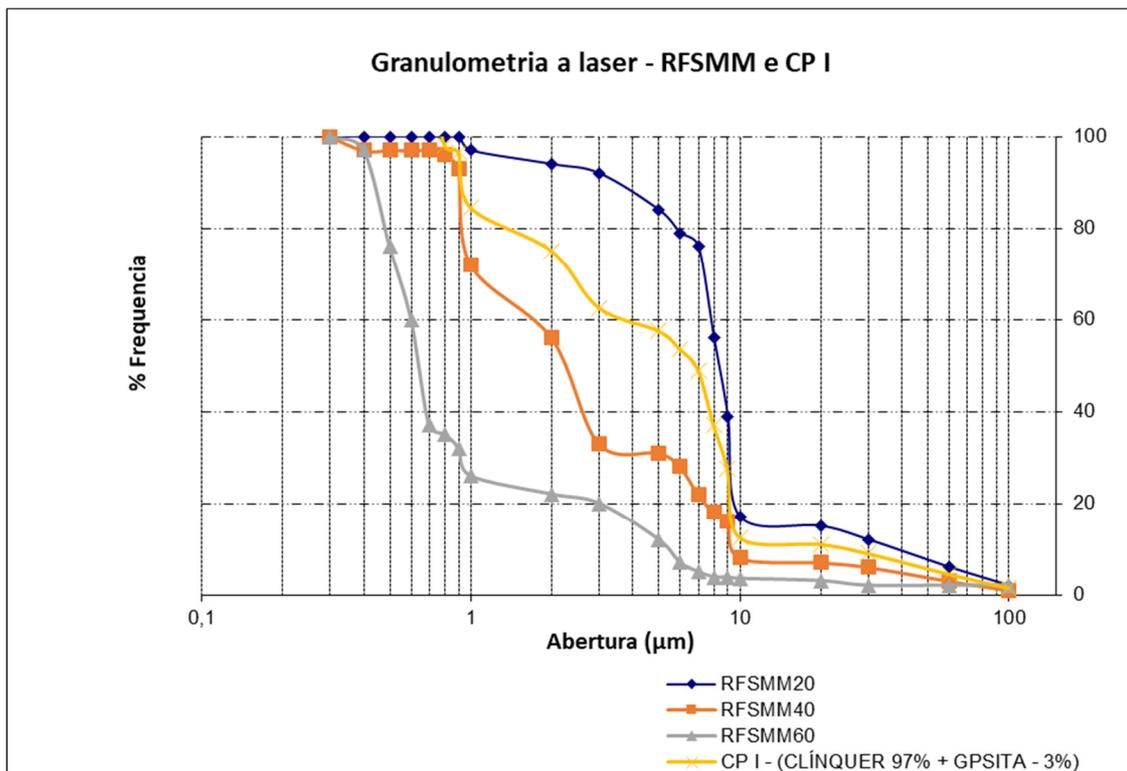
Fonte: O Autor (2022)

3.3.3 Granulometria a laser do resíduo processado

O gráfico da Figura 13 ilustram a distribuição granulométrica a laser do RFSMM20, RFSMM40, RFSMM60 e curva típica do cimento CP I 32. Segundo Silva, Borges e Barañano (2021), o perfil granulométrico influencia diretamente na relação fator água/cimento e quanto menor a dimensão das partículas, maior quantidade de água será necessária para a argamassa.

O potencial de ativação pozolânica do material também está relacionado à finura das partículas e conseqüentemente a sua área superficial específica. Sob essa ótica, os resíduos processados, avaliados neste estudo, demonstraram ter uma maior propensão para serem utilizados como adições pozolânicas do que o resíduo em sua forma *in natura*. Salientando-se que o processo de moagem do resíduo foi limitado as condições do laboratório e em pequena escala, sendo necessários mais estudos que possibilitem um processamento do material em grandes quantidades.

Figura 13 - Granulometria a laser do RFSMM20, RFSMM40, RFSMM60 e CP I



3.3.4 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos para a composição química dos materiais estudados, por meio do ensaio de espectrometria de fluorescência de Raios-X. É possível observar que resíduo, tanto na sua forma *in natura*, quanto na sua forma processada, apresenta como principal componente a sílica (SiO_2), o que corrobora com a explicação dada por Cunha (2017), que afirma que este fato deve-se ao processo de origem do resíduo (processo de combustão do carvão, cavaco e quartzo).

Ademais, pôde-se verificar que, após o processo de moagem, o resíduo apresentou percentuais mais elevados de óxido de silício, óxido de alumínio e óxido de cálcio, além do que, a soma dos percentuais de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 aumentou, ficando bem próximo do valor de 90%, previsto pela norma NBR 12653 (ABNT, 2014), que estipula os requisitos mínimos para as cinzas volantes, resultantes da queima de carvão, serem consideradas como adições pozolânicas para o cimento, a amostra que mais se aproximou desse valor foi a RFSMM60, que alcançou um total de 82,04%.

Tabela 12 - Caracterização química dos materiais

Componentes químicos (%)	Clínquer	Gipsita	RFSM	RFSMM	RFSMM	RFSMM
				20	40	60
Óxido de Alumínio (Al_2O_3)	6,00	0,01	1,11	1,90	2,10	2,72
Óxido de Cálcio (CaO)	66,40	25,77	2,58	10,20	14,50	16,90
Óxido de Ferro (Fe_2O_3)	4,60	0,02	0,55	0,41	0,32	0,22
Óxido de Potássio (K_2O)	0,21	0,01	0,66	0,45	0,32	0,6
Óxido de Magnésio (MgO)	2,50	0,18	1,29	0,60	0,00	0,00
Óxido de sódio (Na_2O)	0,12	0,00	0,56	0,38	0,25	0,12
Óxido de Silício (SiO_2)	20,10	43,70	63,00	64,50	68,50	79,10
Perda ao Fogo	0,23	21,01	49,6	12,6	11,5	10,3

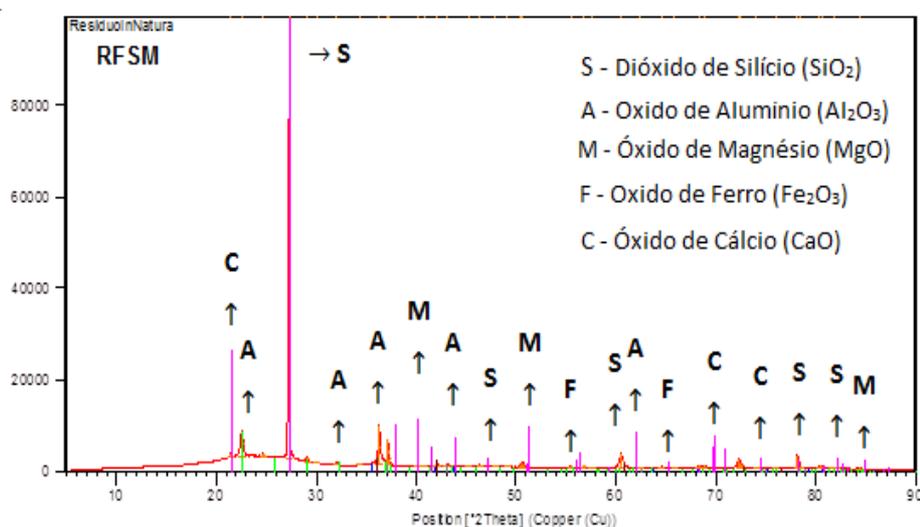
Fonte: O Autor (2022)

3.3.5 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 14 apresenta o difratograma da amostra de RFSM. Na forma *in natura*, os principais minerais identificados no resíduo foram: sílica, alumina, magnésio, ferro e cálcio. Em relação ao resíduo processado, conforme descrito no trabalho de Santos, Oliveira e Oliveira (2021), que avaliaram o mesmo tipo de material, que passou pelo

processo de moagem, este subproduto apresenta maior cristalinidade que a sílica ativa amorfa, tendo como principais minerais constituintes em massa a moissanita (carbeto de silício 56,6 %), quartzo (22,2 %) e traços de cristobalita (12,8 %), sílica (4,5 %) e combeita (4,5 %).

Figura 14 - Difratoograma do resíduo *in natura*.



Fonte: O Autor (2022)

3.3.6 Lixiviação e solubilidade

As Tabelas 13 e 14 apresentam os resultados da caracterização ambiental do resíduo moído e *in natura* no extrato lixiviado, respectivamente. Enquanto que as Tabelas 15 e 16 mostram os resultados do resíduo moído e *in natura* no extrato solubilizado. As concentrações de material lixiviado para ambas as amostras ficaram abaixo do limite normativo estipulado pela NBR 10004 (ABNT, 2004). Portanto, as amostras foram classificadas como não tóxicas, corroborando com os resultados obtidos por Cunha (2017), que avaliou o mesmo tipo de material, porém, na forma *in natura* e calcinada.

Tabela 13 - Resultado do extrato lixiviado do resíduo moído

Elemento	Concentração permitida (mg/L) (Pelo Anexo F da NBR 10.004)	Concentração líquida (mg/L)	Situação
Cádmio	0,5	-0,0061	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento
Cobre	-	-0,0076	O elemento não se encontra no anexo da norma
Cromo	5,0	0,3971	Abaixo do Limite Máximo
Ferro	-	1,6686	O elemento não se encontra no anexo da norma
Manganês	-	4,6696	O elemento não se encontra no anexo da norma
Zinco	-	0,3545	O elemento não se encontra no anexo da norma

Fonte: O Autor (2022)

Tabela 14 - Resultado do extrato lixiviado do resíduo *in natura*

Elemento	Concentração permitida (mg/L) (Pelo Anexo F da NBR 10.004)	Concentração Lida (mg/L)	Situação
Cádmio	0,5	-0,0118	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento
Cobre	-	-0,0086	O elemento não se encontra no anexo da norma
Crômio	5,0	0,3249	Abaixo do Limite Máximo
Ferro	-	-0,0675	O elemento não se encontra no anexo da norma
Manganês	-	0,7053	O elemento não se encontra no anexo da norma
Zinco	-	0,2788	O elemento não se encontra no anexo da norma

Fonte: O Autor (2022)

Nas amostras solubilizadas, foi verificado que a concentração dos elementos também atende aos requisitos estipulados pela NBR 10004 (ABNT, 2004), assim como nos resultados para o extrato lixiviado. Portanto, o material tanto na forma *in natura*, como processado, pode ser classificado como não tóxico.

Tabela 15 - Resultado do extrato solubilizado do resíduo moído

Elemento	Concentração permitida (mg/L) (Pelo Anexo F da NBR 10.004)	Concentração Lida (mg/L)	Situação
Cádmio	0,0	-0,0122	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento
Cobre	2,0	-0,0076	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento
Crômio	0,1	0,0218	Abaixo do Limite Máximo
Ferro	0,3	-0,0854	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento
Manganês	0,1	0,0062	Abaixo do Limite Máximo
Zinco	5,0	0,1087	Abaixo do Limite Máximo

Fonte: O Autor (2022)

Tabela 16 - Resultado do extrato solubilizado do resíduo *in natura*

Elemento	Concentração permitida (mg/L) (Pelo Anexo F da NBR 10.004)	Concentração Lida (mg/L)	Situação
Cádmio	0,0	-0,0154	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento
Cobre	2,0	-0,0115	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento
Crômio	0,1	0,0098	Abaixo do Limite Máximo
Ferro	0,3	-0,0894	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento
Manganês	0,1	-0,0097	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento
Zinco	5,0	0,0692	Abaixo do Limite Máximo

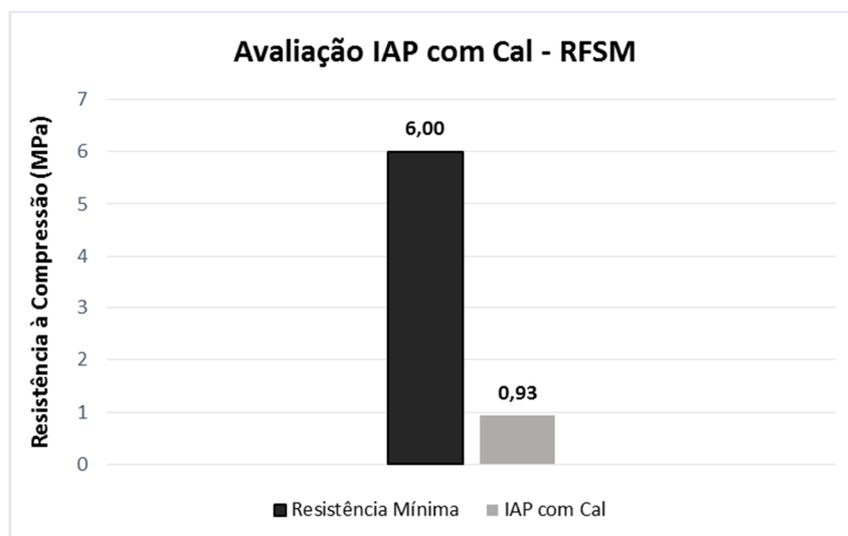
Fonte: O Autor (2022)

3.3.7 Índice de Atividade Pozolânica (IAP) – Hidróxido de Cálcio

Os Gráficos ilustrados nas Figuras 15 a 18 apresentam os resultados obtidos para o índice de atividade pozolânica com hidróxido de cálcio do RFSM, RFSMM20, RFSMM40 e RFSMM60, respetivamente. Observa-se que à medida que se aumenta o tempo de moagem do material, o resíduo obtém um melhor desempenho em relação a sua atividade pozolânica. Isto pode ser explicado, segundo Cunha (2017), pelo fato de o material *in natura* possuir uma estrutura cristalina ordenada, necessitando ser submetido a algum tipo de processamento como o tratamento térmico, por exemplo, para que haja uma desestruturação desse arranjo cristalino, proporcionando assim uma maior atividade pozolânica ao material.

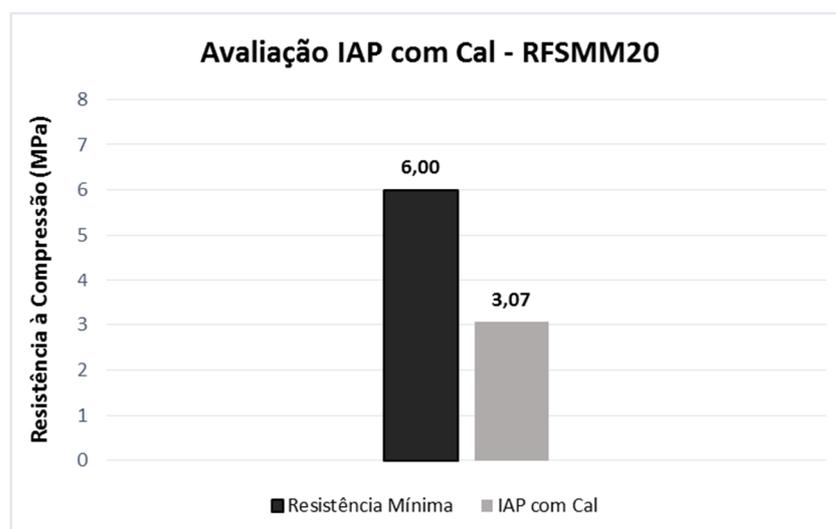
Neste sentido, os índices de atividade pozolânica verificados foram de 15,46% para o RFSM, 51,11% para o RFSMM20, 86,67% para o RFSMM40 e 103,22% para o RFSMM60. Sendo assim, apenas este último conseguiu atender aos requisitos estipulados pela NBR 12653 (ABNT, 2014), que recomenda que para que um material seja considerado como adição pozolânica, o índice de Atividade pozolânica seja de no mínimo 90%.

Figura 15 - Índice de atividade pozolânica (IAP) com hidróxido de cálcio do RFSM



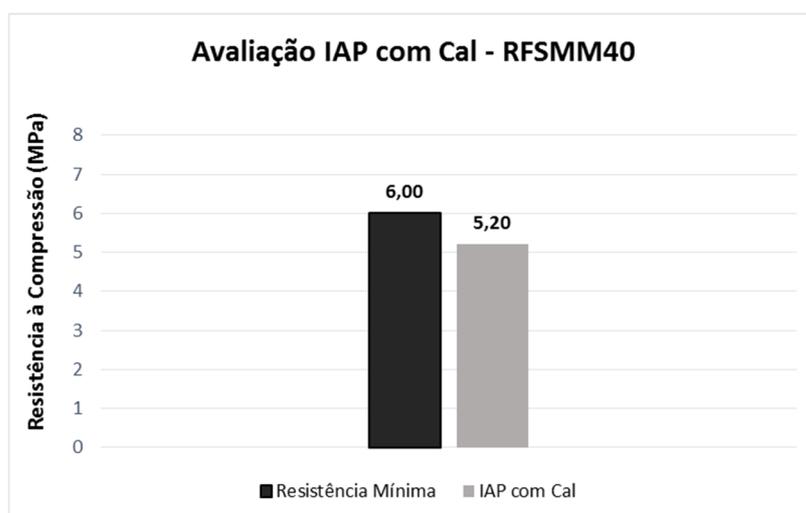
Fonte: O Autor (2022)

Figura 16 - Índice de atividade pozolânica (IAP) com hidróxido de cálcio do RFSM20



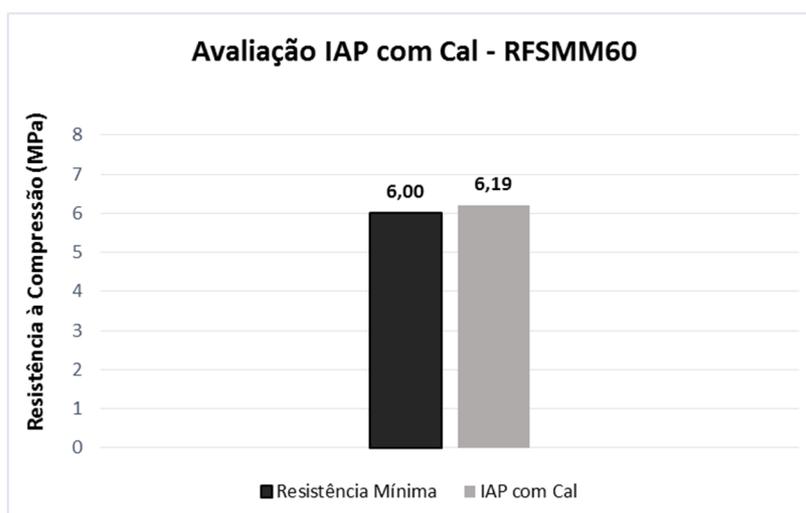
Fonte: O Autor (2022)

Figura 17 - Índice de atividade pozolânica (IAP) com hidróxido de cálcio do RFSM40



Fonte: O Autor (2022)

Figura 18 - Índice de atividade pozolânica (IAP) com hidróxido de cálcio do RFSM60



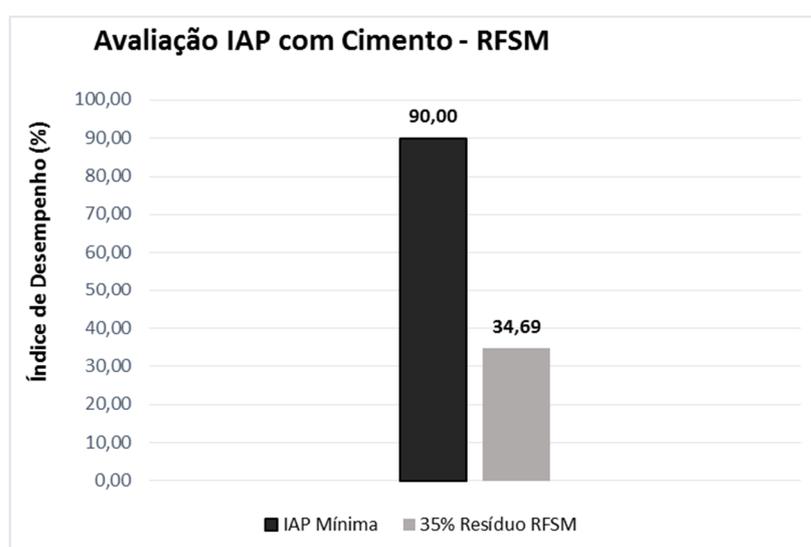
Fonte: O Autor (2022)

3.3.8 Índice de Atividade Pozolânica (IAP) – Cimento

Os gráficos ilustrados nas Figuras 19 a 22 apresentam os resultados obtidos para o índice de atividade pozolânica com cimento do RFSM, RFSMM20, RFSMM40 e RFSMM60, respectivamente. Assim como nos resultados observados com o hidróxido de cálcio, verificou-se que o tempo de moagem foi um fator preponderante para o melhoramento da reação pozolânica do material, sendo que o melhor resultado auferido corresponde ao RFSMM60.

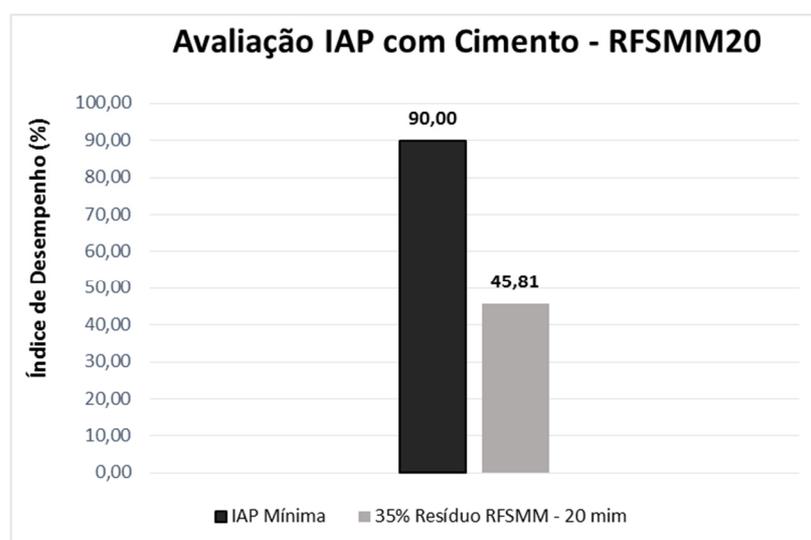
Os índices de atividade pozolânica encontrados para cada uma das amostras foi de 34,69% para o RFSM, 45,81% para o RFSMM20, 75,13% para o RFSMM40 e 92,34% para o RFSMM60. Dessa forma, o material que poderia ser utilizado como adição pozolânica segundo a classificação normativa, seria o RFSMM60, pois esta amostra alcançou um IAP com cimento, aos 28 dias, maior que 90%. Estes resultados estão de acordo com o que foi encontrado por outros autores que investigaram o uso do mesmo tipo de material como (CUNHA, 2017, SOUZA, GOUVEIA e CUNHA, 2018; SANTOS, OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2021).

Figura 19 - Índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento do RFSM



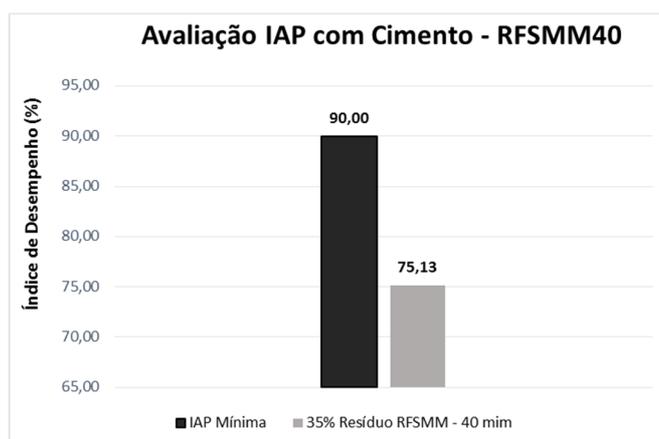
Fonte: O Autor (2022)

Figura 20 - Índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento do RFSMM20



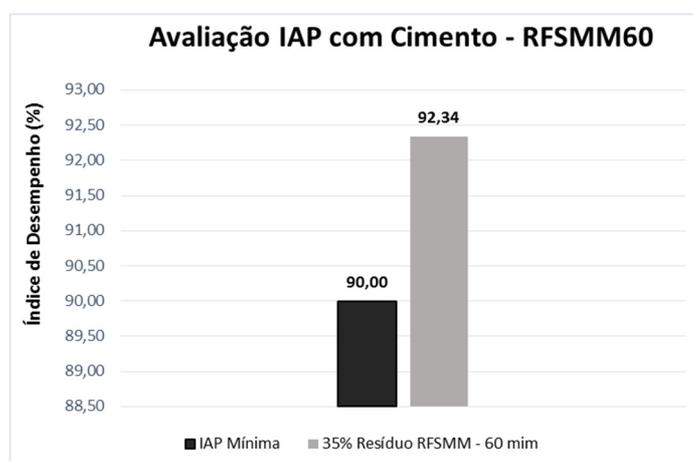
Fonte: O Autor (2022)

Figura 21 - Índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento do RFSMM40



Fonte: O Autor (2022)

Figura 22 - Índice de atividade pozolânica (IAP) com cimento do RFSMM60



Fonte: O Autor (2022)

3.4 CONCLUSÕES

Em relação à caracterização física do material, tanto o resíduo *in natura* quanto o resíduo processado apresentaram massa específica próxima do cimento Portland e de outros tipos de pozolanas, utilizadas em confecção de cimentos.

Na análise química dos materiais, o ensaio de fluorescência de raios X mostrou que o beneficiamento do material fez com que o resíduo obtivesse um maior teor dos óxidos como: óxido de silício, óxido de aluminato e óxido de cálcio, além do que, a soma dos percentuais de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 aumentou consideravelmente. No entanto, não conseguiram alcançar o percentual determinado pela NBR 12653 (ABNT, 2014) para ser considerado como adição pozolânica.

A difratometria de raios X demonstrou que a mineralogia do resíduo *in natura* é composta por sílica, alumina, magnésio, ferro e cálcio. Sendo que o resíduo, após o processamento, apresenta maior cristalinidade que a sílica ativa amorfa, tendo como principais minerais constituintes, em massa, a moissanita, quartzo e traços de cristobalita, sílica e combeita.

Em relação a caracterização ambiental do resíduo de ferro silício metálico, observou-se que tanto no estrato lixiviado quanto no solubilizado, a concentração dos elementos químicos atende aos requisitos prescritos pela NBR 10004 (ABNT, 2004). Portanto, o material tanto na forma *in natura*, quanto processada, pode ser classificado como não tóxico.

Por meio dos resultados obtidos nos ensaios de determinação do índice de atividade pozolânica com cal e cimento Portland, observou-se que o tempo de moagem do resíduo influencia diretamente no resultado final de atividade pozolânica, sendo que quanto maior o tempo de moagem, maior a ativação do material. Sendo assim, no ensaio com hidróxido de cálcio e com cimento, a amostra que demonstrou o melhor desempenho, atendendo aos requisitos propostos pela NBR 12653 (ABNT, 2014) foi o RFSMM60.

Pelo exposto, conclui-se que o resíduo de ferro silício metálico, moído por um tempo de 60 minutos, apresenta potencial para ser utilizado como adição pozolânica em misturas cimentícias. Sendo necessários, no entanto, novos estudos que venham avaliar os efeitos da adição deste material em compósitos cimentícios.

3.5 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 5751.** Materiais pozolânicos - Determinação de atividade pozolânica. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 5752.** Materiais pozolânicos — Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 12653.** Materiais pozolânicos — Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 16605.** Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 16697**. Cimento Portland — Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 10007**. Amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 10006**. Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 10005**. Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 10004**. Resíduos sólidos-Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 16372**. Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 16605**. Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 7214**. Areia normal para ensaio de cimento - Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 11579**. Cimento Portland - Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 µm. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 17054**. Agregados - Determinação da composição granulométrica – Método de Ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR NM 24**. Materiais pozolânicos-Determinação do teor de umidade. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.

CORDEIRO, G. C.; *et al.* *Experimental characterization of binary and ternary blended-cement concretes containing ultrafine residual rice husk and sugar cane bagasse ashes*. In: *Construction and Building Materials*, v. 29, p. 641-646, 2012.

CUNHA, R. R. DA. **Emprego de resíduo de resíduo de silício metálico na produção de cimento Portland composto**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Pará. Belém/PA, 2017.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. *Mineral admixtures in mortars*. In: *Cement and Concrete Research*, 33(12), 1939–1947 (2003). Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/s00088846\(03\)00183-2](https://doi.org/10.1016/s00088846(03)00183-2)>. Acessado em: 11/06/2022.

LUDKE, M. C. **A rota metalúrgica do silício: da extração do quartzo à obtenção do silício de grau fotovoltaico.** Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal de Santa Catarina. Araranguá/SC, 2018.

SANTOS, M. A DOS.; OLIVEIRA, A. P. DE.; OLIVEIRA, A. M. DE. **Um estudo da perspectiva do uso de resíduo industrial de silício como adição mineral em matrizes cimentícias: origem, processamento e propriedades.** In: REUCP, Petrópolis, v. 15, n° 1, ISSN 2318-0692, 2021, p. 103-119.

SEIDENSTUCKER, M. **Análise da contribuição da adição da sílica ativa na resistência à compressão de concretos.** Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Paranaense. Toledo/PR, 2018.

SILVA JR. O. F. DA. *et al.*, **Atividade pozolanica da sílica ativa e da metacaulinita por métodos direto e indireto.** In: Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia CONTECC'2018. Maceió/AL de 21 a 24 de agosto de 2018.

SILVA, G. V. DA.; BORGES, S. P. T.; BARAÑANO, A. G. **Propriedades físicas, químicas e mecânicas dos cimentos tipo CPI e CPV obtidos com diferentes proporções com fíler de calcário.** In: Research, Society and Development, v. 10, n° 13, ISSN 2525-3409, 2021, DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i13.21272>.

SOUZA, G. T.; GOUVEIA, F. P.; CUNHA, R. R. **Estudo da aplicação de silício metálico como adição mineral na produção do cimento AÇAÍ.** In: Revista de Engenharia Civil (2018) 55: 29-35. Disponível em:<<http://www.civil.uminho.pt/revista>>. Acessado em: 10/06/2022.

4 ARTIGO 2 - ESTUDO DAS MELHORES PROPORÇÕES DE MISTURAS CIMENTÍCIAS COM RESÍDUO DE SILÍCIO METÁLICO COMO ADIÇÃO MINERAL

RESUMO

O cimento é um dos produtos mais consumidos na indústria da construção civil. Este componente é indispensável para a execução das obras civis, e nas últimas décadas seu consumo tem se intensificado consideravelmente. Todavia, o processo de produção do cimento gera diversos impactos ambientais negativos, principalmente os relacionados a emissão de CO₂. Diante disso, diversos estudos têm sido desenvolvidos com o intuito de indicar materiais que possam vir a minimizar e/ou substituir o consumo do clínquer. Neste sentido, um subproduto advindo da indústria metalúrgica e, que até então, não tinha possibilidade de reaproveitamento, foi escolhido para ser o foco principal deste trabalho. Dessa forma, o objetivo dessa pesquisa reside na investigação, por meio de um estudo experimental, da viabilidade técnica de utilização do resíduo de silício metálico, em substituição à pozolana comercial tradicional, para a produção de um cimento composto do tipo CPII-Z-32. Para tanto, foram formulados blends de cimento em 4 (quatro) diferentes composições, cujos resultados físico-químicos e mecânicos foram comparados com os da amostra de cimento tradicional (produzido com pozolana comercial). Os resultados dos ensaios de perda ao fogo, área específica, granulometria a laser, índice de finura, massa específica, expansibilidade, início e fim de pega, e resistência à compressão axial, indicaram que a adição deste subproduto altera positivamente várias características do cimento, aumentando o seu desempenho mecânico, visto que as amostras produzidas com um percentual de até 22,5% de substituição a pozolana comercial por resíduo de silício metálico, apresentaram resultados superiores aos do cimento de referência.

Palavras-chave: Adição mineral. Resíduo de Ferro Silício Metálico. Cimento.

ABSTRACT

Cement is one of the most consumed products in the construction industry. This component is indispensable for the execution of civil works, and in the last decades its consumption has intensified considerably. However, the cement production process generates several negative environmental impacts, mainly those related to CO₂ emissions. Therefore, several studies have been developed in order to indicate materials that may minimize and/or replace the consumption of clinker. In this sense, a by-product from the metallurgy industry, which until then, had no possibility of reuse, was chosen to be the main focus of this work. Thus, the objective of this research lies in the investigation, through an experimental study, of the technical feasibility of using the metallic silicon residue, in substitution of the traditional commercial pozzolan, for the production of a composite cement of the type CPII-Z-32. Therefore, cement blends were formulated in 4 (four) different compositions, whose physical-chemical and mechanical results were compared with those of the traditional cement sample (produced with commercial pozzolan). The results of the fire loss test, specific area, laser granulometry, fineness index, specific mass, expandability, beginning and end of setting, and axial compressive strength, indicated that the addition of this by-product positively alters several cement characteristics, increasing its mechanical performance, since the samples produced with a percentage of up to 22.5% of replacement of commercial pozzolan by metallic silicon residue, showed better results than the reference cement.

Key words: Mineral addition. Metallic Ferrosilicon Residue. Cement.

4.1 INTRODUÇÃO

O crescimento do setor da construção civil, nas últimas décadas, tem alavancado o consumo de materiais a base cimentícia. Com isso, o uso do clínquer (principal componente do cimento) tem sido aumentado exponencialmente. Todavia, a extração tanto da matéria prima do cimento (calcário) quanto o seu processo de beneficiamento (processo de queima) têm sido responsáveis por potenciais danos ao meio ambiente, principalmente no que diz respeito aos níveis de emissão de dióxido de carbono para a atmosfera, decorrente do processo de calcinação do cimento. Neste sentido, diversos estudos têm sido desenvolvidos com o intuito de apontar um potencial substituto para o clínquer.

As adições minerais são materiais que produzem uma reação pozolânica ou cimentante, cuja incorporação parcial ou total ao cimento, argamassas e concretos, ajuda a reduzir o consumo de clínquer em proporções que variam de 20 a 70% (MEHTA & MONTEIRO, 2014).

Segundo Isaia (2010), a partir de meados do século XX, com o intuito de diminuir os impactos ambientais decorrentes da produção de cimento, bem como criar uma alternativa para a logística reversa dos subprodutos industriais, parte do clínquer começou a ser substituída por adições minerais, a exemplo das cinzas volantes, escória de alto forno e outros resíduos da indústria metalúrgica. Dessa forma, várias pesquisas foram executadas visando avaliar a viabilidade técnica do uso de novas adições para o cimento que fossem capazes de atender a demanda do produto e ao mesmo tempo manter as características desejáveis de desempenho do cimento Portland.

Entre os trabalhos que têm ganhado destaque nos últimos anos, podemos citar a avaliação da utilização da lama vermelha e resíduo de manganês realizada por (PAUMGARTTEN *et al.*, 2020); uso do resíduo de manganês para produção de misturas cimentícias (VIVEIROS, 2017) e emprego do resíduo de silício metálico para a produção de um cimento Portland composto (CUNHA, 2017; SANTOS, OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2021; SANTOS *et al.*, 2019, SOUZA, GOUVEIA e CUNHA, 2018).

Os estudos voltados a utilização do resíduo de silício metálico, obtido do pré-separador, indicam que este é um material promissor para ser empregado na produção de cimento Portland como adição pozolânica. O artigo publicado por Cunha *et al.*, (2022) comprova que este subproduto, ao passar por um processo de beneficiamento (moagem por um tempo de 60 minutos), apresenta potencial para ser utilizado como adição

pozolânica em misturas cimentícias. Sendo necessários, no entanto, novos estudos que venham avaliar os efeitos da adição deste material em compósitos cimentícios.

Face ao exposto, o presente trabalho é uma continuidade do estudo citado acima, cujo objetivo é descrever os procedimentos empregados para a produção e caracterização físico-química das misturas cimentícias, executadas com a substituição parcial de pozolana comercial pelo resíduo de ferro silício metálico moído, e indicar a viabilidade técnica do produto para a fabricação do cimento composto do tipo CPII-Z-32.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Materiais

Para a fabricação dos blends de cimento composto, foram utilizados os seguintes materiais: **Resíduo de ferro silício metálico; água, clínquer, gipsita, adição pozolânica a base de escória de gusa e material carbonático.**

O resíduo utilizado neste estudo é proveniente da produção do ferro silicato da região sudeste do estado do Pará, é será identificado nesta pesquisa como Resíduo de Ferro Silício Metálico - RFSM. Este material, após a coleta, passou pelo processo de beneficiamento, conforme descrito no trabalho de Cunha (2017), pelo qual o material *in natura* foi moído em moinho de bolas *Sonnex*, com velocidade de 30 rpm e volume da carcaça de aço de 50 litros, sem revestimento. A carga moedora foi composta por 800 esferas de aço de 20 mm de diâmetro, 100 de 25 mm, 225 de 30 mm e 20 de 38 mm. A moagem foi feita em circuito aberto, a seco, durante um período de 60 minutos, com o objetivo de produzir um material com grau de finura próximo ao do cimento comercial.

A areia utilizada foi a descrita pela NBR 7214 (ABNT, 2015), a qual segundo esta norma é um material natural, padronizado, constituído principalmente de grãos de quartzo arredondados a subarredondados, beneficiado e fornecido pelo Instituto de Pesquisa Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT.

Tanto o clínquer quanto a gipsita e a adição pozolânica foram doados pela empresa cimento verde do Brasil (CVB), a qual fica localizada no município de Açailândia – MA. As misturas de cimento fabricadas neste estudo foram comparadas com o cimento de referência que é produzido pela referida empresa. No entanto, para que a comparação fosse a mais verossímil possível, este cimento comercial, que no caso é o CPII-Z-32, também foi elaborado pelos autores deste estudo, nos moldes de produção empregados

pela empresa produtora. Sendo assim, utilizou-se a formulação padrão do cimento, fornecida pela empresa, para que o mesmo fosse reproduzido neste estudo. Na Tabela 17 é possível observar os percentuais dos materiais constituintes deste cimento.

Tabela 17- Formulação do cimento CII-Z-32

Componente	% utilizada
Clínquer	60
Gipsita	5
Adição pozolânica	30
Material carbonático	5

Fonte: O Autor (2022)

A partir da formulação descrita na Tabela 17, foram formadas as composições dos cimentos que seriam estudadas, conforme especificado na Tabela 18. Neste sentido, observa-se que além do cimento de referência, serão produzidas misturas cimentícias que terão a substituição de parte da adição pozolânica tradicional, em massa, pelo resíduo de ferro silício metálico, nas proporções de 20%, 50%, 75% e 100%.

Tabela 18 - Formulação das misturas cimentícias

Nomenclatura	% dos componentes empregados			
	Clínquer+gipsita	Adição pozolânica convencional	Resíduo RSMM	Material carbonático
CREF	65	30	-	5
C25RSMM	65	22,5	7,5	5
C50RSMM	65	15	15	5
C75RSMM	65	7,5	22,5	5
C100RSMM	65	-	30	5

Fonte: O Autor (2022)

4.2.2 Métodos

A fim de avaliar as características físico-químicas, bem como as propriedades mecânicas dos compósitos produzidos com o uso de resíduo do beneficiamento do caulim, foram realizados os ensaios de: perda ao fogo; granulometria a laser; área específica; massa específica; índice de finura; expansibilidade a quente e expansibilidade a frio; início e fim de pega, e por fim, resistência à compressão axial.

- **Perda ao fogo**

A quantidade de perda ao fogo nas misturas avaliadas foi determinada pelo procedimento descrito na NBR NM 18 (ABNT, 2012), pelo qual uma pequena amostra de cimento é inserida em um cadinho e aquecida em mufla a 950 °C, por aproximadamente 15 minutos. Após a calcinação, a amostra é então seca em dessecador para posteriormente ser pesada até a obtenção de uma massa constante. A diminuição do valor da massa da amostra inicial ocorre devido a evaporação do dióxido de carbono (CO₂), presente no calcário e da água contida no gesso. A variação no percentual do índice de perda ao fogo indica uma hidratação avançada do cimento.

- **Granulometria a laser, área específica e índice de finura**

A dimensão das partículas de grãos das adições pozolânicas influencia diretamente nas diversas propriedades dos compósitos cimentícios que são produzidos com o uso destes materiais. Silva e Liborio (2004), afirmam que a granulometria mais fina, proporciona, por meio de efeitos físicos e químicos, a densificação da zona de transição do concreto, produzindo uma microestrutura mais coesa, com um menor índice de vazios.

Isto posto, a distribuição de tamanho dos grãos das amostras foi determinada a partir do uso de um analisador de partículas a laser da marca *Mastersizer 2000*, acessório um da *Malvern Instruments*. O procedimento consistiu na dispersão de cada uma das amostras em 250 ml de água destilada, que posteriormente foi misturada em um agitador mecânico, por 20 minutos. Esse equipamento é capaz de medir a distribuição do tamanho das partículas dos materiais em pó através da medição da variação angular na intensidade

da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas na amostra.

A superfície específica de um dado material é definida como a área superficial por unidade de massa, expressa em metros quadrados por quilograma. Segundo Cordeiro (2006), a importância do conhecimento desta grandeza reside na possibilidade de haver materiais com a mesma granulometria que apresentam superfícies específicas diferentes, em decorrência de vazios interiores e da forma e rugosidade das partículas.

O ensaio para a determinação da finura dos *blends* de cimento, por sua vez, foi realizado de acordo com o procedimento descrito na NBR 16372 (ABNT, 2015), pelo qual a finura do material é determinada como superfície específica, a partir do tempo requerido para que o ar flua através de uma camada compactada, de dimensões e porosidade específica.

- **Massa específica**

Para a determinação da massa específica das amostras foi utilizado o procedimento descrito pela NBR 16605 (2017). Este método consiste no preenchimento do frasco de *Le Chatelier* com querosene, que posteriormente é colocado em banho no termorregulador, até que atinja o equilíbrio térmico. Quando isso ocorre é realizada a leitura inicial da temperatura e do volume do líquido. Após isso, as amostras são inseridas no recipiente e é realizada a segunda aferição do nível do líquido. A massa específica é então calculada de acordo com a Equação 1, onde m é a massa da amostra (g); V_F é o volume final do frasco (cm^3); V_I é o volume inicial (cm^3).

$$\rho = \frac{m}{(V_F - V_I)} \quad (\text{Eq.1})$$

- **Expansibilidade a quente e expansibilidade a frio**

De acordo com Ribeiro *et al.*, (2011), ainda não há um consenso no mundo científico sobre o método mais adequado para a aferição da expansibilidade de um aglomerante. Todavia, no Brasil, o procedimento mais adotado atualmente é descrito pela norma NBR 11582 (ABNT, 2016).

Neste sentido, o presente estudo fez uso da referida legislação para avaliar a expansibilidade dos blends de cimento. Para tanto, o procedimento para a avaliação desta grandeza se deu por meio do uso das agulhas de *Le Chatelier*. Primeiramente foi preparada uma pasta de consistência normal, posteriormente foi preenchido o cilindro (30mm de diâmetro e 30mm de altura) de 8 (oito) agulhas, que foram imersas em para o procedimento de cura por 24 horas. Após esse período inicial, foram medidos os afastamentos das extremidades das hastes, em seguida 4 (quatro) agulhas foram postas em cura a frio, por um período de 7 (sete) dias, e as outras 4 (quatro) em cura a quente, até que após 2 (duas) medições consecutivas, não fossem verificadas variações de afastamento nas extremidades das hastes. A diferença entre os dois ensaios está no tipo de análise que é executada por meio de cada um. A expansibilidade a frio busca verificar a influência do MgO, enquanto a expansibilidade a quente visa indicar a interferência do CaO.

- **Início e fim de pega**

Conforme explica Neville (2016), a pega refere-se à transição da pasta de cimento de um estado fluído para um estágio rígido. A determinação desta propriedade é importante para verificar se os teores de hidróxido de cálcio das adições, estão de acordo com os percentuais pré-estabelecidos, dado que este elemento é o responsável pelo controle do fenômeno de pega.

Os ensaios de tempo de pega dos *blends* de cimento desta pesquisa foram realizados conforme os procedimentos descritos na NBR 16607 (ABNT, 2018). Neste sentido, primeiramente foi preparada uma pasta, cujo teor de água foi determinado, previamente, de acordo com o ensaio de consistência. Posteriormente, esta pasta foi colocada no equipamento de Vicat, o qual apresenta uma seção transversal de 1mm². O início de pega foi definido quando a distância da agulha e a placa base, contendo o cimento foi de 4±1mm. O fim de pega, por sua vez, foi determinado quando o molde, cheio de cimento, foi invertido sobre sua placa base, no referido equipamento, sendo efetuadas diversas penetrações até que a agulha não se adentra mais na pasta.

- **Resistência à compressão axial**

O ensaio de resistência à compressão axial dos corpos de prova das misturas analisadas nesta pesquisa foi realizado de acordo com a metodologia estabelecida na NBR 7215 (ABNT, 2019). Os corpos de prova foram rompidos no Laboratório de Engenharia Civil da Universidade do Minho (Portugal), em uma prensa hidráulica elétrica, automatizada, com capacidade máxima de 100 tf, sistema de indicação digital com 5 (cinco) dígitos e resolução de 1 Kgf, funções de pico máximo com aplicação de carga contínua com 2 (duas) válvulas reguladoras para incremento e decréscimo de carga – marca: Soloteste Contenco. O ensaio foi executado aplicando-se uma carga de $0,25 \pm 0,05$ MPa até a ruptura das amostras, conforme prescreve a norma NBR 7215 (ABNT, 2019).

4.3 ANÁLISE DE RESULTADOS

4.3.1 Perda ao fogo

A Tabela 19 apresenta os valores encontrados para a perda ao fogo, percentual de resíduo insolúvel, de Óxido de Magnésio MgO e Trióxido de enxofre SO₃. O material analisado nessa pesquisa se enquadra na classe N, descrita na norma NBR 12653 (ABNT, 2015). Neste sentido, os resultados auferidos, para todas as amostras analisadas, atendem aos limites estipulados pelo referido documento normativo, uma vez que o percentual de perda ao fogo dos blends é \leq a 10% e o percentual de trióxido de enxofre SO₃, inferior a 4%. Deste modo, o material em questão pode ser considerado pozolânico.

As amostras com menor quantidade de resíduo de silício C25RSMM, C50RSMM e C75RSMM apresentaram valores para a perda ao fogo muito próximos dos obtidos pelo cimento convencional. Todavia, para a amostra C100RSMM houve um aumento considerável dessa variável, que segundo a explicação dada por Silva *et al.*, (2021), se deve a decomposição do carbonato de cálcio, ocasionada pela redução do uso do clínquer e conseqüente liberação de CO₂.

Tabela 19 – Resultados obtidos no ensaio de perda ao fogo

	Perda ao Fogo PF (%)	Resíduo Insolúvel RI (%)	Óxido de magnésio MgO (%)	Trióxido de enxofre SO₃ (%)
Cimento	NBR NM 18 (ABNT 2012)	NBR NM 15 (ABNT, 2012) NBR NM 22 (ABNT, 2012)	NBR NM 18 (ABNT, 2012)	
	Limite Normativo ≤ 8,5	Limite Normativo ≤ 18,5	Limite Normativo -	Limite Normativo ≤ 4,5
CREF	4,23%	6,21%	2,23%	3,21%
C25RSMM	4,74%	6,57%	2,31%	3,40%
C50RSMM	4,65%	6,38%	2,54%	3,54%
C75RSMM	3,94%	5,26%	2,30%	2,65%
C100RSMM	7,10%	5,58%	2,30%	2,87%

Fonte: O Autor (2022)

4.3.2 Granulometria a laser, área específica e índice de finura

A Tabela 20 revela os resultados obtidos nos ensaios de área específica (*blaine*) e finura dos *blends* de cimento. É possível verificar que nenhuma das amostras atendeu aos limites estabelecidos pela NBR 16372 (ABNT, 2015) para o quesito área específica, uma vez que todas as misturas apresentaram valores superiores a 2800 cm²/g. Em contrapartida, todos os *blends* de cimento atenderam aos parâmetros estabelecidos pela NBR 11579 (ABNT, 2013), por apresentarem uma finura ≤ a 10% para a peneira de *mesh* 200.

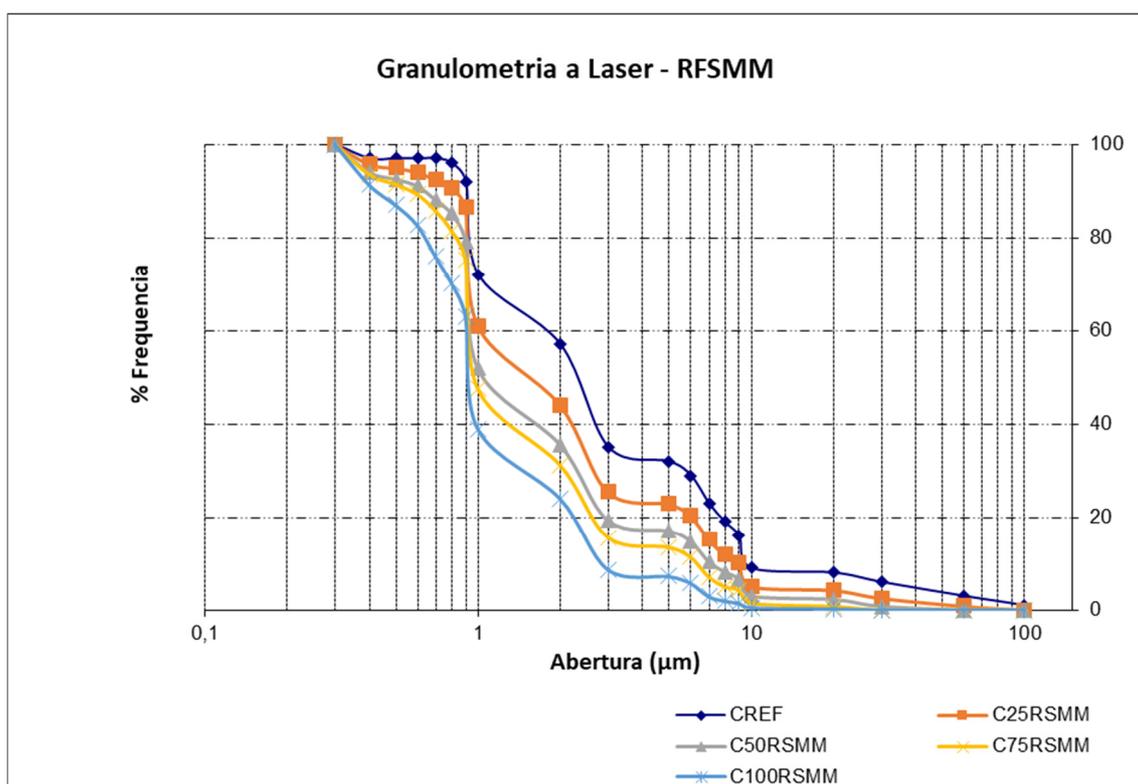
Tabela 20 - Resultados dos ensaios de área específica (*blaine*) e finura dos cimentos

	Área Específica blaine (cm²/g)	Finura #200 mesh (%)
Cimento	NBR 16372 (ABNT, 2015)	NBR 11579 (ABNT, 2013)
	Limite Normativo ≤ 2800	Limite Normativo ≤ 10
CREF	4975	0,35
C25RSMM	5010	0,65
C50RSMM	5260	0,98
C75RSMM	5320	1,26
C100RSMM	5480	1,46

Fonte: O Autor (2022)

Em relação à granulometria, o Gráfico da Figura 23 apresenta as curvas de distribuição granulométrica dos *blends* de cimento. Observa-se que há uma relação diretamente proporcional entre a quantidade de resíduo incorporado na mistura e o aumento da finura do material, uma vez que, o resíduo de silício metálico apresenta uma maior área específica que o clínquer e a adição pozolânica convencional, conforme demonstrado no estudo de Cunha (2022). Esta característica do resíduo de silício pode proporcionar ao material produzido maior grau de hidratação do cimento, com consequente aumento na resistência mecânica do compósito. Todavia, a mistura provavelmente exigirá maior quantidade de água, devido a diminuição do índice de consistência do material, ocasionada pela maior absorção de líquido pelos grãos mais finos do resíduo.

Figura 23 – Curvas de distribuição granulométrica a laser dos cimentos



Fonte: O Autor (2022)

4.3.3 Massa específica

Na Tabela 21 é possível observar os resultados do ensaio de massa específica dos materiais. Verificou-se que os valores da massa específica dos *blends* de cimento, com resíduo de silício metálico, são ligeiramente inferiores aos do cimento de referência, o que corrobora com o maior valor encontrado para o tamanho dos grãos destas amostras.

Segundo Silva *et al.*, (2021), a massa específica da maior parte dos cimentos brasileiros está compreendida no intervalo de 2,90 a 3,20 g/cm³. Portanto, os valores auferidos para os *blends* de cimento estão de acordo com estes parâmetros, variando de 2,96 a 3,04g/cm³.

Tabela 21 - Resultados do ensaio de massa específica dos cimentos

Cimento	Massa Específica (cm ³ /g)
	NBR 16605 (ABNT, 2017)
	Limite Normativo ≤ 8,5
CREF	3,06
C25RSMM	3,04
C50RSMM	3,02
C75RSMM	2,99
C100RSMM	2,96

Fonte: O Autor (2022)

4.3.4 Expansibilidade a quente e expansibilidade a frio

O ensaio de expansibilidade serve para identificar o índice de variação do volume de um cimento, durante e após a hidratação. Os tipos de expansão com efeito degradante ao cimento são decorrentes da presença de CaO livre, MgO e C₃A. Outro aspecto químico relevante relacionado ao aumento do fíler é a formação da portlandita [CaO (OH)₂] gerada durante a hidratação de C₃S e C₂S, que pode causar expansão no concreto (GOBBO, 2009). Nos resultados auferidos, demonstrados na Tabela 22, não foi verificada uma variação considerável no nível de expansibilidade (medida com agulha *Le Chatelier*) entre a amostra de referência e os cimentos modificados, para ambos os métodos empregados (quente e frio). Todos os resultados encontrados estão dentro do limite estabelecido pela NBR 16697 (ABTN, 2018) para o cimento do tipo CP II-Z-32, cujo valor de referência é ≤ 5mm.

Tabela 22 – Resultados da expansibilidade a quente e a frio dos cimentos

Cimento	Expansibilidade a quente (mm)	Expansibilidade a frio (mm)
	NBR 11582, ABNT 2016	NBR 11582, ABNT 2016
	Limite Normativo ≤ 5	Limite Normativo ≤ 5
CREF	0,31	0,12
C25RSMM	0,33	0,13
C50RSMM	0,31	0,15
C75RSMM	0,32	0,16
C100RSMM	0,34	0,14

Fonte: O Autor (2022)

4.3.5 Início e fim de pega

Segundo a NBR 16697 (ABNT, 2018), o tempo de início de pega pode ser definido como o interstício entre o instante em que há a interação do cimento com a água (formação da pasta plástica) e o momento em que a mistura começa a perder a moldabilidade. Segundo o referido instrumento normativo, o tempo mínimo (início de pega) para que ocorra este fenômeno nos cimentos deve ser ≥ 60 minutos, enquanto o período máximo para o final de pega está estipulado em 600 minutos.

Ao se observar os resultados apontados na Tabela 23 verifica-se que os limites estabelecidos pela NBR 16697 (ABNT, 2018), para o início e fim de pega, foram obedecidos para todas as amostras de cimento produzidas. Verifica-se que os compósitos com maior quantidade de resíduo de silício metálico apresentaram um menor tempo para o início de pega, este fenômeno, segundo Silva *et al.*, (2021), está relacionado, provavelmente, ao perfil granulométrico do resíduo que proporciona a composição de *blends* de cimento com maior grau de finura, cujo processo de hidratação ocorre mais rapidamente. Em relação a água de consistência, todas as composições se enquadram dentro do limite estipulado pela NBR 16606 (ABNT, 2018). Não foi observada diferença significativa entre o percentual de água necessária para a obtenção da consistência normal da pasta do cimento de referência e os protótipos modificados.

Tabela 23 – Início e fim de pega dos cimentos

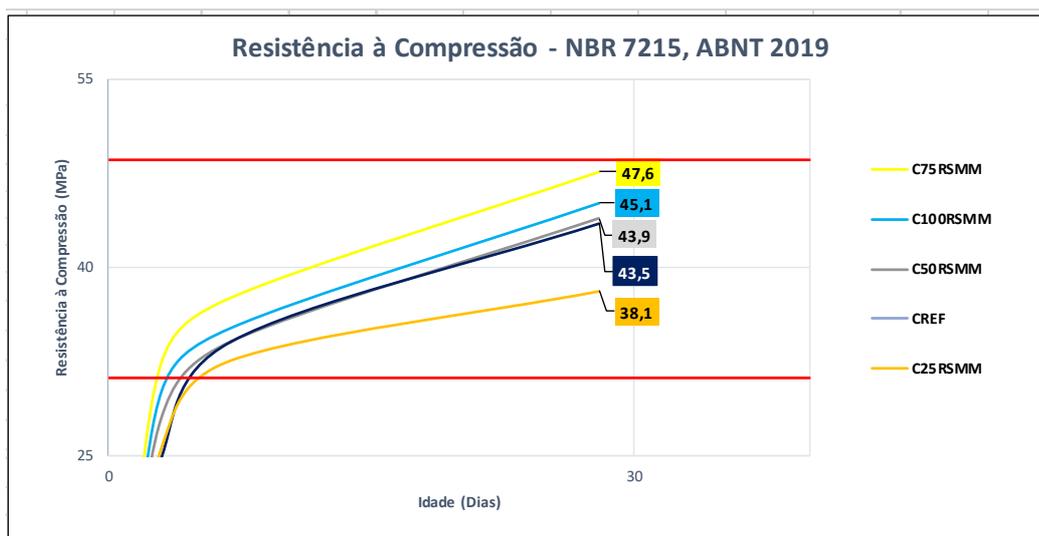
Cimento	Início de Pega (mim)	Fim de Pega (mim)	Água de Consistência (%)
	NBR 16607, ABNT 2018	NBR 16607, ABNT 2018	NBR 16606, ABNT 2018
	Limite Normativo ≥ 60	Limite Normativo ≤ 600	Limite Normativo
CREF	195	250	31,60%
C25RSMM	193	248	31,90%
C50RSMM	186	240	32,50%
C75RSMM	181	235	32,90%
C100RSMM	172	225	33,10%

Fonte: O Autor (2022)

4.3.6 Resistência à compressão axial

O Gráfico da Figura 24 ilustra a evolução da resistência à compressão dos cimentos em função da idade de rompimento dos corpos de prova. A norma NBR 16697 (ABNT, 2018) estabelece que para o cimento do tipo CP II-Z-32, a resistência mínima à compressão a ser alcançada pelo compósito, aos 28 dias de cura, deve ser de 32MPa. Observa-se que todas as amostras alcançaram este valor, com exceção da composição C25RSMM.

Figura 24 – Resistência à compressão dos cimentos.



Fonte: O Autor (2022)

Ao comparar os resultados auferidos, observa-se que a substituição da pozolana comercial por um percentual de resíduo de silício metálico, na proporção de até 30%, propiciou uma melhora na resistência mecânica dos compósitos em relação ao cimento de referência. Houve um ganho de resistência diretamente proporcional à inserção do resíduo até um percentual de 22,5% (amostra C75RSMM), a partir do qual ocorreu uma pequena redução na resistência do material.

Silva *et al.*, (2021) e Aqel e Panesar (2016) comprovaram por meio de suas pesquisas que a utilização um material (*filler* calcário), com menor granulometria, proporciona um melhor grau de hidratação ao cimento, devido à sinergia das adições, resultando em maior resistência mecânica nas primeiras idades. Os resultados encontrados neste trabalho corroboram com estas afirmações.

4.4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos, por meio deste trabalho, comprovam que o resíduo de silício metálico se mostra promissor para o uso como adição em cimento do tipo CP II-Z-32, em substituição a pozolana comercial tradicional. Tal uso contribuiria para a mitigação dos impactos ambientais provocados pela deposição inadequada do resíduo de silício metálico, bem como pelo processo de geração do clínquer.

Verificou-se que a adição deste subproduto altera positivamente várias características do cimento. No que se refere a perda ao fogo, todas as amostras analisadas se enquadraram dentro do limite estabelecido pela NBR 12653 (ABNT, 2015) para ser considerado como material pozolânico.

Em relação a área específica, nenhuma das amostras atendeu aos requisitos dispostos na NBR 16372 (ABNT, 2015), pois os materiais apresentaram valores superiores a 2800 cm²/g. Foi verificado que pelo fato de o resíduo de silício metálico possuir um maior índice de finura, os blends de cimento produzidos com este material apresentam um perfil granulométrico mais fino o que impactou diretamente na velocidade de hidratação do cimento, fazendo com que houvesse uma diminuição no tempo de início de pega das pastas cimentícias. Todavia, todas as misturas apresentaram resultados de acordo com os limites estabelecidos pela NBR 16697 (ABNT, 2018) e NBR 16606 (ABNT, 2018).

A massa específica e a expansibilidade a quente e a frio dos compósitos produzidos estão de acordo com os parâmetros preconizados pela NBR 16605 (ABNT, 2017) e NBR 16697 (ABNT, 2018), respectivamente.

Por fim, os resultados referentes a resistência à compressão dos protótipos demonstraram que todas as amostras, a exceção da amostra C25RSMM, alcançaram os limites estipulados pela NBR 16697 (ABNT, 2018) para rompimento dos corpos de prova, aos 28 dias de cura, alcançando uma resistência superior a 32MPa. Neste sentido, foi observado que a incorporação do resíduo de silício metálico contribui para que haja uma melhora no desempenho mecânico do cimento, visto que as amostras produzidas com um percentual de até 22,5% de substituição da pozolana comercial por resíduo de silício metálico apresentaram resultados superiores aos do cimento de referência.

4.5 REFERÊNCIAS

AQEL, M., & PANESAR, D. K. *Hydration kinetics and compressive strength of steam-cured cement pastes and mortars containing limestone filler. Construction and Building Materials, 2016. p. 359–368. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.031>.*

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR NM 18:** Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 11579:** Cimento Portland — Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 µm (nº 200). Rio de Janeiro, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 16607:** Cimento Portland - Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 16606:** Cimento Portland — Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 11582:** Cimento Portland - Determinação da expansibilidade de Le Chatelier. Rio de Janeiro, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 7215:** Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 16372:** Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine). Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 16605:** Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 7214:** Areia normal para ensaio de cimento - Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 12653:** Materiais pozolânicos - Requisitos. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 16372:** Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine). Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 16697:** Cimento Portland — Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

CUNHA, R. R. DA. **Emprego de resíduo de resíduo de silício metálico na produção de cimento Portland composto.** Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Pará. Belém/PA, 2017.

CUNHA, R. R. DA. **Emprego de resíduo de silício metálico como material pozolânico na produção de cimento Portland composto.** Tese de Doutorado - Universidade Federal do Pará. Belém/PA, 2022.

Gobbo, L. de A. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de Cimento Portland, 2009. Disponível em:** <<https://doi.org/10.11606/T.44.2009.tde23072009-144653>>. Acessado em: 25 de out. de 2022.

ISAIA, G. C. **Materiais de construção civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais.** Ed. G. C. Isaia. 2. ed. São Paulo, IBRACON, 2010. 1 v.

MEHTA, P. K; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais.** São Paulo: IBRACON, 2ª ed., 2014.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto / A. M. Neville;** tradução: Ruy Alberto Cremonini. – 5. ed. – Porto Alegre: Bookman, 2016.

PAUMGARTTEN, M. D. V. **Resíduos Industriais da Amazônia como Adição Mineral para Cimento Portland.** Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Pará, Belém/PA, 2020.

RIBEIRO, D.V *et al.*, **Expansibilidade de argamassas de cimento Portland como consequência das reações álcalis-sílica (RAS) Associadas ao uso da lama vermelha.** In: XXIV ENTMME - 2011 - Salvador/Bahia.

SANTOS, M. A. DOS.; OLIVEIRA, A. P. DE.; OLIVEIRA, A. M. DE. **Um estudo da perspectiva do uso de resíduo industrial de silício como adição mineral em matrizes cimentícias: origem, processamento e propriedades.** In: REUCP, Petrópolis, v. 15, n° 1, ISSN 2318-0692, 2021, p. 103-119.

SANTOS, M. A.; NOGUEIRA, M. H. P.; SILVA, L. S.; GOMES, L. G. **Análise da viabilidade técnica da substituição parcial de cimento Portland por resíduos da indústria do silício para produção de argamassa.** RCT – Revista de Ciência e Tecnologia, v. 5, n°9, ISSN 2447-7028, 2019.

SILVA, F. G.; LIBORIO, J. B. L. **Durabilidade do concreto de alto desempenho com sílica de Fe-Si ou silício metálico em ambientes marinhos.** Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo – USP, São Carlos/SP, 2004.

SILVA, G. V. DA.; BORGES, S. P. T.; BARAÑANO, A. G. **Propriedades físicas, químicas e mecânicas dos cimentos tipo CPI e CPV obtidos com diferentes proporções com fíler de calcário.** In: Research, Society and Development, v. 10, n° 13, ISSN 2525-3409, 2021, DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i13.21272>.

SOUZA, G. T.; GOUVEIA, F. P.; CUNHA, R. R. **Estudo da aplicação de silício metálico como adição mineral na produção do cimento AÇAÍ.** In: Revista de Engenharia Civil (2018) 55: 29-35. Disponível em: <<http://www.civil.uminho.pt/revista>>. Acessado em: 10/06/2022.

VIVEIROS, C. S. **Rejeito do minério de manganês como material de construção civil.** Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Pará, Belém/PA, 2017.

5 ARTIGO 3 - COMPARATIVO ENTRE UM CIMENTO COM ADIÇÕES MINERAIS DE RESÍDUO DE SILÍCIO METÁLICO E UM CIMENTO COMPOSTO COMERCIAL

RESUMO

Estudos recentes têm comprovado que o emprego de adições minerais ao cimento Portland propicia uma melhora nas propriedades mecânicas e aumento da vida útil de compósitos cimentícios, a exemplo dos concretos e argamassas. A utilização destes compostos também contribui para a minimização do consumo do clínquer, o que ajuda a reduzir os impactos ambientais decorrentes do processo produtivo do cimento. Neste sentido, o presente trabalho visa contribuir com este campo de pesquisa, avaliando a possibilidade de utilização de um resíduo industrial, proveniente de uma das etapas de produção do silício metálico, como adição pozolânica para o cimento Portland em substituição as adições comerciais tradicionais. Para tanto, esta pesquisa desenvolveu 5 (cinco) composições de cimento com a inserção do resíduo de silício metálico. As argamassas produzidas foram submetidas aos ensaios de: resistência à compressão axial, absorção de água por capilaridade, absorção de água por imersão e índice de vazios, mitigação da expansão, calor de hidratação e análise termogravimétrica. Os resultados apontaram que o uso do resíduo de silício metálico como adição pozolânica mostra-se viável tecnicamente, uma vez que proporciona uma melhoria no desempenho mecânico do compósito cimentício, além atender a todas as exigências estabelecidas pela NBR 16697 (ABNT, 2018). A utilização deste subproduto traria ainda enormes benefícios para a fonte geradora, uma vez que possibilitaria a realização da logística reversa deste resíduo, além do que, contribuiria para a redução dos danos ambientais causados pela produção do cimento composto comercial.

Palavras-chave: Adição mineral. Resíduo de Ferro Silício Metálico. Cimento.

ABSTRACT

Recent studies have proven that the use of mineral additions to Portland cement provides an improvement in the mechanical properties and an increase in the useful life of cementitious composites, such as concrete and mortars. The use of these compounds also contributes to minimizing the consumption of clinker, which helps to reduce the environmental impacts resulting from the cement production process. In this sense, the present work aims to contribute to this field of research, evaluating the possibility of using an industrial waste, from one of the stages of production of metallic silicon, as a pozzolanic addition to Portland cement to replace traditional commercial additions. Therefore, this research developed 5 (five) cement compositions with the insertion of metallic silicon residue. The mortars produced were subjected to tests of: resistance to axial compression, water absorption by capillarity, water absorption by immersion and void ratio, expansion mitigation, heat of hydration and thermogravimetric analysis. The results showed that the use of metallic silicon residue as a pozzolanic addition is technically feasible, since it provides an improvement in the mechanical performance of the cement composite, in addition to meeting all the requirements established by NBR 16697 (ABNT, 2018). The use of this by-product would also bring enormous benefits to the generating source, since it would make it possible to carry out the reverse logistics of this waste, in addition to contributing to the reduction of environmental damage caused by the production of commercial composite cement.

Key words: Mineral addition. Metallic Ferrosilicon Residue. Cement.

5.1 INTRODUÇÃO

A indústria da construção civil contribui de forma significativa para o desenvolvimento econômico dos países. Neste setor, um dos produtos mais consumidos é o cimento Portland, cujo consumo em 2021, no Brasil, totalizou 64,7 milhões de toneladas, o que representou um aumento de 6,6% sobre o ano anterior (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND – ABCP, 2021). Estimasse que no ano de 2050, as industriais mundiais produzirão cerca de 6 bilhões de toneladas de cimento no mundo (CEMBUREAU, 2019). Todavia, o processo produtivo deste produto é complexo, pois além de consumir grandes quantidades de matéria prima natural, contribui para o aumento dos gases do efeito estufa, devido a etapa de queima do calcário.

Tendo em vista os problemas ambientais decorrentes da produção de cimento Portland, algumas alternativas têm sido avaliadas para a diminuição do consumo de clínquer (principal constituinte do cimento). Nesse viés, alguns tipos de adições têm sido indicados para realizar tal feito. Atualmente, a escória de alto forno e as cinzas volantes são as adições mais empregadas nos cimentos. Porém, as projeções para os próximos anos indicam que a produção de cimento tende a aumentar mais rapidamente que a oferta dessas duas adições, gerando uma demanda reprimida na indústria cimenteira (SCRIVENER, 2014). Portanto, existe a necessidade de estudos sobre novos materiais que possam ser utilizados para este fim.

Um novo material que tem sido indicado promissor como adição pozolânica é o resíduo de silício metálico. Este subproduto é gerado a partir do processo de beneficiamento do silício metálico e constitui-se de partículas grossas, originadas por combustão, que são retidas em um ciclone pré-separador. Segundo dados publicados pela empresa *Dow Corning*, a produção anual do silício metálico no estado do Pará, em 2021, girou em torno de 52.000 toneladas e a do resíduo pré-separador, 426 toneladas. Todavia, este subproduto, até o momento, não possui nenhum tipo de reutilização, constituindo-se em um problema de ordem ambiental para a empresa geradora. Neste sentido, alguns trabalhos têm avaliado a possibilidade de utilização deste material para a produção de cimento.

Cunha (2017) foi o primeiro a estudar a viabilidade técnica de utilização do resíduo de silício metálico como adição ao cimento Portland. Em seu estudo o autor constatou que, após passar por um processo de moagem, o material apresentava características favoráveis ao seu uso para este fim. Santos *et al.*, (2019) também

corroboraram com estes resultados, assim como Santos, Oliveira e Oliveira (2021) que constataram que a composição granulométrica ótima do resíduo se equipara a do *filler* calcário, fazendo com que o resíduo apresente potencial para ser utilizado como finos ou como *filler* em matrizes cimentícias de concretos e argamassas.

Por conseguinte, o presente trabalho visa dar continuidade aos estudos citados acima, apresentando os resultados dos ensaios físico-químicos obtidos para 5 (cinco) *blends* de cimento que foram produzidos com substituição parcial de pozolanas comerciais por resíduo de silício metálico, o qual passou pelo processo de moagem por um período de 60 minutos.

5.2 METODOLOGIA

Para que fosse possível analisar a viabilidade técnica do uso do resíduo de silício metálico como adição pozolanica para o cimento do tipo CII-Z-32, foram produzidos corpos de prova a partir de uma mistura de referência (CREF), cuja composição, em massa, corresponde a 1:3 (cimento e areia), produzida a partir do uso de cimento Portland do tipo pozolanico e areia normal. As outras misturas, com adição pozolanica, advinda do resíduo de silício metálico (CRSMM), foram compostas areia, clínquer, gipsita, material carbonático e resíduo de silício metálico (em proporções que variaram de 7,5% a 30%).

5.2.1 Materiais

- **Resíduo de silício metálico**

Para a fabricação dos *blends* de cimento com adição pozolanica alternativa foi utilizado o resíduo de silício metálico (RFSM), subproduto proveniente da produção do ferro silicato da região sudeste do estado do Pará. Este material passou por um processo de beneficiamento prévio, após a coleta, para que fosse possível a sua aplicação na composição do cimento. Este processo aconteceu conforme a metodologia descrita por Cunha (2017). Neste sentido, o resíduo, *in natura*, foi moído, durante um período de 60 minutos, em um moinho de bolas com velocidade de 30 rpm e, volume da carcaça de aço de 50 litros, sem revestimento. A carga moedora foi composta por 800 esferas de aço de 20 mm de diâmetro, 100 de 25 mm, 225 de 30 mm e 20 de 38 mm.

- **Areia**

A areia utilizada foi a descrita pela NBR 7214 (ABNT, 2015), a qual segundo esta norma é um material natural, padronizado, constituído principalmente de grãos de quartzo arredondados a subarredondados, beneficiado e fornecido pelo Instituto de Pesquisa Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT.

- **Clínquer, gipsita e adição pozolanica**

O clínquer, a gipsita e a adição pozolanica comercial foram fornecidas pela empresa cimento verde do Brasil (CVB), que está localizada no município de Açailândia – MA. As composições de cimento, fabricadas neste estudo, foram comparadas com o cimento de referência, do tipo CII-Z-32, que é produzido pela referida empresa.

A fim de garantir um maior nível de comparabilidade entre o cimento comercial e compósito fabricado com o resíduo de silício metálico, os autores utilizaram os materiais referenciados acima para produzir (nas mesmas condições de fábrica) o cimento de referência do tipo CII-Z-32. Os percentuais quantitativos de cada material para a composição do cimento foram fornecidos pela empresa fabricante e constam do seguinte: 60% de clínquer, 5% de gipsita, 30% de adição pozolanica e 5% de material carbonático.

As composições dos cimentos analisadas, foram escolhidas com base no estudo realizado por Cunha *et al.*, (2022), cujo resultado demonstrou que as misturas cimentícias compostas por resíduo de silício metálico, em substituição a parte da adição pozolanica tradicional, em massa, se mostravam tecnicamente viáveis nas proporções de 20%, 50%, 75% e 100%.

5.2.2 Métodos

Para que fosse possível avaliar as propriedades físico-mecânicas do cimento produzido com adição de resíduo de silício metálico, os corpos de prova produzidos foram submetidos aos ensaios de: resistência à compressão axial; absorção de água por capilaridade; absorção de água por imersão e índice de vazios; mitigação da expansão; calor de hidratação e análise termogravimétrica.

- **Resistência à compressão axial**

O ensaio de resistência à compressão axial foi realizado de acordo com a metodologia estabelecida na NBR 7215 (ABNT, 2019). Os corpos de prova foram rompidos no Laboratório de Engenharia Civil da Universidade do Minho (Portugal), em uma prensa hidráulica elétrica, automatizada, com capacidade máxima de 100 tf, sistema de indicação digital com 5 (cinco) dígitos e resolução de 1 Kgf, funções de pico máximo com aplicação de carga contínua com 2 (duas) válvulas reguladoras para incremento e decremento de carga – marca: Soloteste Contenco. O ensaio foi executado aplicando-se uma carga de $0,25 \pm 0,05$ MPa até a ruptura das amostras, conforme prescreve a norma NBR 7215 (ABNT, 2019).

- **Absorção de água por capilaridade**

Para o ensaio de absorção de água por capilaridade foram seguidas as determinações da NBR 9779 (ABNT, 2012). Neste sentido, foram moldados 5 corpos de prova para cada uma das composições avaliadas, de acordo com a NBR 7215 (ABNT, 2019). Primeiramente foi determinada a massa dos corpos de prova ao ar, após isso, as amostras foram colocadas em estufa até constância de massa. Posteriormente, os exemplares foram imersos, parcialmente, em água e então foram determinadas as massas saturadas com 3h, 6h, 24h, 48h e 72h. Os resultados foram auferidos por meio da Equação 1.

$$C = \frac{m_{\text{sat}} - m_s}{S} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

C é a absorção de água por capilaridade, expressa em gramas por centímetro quadrado (g/cm²);

m_{sat} é a massa saturada dos corpos de prova que permanece com uma das faces em contato com a água durante um período especificado, expressa em gramas (g);

m_s é a massa do corpo de prova seco, assim que este atingir a temperatura de (23±2) °C, expressa em gramas (g);

S é a área da seção transversal, expressa em centímetros quadrados (cm²).

- **Absorção de água por imersão e índice de vazios**

O ensaio de absorção de água e índice de vazios foi executado com base nos preceitos descritos na NBR 9778 (ABNT, 2005). Dessa forma, primeiramente as amostras foram postas em estufa à uma temperatura de 105°C, por um período de 72h, e então foi registrada a massa da amostra (m_s). Posteriormente, foi determinada a massa específica da amostra na condição de saturada e imersa em água (m_{sat}). Após os procedimentos descritos, foi calculada a absorção de água e índice de vazios, por meio da Equação 2 e 3, respectivamente:

$$A = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} \times 100 \quad (\text{Eq.2})$$

Onde:

m_{sat} é a massa da amostra saturada em água após a imersão e fervura;

m_s é a massa da amostra seca em estufa;

$$I_V = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s - m_i} \times 100 \quad (\text{Eq.3})$$

Onde:

m_i é a massa da amostra saturada em água após a imersão e fervura;

- **Mitigação da expansão**

Segundo Cachepa (2017), a reação álcali-agregado - (RAA) pode ser entendida como um processo químico que sucede em compostos cimentícios, haja vista a reação ocorrida entre alguns dos constituintes mineralógicos presentes no agregado e os íons alcalinos, provenientes de hidróxidos originados na hidratação do cimento e, que estão dissolvidos na solução dos poros, formando um gel higroscópico expansivo.

A determinação da mitigação da expansão – reação álcali-agregado das argamassas foi feita com base na norma NBR 15577-5 (ABNT, 2018). Os corpos de prova foram preparados, moldados, e curados segundo as determinações da NBR 15777-4 (ABNT, 2018). Os cálculos para a determinação da redução relativa de expansão foram executados por meio da Equação 4.

$$R = \frac{100x(E_4 - E_5)}{E_4} \times 100 \quad (\text{Eq.3})$$

Onde:

R é redução da expansão, expressa em porcentagem (%);

E₄ é a expansão média das barras, expressa em porcentagem (%), de acordo com o método descrito na NBR 15577-4 (ABNT, 2018);

E₅ é a expansão média das barras, expressa em porcentagem (%), de acordo com o método de ensaio desta Norma.

- **Calor de hidratação**

Segundo Figur *et al.*, (2017), o calor de hidratação pode ser descrito como uma reação exotérmica entre o cimento e a água, com maior intensidade nas primeiras idades, que pode provocar trincas e fissuras nocivas ao concreto, além de facilitar a possibilidade de ataques de agentes agressivos do meio externo ao mesmo. A velocidade de propagação do calor de hidratação pode variar de acordo com o teor e a finura dos constituintes presentes no material.

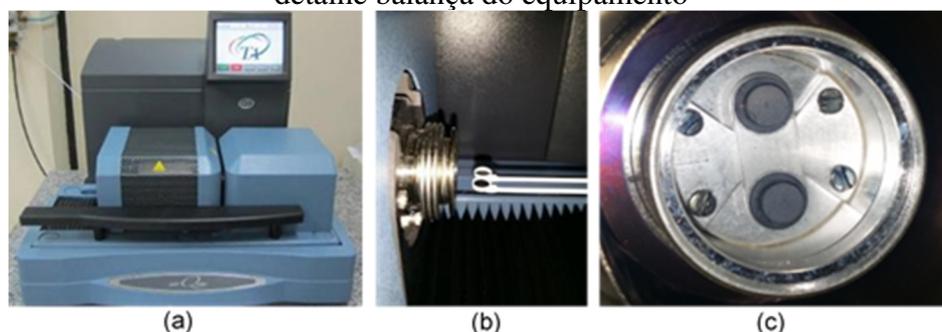
A determinação do calor de hidratação foi realizada de acordo com os procedimentos descritos na NBR 12006 (ABNT, 1990), pelo qual é utilizado um calorímetro semi-adiabático, conhecido como garrafa de Langavant. Neste sentido, o ensaio possibilita medir continuamente o calor de hidratação dos cimentos ao longo dos primeiros sete dias.

- **Análise termogravimétrica**

Conforme explica Mota (2020), a termogravimetria é utilizada para aferir a perda de massa de amostras em função do aumento da temperatura de ensaio. Esta técnica analisa a decomposição, estabilidade térmica e cinética de processos físico-químicos que ocorrem com os materiais. Os resultados são apresentados em forma de gráfico, cujas variáveis são: massa e temperatura ou tempo (TG) e sua derivada (DTG). A avaliação do nível de atividade pozolânica é realizada por meio da verificação da diminuição do pico no decorrer da idade de cura, devido ao consumo de hidróxido de cálcio e, pela determinação do teor de água quimicamente combinada. O efeito físico é comumente analisado pela evolução das propriedades mecânicas e diminuição da porosidade.

Para a determinação da variação térmica dos *blends* de cimento foi utilizado um equipamento SDT Q600, conforme ilustrado na Figura 25. A massa de cada uma das amostras foi de aproximadamente 10 mg, que foram dispostas em cadinhos de platina. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (N₂) e fluxo do registrador de 200 ml/min.

Figura 25 - (a) Equipamento utilizado para análise térmica, (b) detalhe do cadinho (c) detalhe balança do equipamento



Fonte: Oliveira (2015)

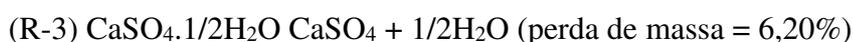
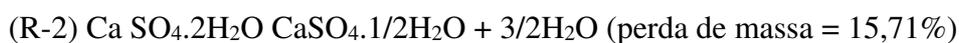
A análise por DTG e DSC foram obtidas por meio da curva de TG. A varredura foi da temperatura ambiente de 35°C a 800°C em taxa de 5°C/min e sem isoterma. A área

de cada pico das curvas DTG representa a variação de massa referente à quantidade de material volatilizado em cada tipo de decomposição. Para o cálculo dos diversos teores foram consideradas as seguintes reações e fatores de transformação:

- a) para determinação do teor de sulfato de cálcio di-hidratado nas amostras AF, a decomposição total é dada por:



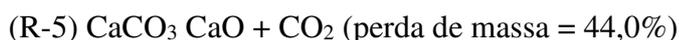
- b) para determinação do teor de sulfato de cálcio di-hidratado nas amostras MA, foram consideradas as seguintes etapas:



- c) para determinação do teor de hidróxido de cálcio:



- d) para determinação do teor de carbonato de cálcio:



- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As amostras dos fragmentos dos corpos de prova de argamassa, provenientes do ensaio de resistência à compressão, foram submetidos às análises de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV, por meio do equipamento de modelo VEGA 3 SBU da TESCAN com - SISTEMA DE MICROANÁLISE - EDS, modelo *AZTec Energy X-Act*, resolução 129eV, marca Oxford em imagens de elétrons retroespalhados, do Laboratório de Técnicas Analíticas do Instituto Federal de Educação e Pesquisa do Pará - IFPA Campus Belém. As amostras foram metalizadas em condutor de carbono no porta amostras e previamente recobertas com ouro para se tornarem condutoras e mais apropriadas à análise ao MEV. O equipamento foi operado sob uma tensão de aceleração no modo “*Analy*” e em baixo vácuo.

- **Difração de Raios-X (DRX)**

A técnica de difração de raios-X (DRX) auxilia na determinação mineralógica dos materiais. Quando aplicada em produtos cimentícios, este ensaio determina a composição e a fase cristalina dos hidratos formados.

As análises foram realizadas em difratômetro modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Θ/Θ) e com tubo de raios-x cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv e filtro $K\beta$ de Níquel. O detector utilizado foi do tipo RTMS, X'Celerator. A coleta dos difratogramas foi realizada com passo angular de $0,02^\circ$ e o tempo por passo 0.5s. A aquisição dos dados foi feita com o software X'Pert Data Collector, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software X'PertHighScore versão 2.1b, também da PANalytical.

5.3 ANÁLISE DE RESULTADOS

5.3.1 Resistência à compressão axial

A Tabela 24 apresenta os resultados referentes à compressão axial dos corpos de prova, aos 90 dias de cura. Neste caso, verifica-se que a média aritmética obtida pelos blends de todas as composições de cimento alcançou uma resistência superior a 30 MPa. O compósito C75RSMM obteve uma resistência de 50,6 MPa, representando o melhor desempenho mecânico entre as amostras analisadas.

Conforme explica Cordeiro (2012), grande parte das adições minerais faz uso de algum tipo de sílica vítrea que ao entrar em contato com cal e água, à temperatura ambiente, pode formar silicato de cálcio hidratado, idêntico ao gerado no processo de hidratação do cimento. Todavia, alguns materiais empregados como adição ao cimento não possuem a referida propriedade, sendo utilizados com a finalidade exclusiva de enchimento, gerando assim, um efeito micro filler, que é responsável por aumentar a densidade da mistura resultante do preenchimento dos vazios pelas minúsculas partículas de adição, cujo diâmetro médio de partícula deve ser semelhante ou menor que o do cimento. O material utilizado nesta pesquisa apresenta propriedades pozolânicas e de enchimento.

Os resultados obtidos nesta pesquisa corroboram com o que foi constatado no artigo publicado por Cunha *et al.*, (2022), pelo qual os autores observaram que, aos 28 dias de cura, o melhor desempenho mecânico apresentado foi referente a amostra C75RSMM.

Em ambos os casos se constatou que a inserção de resíduo de silício metálico proporciona uma melhoria na resistência a compressão axial do compósito cimentício. Este fato pode ser explicado pelo perfil granulométrico deste subproduto, que por ser mais fino, provoca uma reação de hidratação mais eficaz.

Tabela 24 – Resistência à compressão dos cimentos aos 90 dias de cura

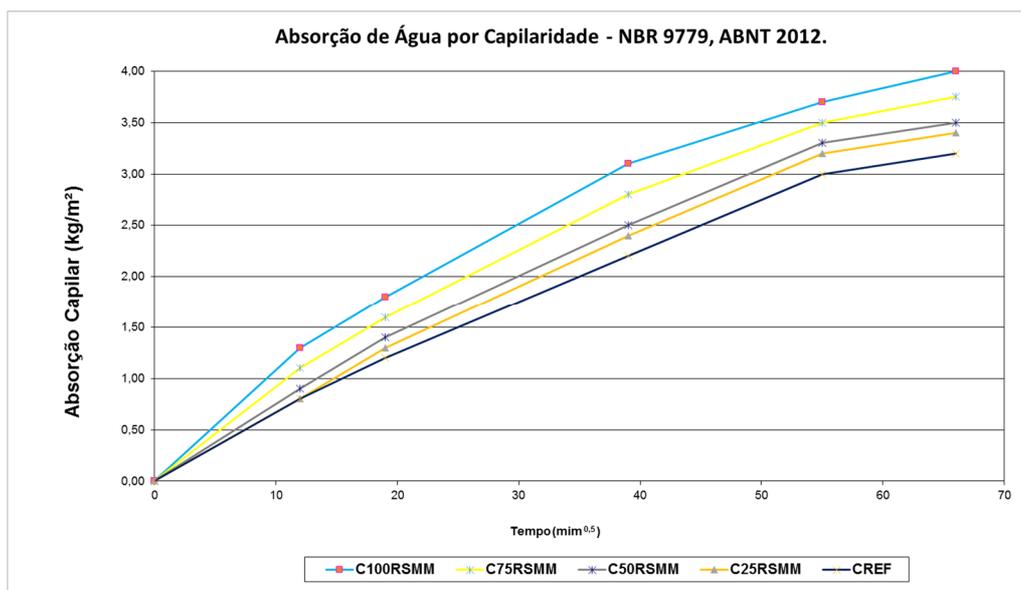
Nome da amostra	Resistência à compressão aos 90 dias de cura (MPa)				
	Média	Mínimo	Máximo	Desvio padrão	Coefficiente de variação
C25RSMM	30,25	30,1	43,6	0,10	0,35%
C50RSMM	34,15	33,6	47,4	0,44	1,29%
C75RSMM	48,25	47,9	50,6	31,6	0,70%
C100RSMM	37,80	37,2	48,9	40,7	1,08%
CREF	37,80	37,2	47,1	40,7	1,08%

Fonte: O Autor (2022)

5.3.2 Absorção de água por capilaridade

O Gráfico da Figura 26 apresenta os resultados auferidos no ensaio de absorção de água por capilaridade. Neste sentido, verificou-se que a substituição parcial da pozolana por resíduo de silício metálico moído no cimento Portland composto surtiu efeito, aparentemente, pouco significativo, conforme observa-se no Gráfico da Figura 28. O maior nível de variação na absorção de água ocorreu nas argamassas C100RSMM e a C75RSMM, enquanto a composição CREF foi a que menos absorveu água.

Figura 26 – Resultados do ensaio de absorção de água por capilaridade das argamassas



Fonte: O Autor (2022)

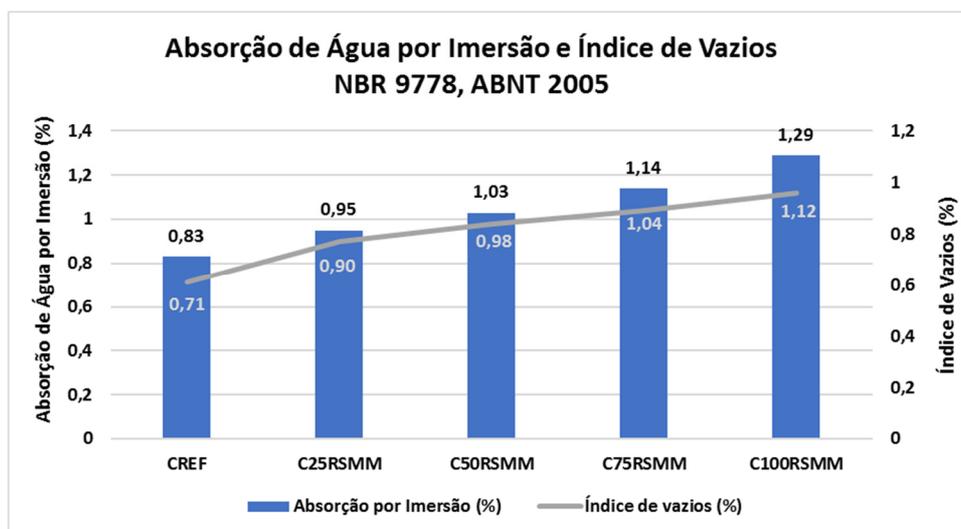
Resultados semelhantes foram obtidos por Cunha (2017). Em seu estudo, as composições que continham resíduo de silício metálico nos percentuais 35% obtiveram maior valor de absorção de água por capilaridade. Todavia, as composições de 50% e 70% apresentaram resultado inverso.

Para Seidenstucker (2018), alguns fatores podem influenciar na absorção de água por capilaridade, entre eles a distribuição e tamanho dos poros. Para Silva Jr (2018), um menor grau de absorção ocorre quando há um melhor empacotamento das partículas dos materiais constituintes do concreto. Por outro lado, a baixa trabalhabilidade da mistura diminui a compactação e aumenta a porosidade do concreto. O aumento da porosidade, por sua vez, diminui a densidade e eleva a taxa de absorção de água (SEIDENSTUCKER, 2018).

5.3.3 Absorção de água por imersão e índice de vazios

O Gráfico da Figura 27 apresenta os resultados obtidos no ensaio de absorção de água e índice de vazios. Observa-se que há uma relação diretamente proporcional entre a quantidade de resíduo de silício metálico moído incorporado na mistura e o aumento do teor de absorção de água e índice de vazios na mistura. Desta forma, observou-se um aumento de cerca de 55% na absorção de água na amostra C100RSMM em relação a argamassa de referência e 58% no índice de vazios.

Figura 27 - Resultados de absorção de água e índice de vazios das argamassas



Fonte: O Autor (2022)

O CEB-192 relaciona a absorção de água do concreto com a sua qualidade da seguinte forma: menor que 3%, baixa absorção e boa qualidade; de 3% a 5%, absorção e qualidade média e; maior que 5%, alta absorção e baixa qualidade. Neste sentido, todas as amostras analisadas apresentaram excelente resultado neste quesito, apresentando alta qualidade. Isso demonstra que o resíduo de silício metálico moído não impacta negativamente no desempenho das argamassas, podendo ser uma opção pozolânica eficiente e de baixo custo quando comparado às adições comerciais.

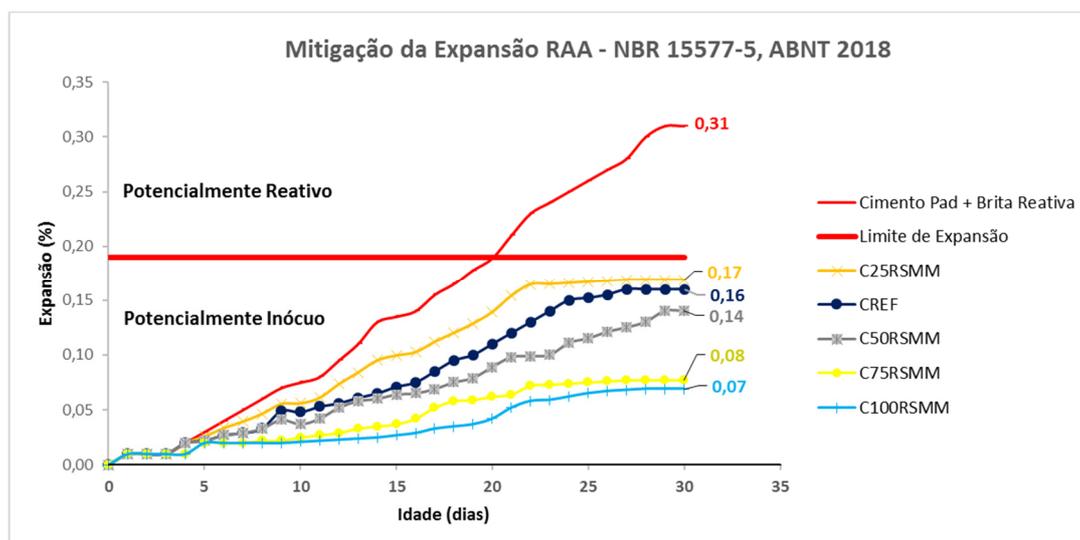
5.3.4 Mitigação da expansão

O Gráfico da Figura 28 apresenta os resultados referentes a reação álcali-agregado, pelos quais é possível observar as expansões dos corpos de prova, ao longo do tempo. Constata-se que, conforme os parâmetros estipulados pela NBR 15577-4 (ABNT, 2018), o resíduo de silício metálico moído pode ser classificado como inócuo para uso em concreto, pois as argamassas compostas com esse produto apresentaram expansões inferiores a 0,19%. Desta forma, a sua utilização como adição pozolânica para cimentos compostos se mostra viável tecnicamente.

Segundo explicam Hong e Glasser (2002), o emprego de adições pozolânicas ao cimento reduz a reação álcali-agregado das argamassas devido à diminuição na relação Ca/Si das pastas, bem como a formação de uma maior quantidade de C-S-H, que ajuda a adsorver os álcalis da solução dos poros. Tal fenômeno foi constatado nas composições

analisadas nesta pesquisa, uma vez que se verificou que todas as amostras com incorporação de resíduo de silício metálico moído apresentaram uma menor mitigação por expansão em relação a argamassa de referência, a exceção da amostra C25RSMM.

Figura 28 – Resultados do ensaio de mitigação por expansão das argamassas



Fonte: O Autor (2022)

5.3.5 Calor de hidratação

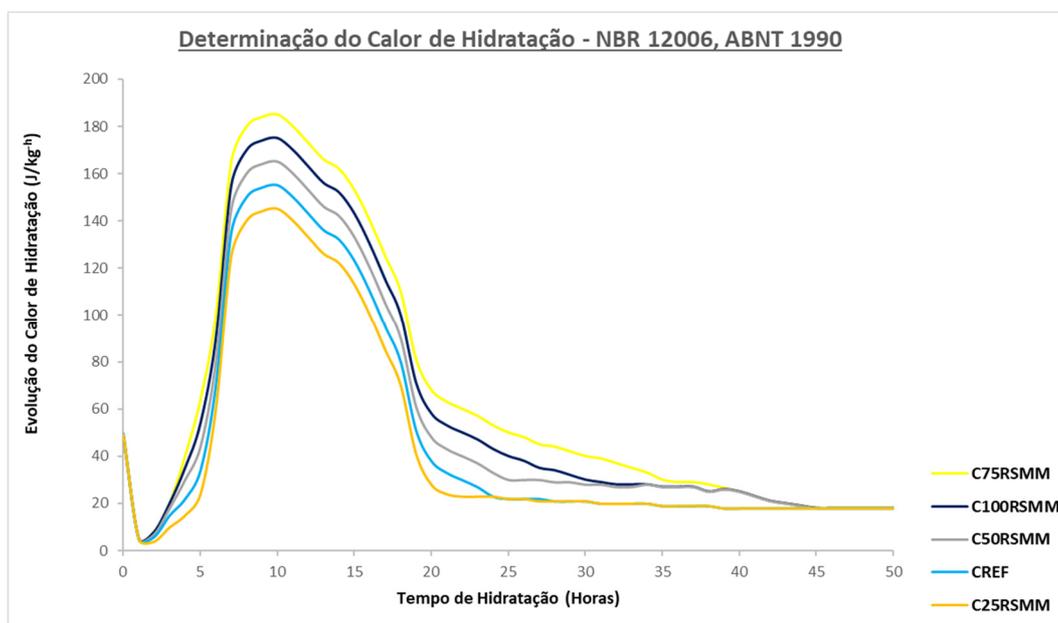
O Gráfico da Figura 29 apresenta os resultados obtidos no ensaio de determinação do calor de hidratação dos cimentos. Observa-se que todas as amostras analisadas apresentaram resultados abaixo de 270 J.g^{-1} nas primeiras 41 horas de ensaio, demonstrando que estes materiais podem ser considerados como cimentos com baixo calor de hidratação, conforme as especificações contidas na NBR 16697 (ABNT, 2018).

Para as 5 (cinco) composições analisadas não foi constatada diferença significativa entres os valores obtidos para o calor de hidratação. A amostra C25RSMM apresentou resultado idêntico ao da argamassa de referência, no intervalo de tempo de 41h, obtendo um calor de hidratação um pouco abaixo das demais amostras. O maior valor auferido para este quesito foi referente a argamassa C75RSMM.

Por conseguinte, os resultados verificados demonstram que a utilização do resíduo de silício metálico moído não prejudica o desempenho dos cimentos frente ao quesito calor de hidratação, já que todos os blends de cimento apresentaram valores que estão de acordo com os limites normativos exigíveis atualmente. Cimentos com baixo calor de hidratação, como é o caso dos materiais produzidos neste trabalho, favorecem o aumento

da vida útil dos concretos e argamassas, uma vez que dificultam a formação de trincas e fissuras, interpolação de água, lixiviação, corrosão da armadura e outras possíveis patologias, evitando assim a perda de resistência dos compósitos.

Figura 29 – Resultados do calor de hidratação das argamassas



Fonte: O Autor (2022)

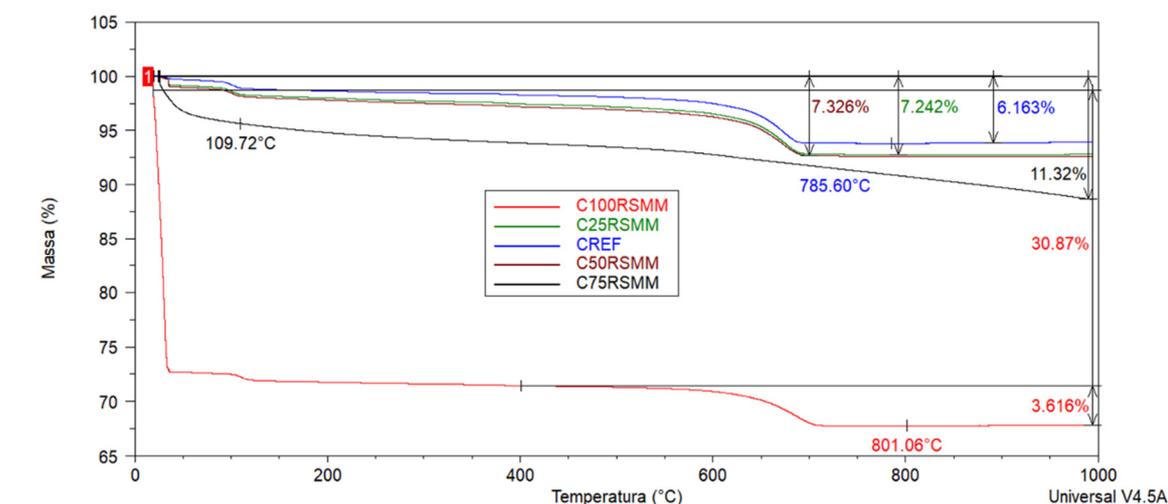
5.3.6 Análise termogravimétrica

O Gráfico da Figura 30 apresenta os resultados auferidos na análise termogravimétrica realizada nas argamassas produzidas neste trabalho. A área de cada pico das curvas DTG representa a variação de massa referente à quantidade de material volatilizado em cada tipo de decomposição. A exemplo de análises termogravimétricas de outros cimentos Portland, observa-se que todas as amostras apresentaram uma perda de massa contínua com maior ou menor taxa de perda, em toda a faixa de temperatura analisada.

A amostra C100RSMM apresentou entre 26,1 °C e 125,6 °C, uma perda de massa mais significativa, relativa à maior perda de água de desidratação de sulfato de cálcio diidratado que se encontra com teor bem superior ao das amostras CREF, C25RSMM, CR50RSMM e C75RSMM. Entre 492 °C e 710 °C, por sua vez, as amostras CREF, C25RSMM, CR50RSMM obtiveram uma maior perda de massa em comparação com as amostras C100RSMM e C75RSMM, correspondente à desidroxilação de maior teor de hidróxido de cálcio. Já entre, aproximadamente, 492 °C e 710 °C, a amostra C25RSMM

incorre em maior perda de massa, decorrente da perda de CO₂ por decomposição do carbonato de cálcio contido no calcário. Cabe ressaltar que a amostra C25RSMM, corresponde a um cimento composto que contém pozolana convencional em menor teor entre as amostras.

Figura 30 – Análise termogravimétrica das argamassas



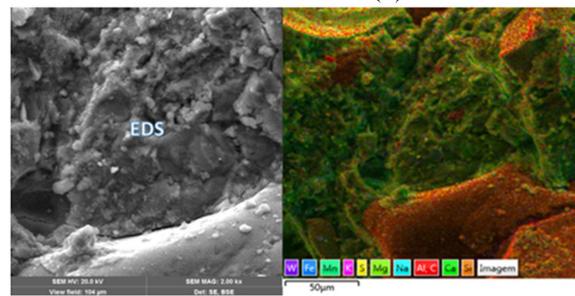
Fonte: O Autor (2022)

5.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

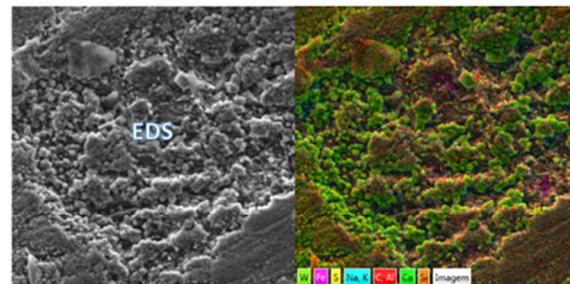
As imagens obtidas por meio do MEV indicam que todas as amostras analisadas apresentam essencialmente microcaracterísticas semelhantes, conforme demonstrado na Figura 31, sendo constituídas por uma estrutura floculada, associada a placas, similares à do cimento Portland comercial, bem como uma fase homogênea. Todavia, identificou-se que a pasta C100RSMM possui maior porosidade e menor homogeneidade em relação a CREF.

Os resultados das análises realizadas por EDS, apresentados na Figura 32, mostram a presença dos elementos químicos constituintes, bem como a quantidade de picos das amostras CREF, C25RSMM, C50RSMM, C75RSMM e C100RSM, respectivamente.

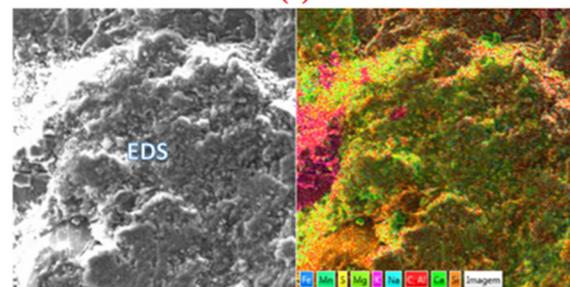
Figura 31 – MEV da amostra de referência (a); MEV da amostra C25RSMM (b); MEV da amostra C50RSMM (c); MEV da amostra C75RSMM (d) e MEV da amostra C100RSMM (e).



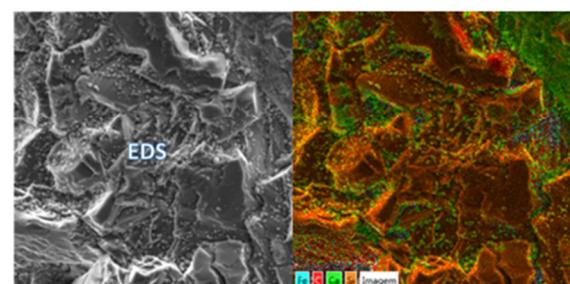
(a)



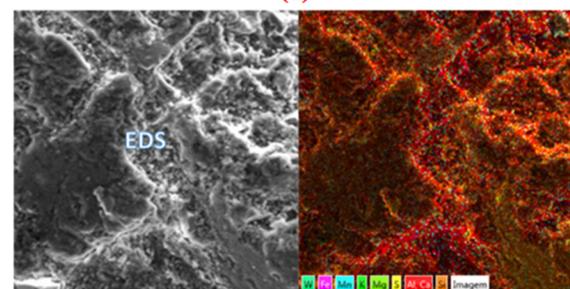
(b)



(c)



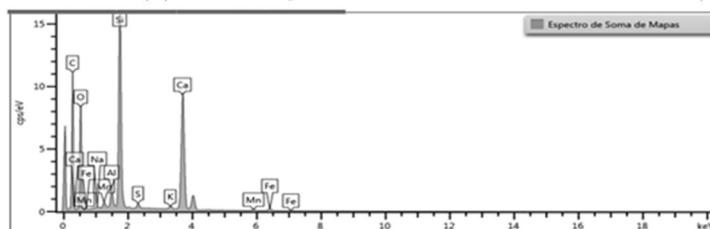
(d)



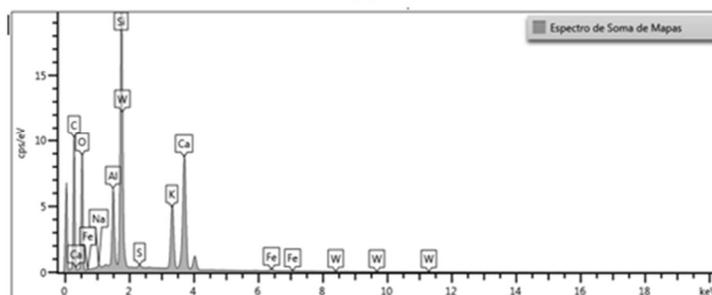
(e)

Fonte: O Autor (2022)

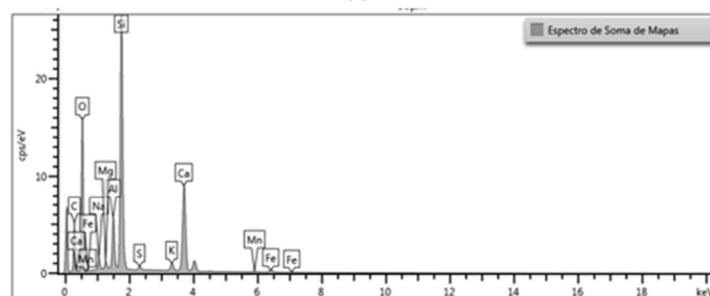
Figura 32 – Difratoograma da amostra de referência (a); Difratoograma da amostra C25RSMM (b); Difratoograma da amostra C50RSMM (c); Difratoograma da amostra C75RSMM (d) e Difratoograma da amostra C100RSMM (e).



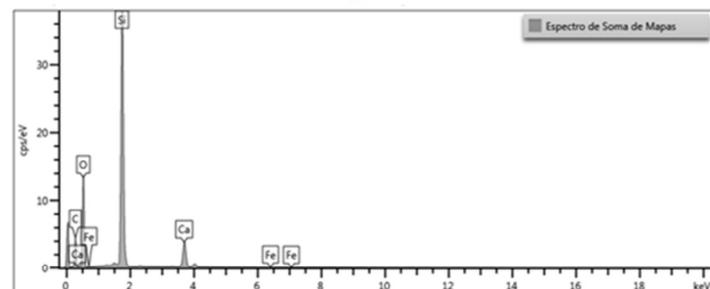
(a)



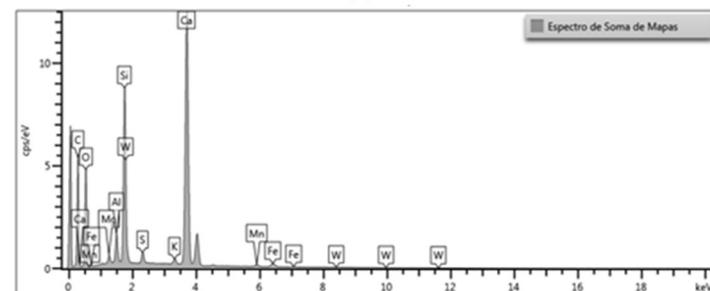
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: O Autor (2022)

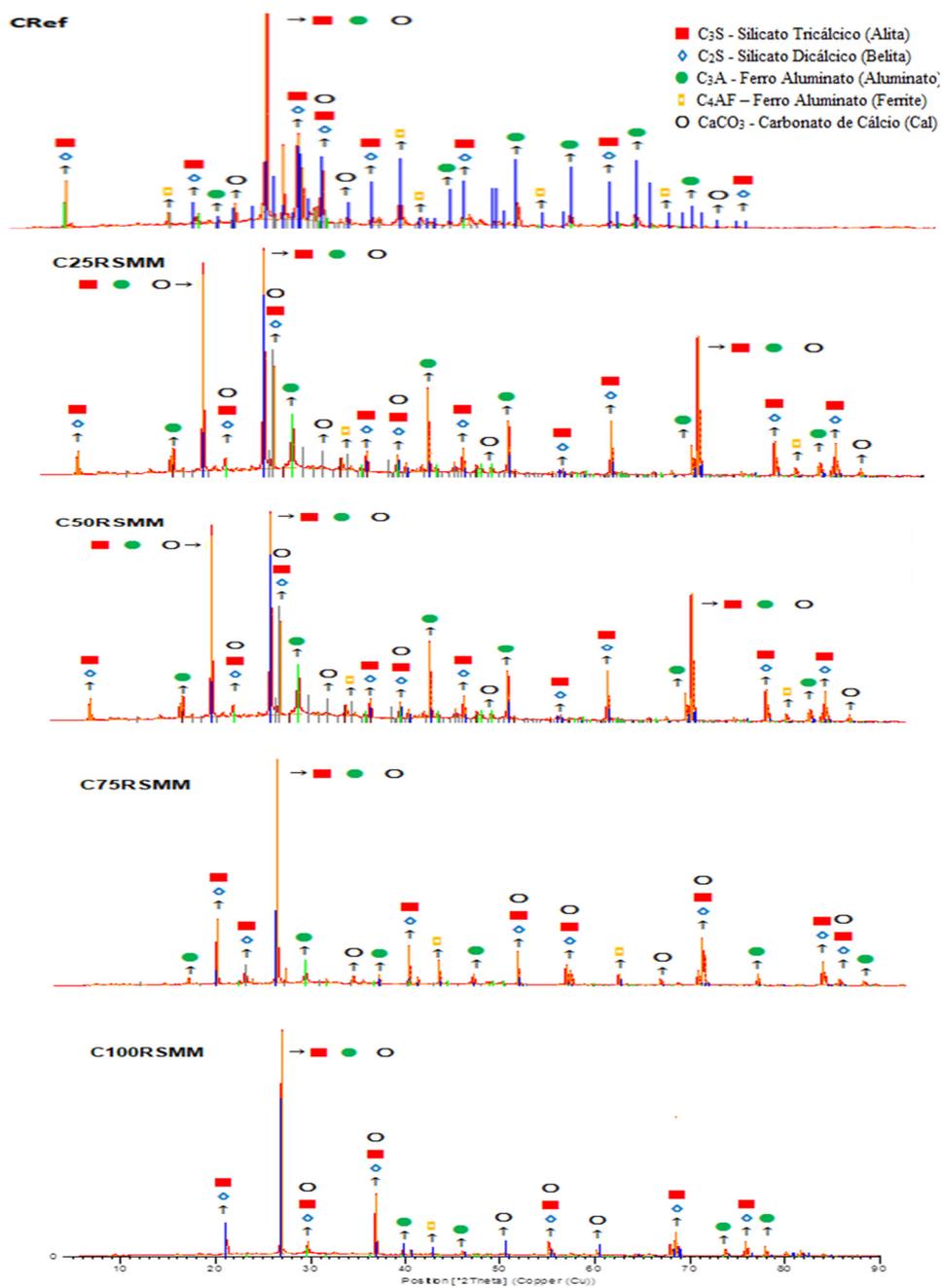
Na avaliação qualitativa de micrografia das amostras identificou-se uma concentração de Sílica e Cálcio, típico de formação de C-S-H da matriz cimentícia, o qual, é o principal responsável pelas propriedades mecânicas da pasta. Resultados semelhantes foram obtidos por Garcia, Soares e Figueiredo (2014), que identificaram partículas de hidróxido de cálcio e de sílica ativa aglomerada, no estudo em que realizaram, utilizando um material semelhante ao da presente pesquisa.

5.3.8 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 33 apresenta os difratogramas das amostras CREF, C25RSMM, CR50RSMM, C75RSMM e C100RSMM, respectivamente. Na amostra de referência, os principais compostos encontrados foram: silicato tricálcico (alita) e silicato dicálcico (belita), enquanto nas amostras com resíduo de silício metálico moído, além da presença destes minerais, constatou-se o aumento da formação do carbonato de cálcio e a diminuição do ferro aluminato.

Por meio das imagens, foi possível avaliar a reatividade do material através da identificação das fases, amorfa ou cristalina, dos minerais que constituem o resíduo de silício metálico moído. Verificou-se que a medida que aumentou-se a quantidade de resíduo de silício metálico moído, ocorreu a diminuição da formação de picos, indicando um material mais amorfo e por consequência, com maior potencial pozolânico, já que, segundo Callister (2014), um material cristalino é aquele em que os átomos estão situados em um arranjo que se repete, ao longo de grandes distâncias atômicas.

Figura 33 – Difratoograma das amostras



Fonte: O Autor (2022)

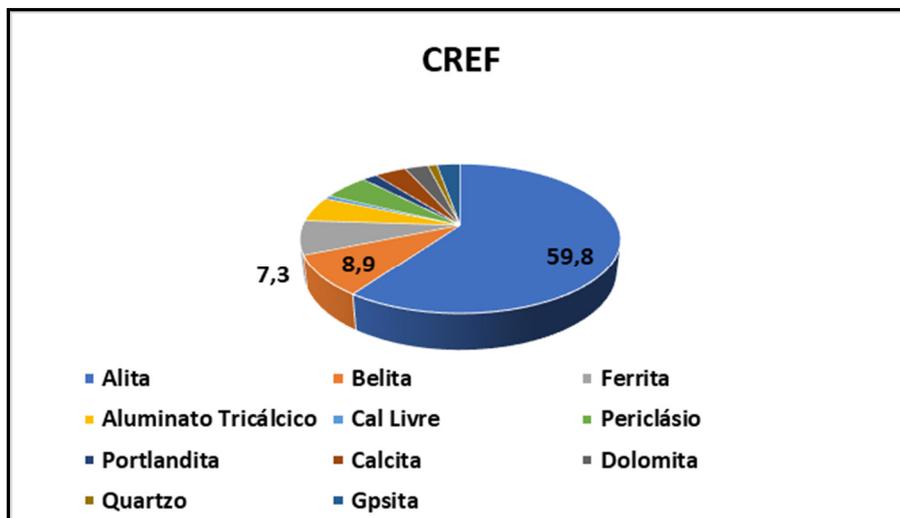
5.3.9 Refinamento pelo Método de Rietveld

Para aplicação do refinamento pelo método de Rietveld e obtenção de resultados quantitativos dos compostos das diferentes amostras foi necessária a previa compilação de dados relacionados às estruturas constituintes presentes nas amostras além da seleção de um programa computacional adequado.

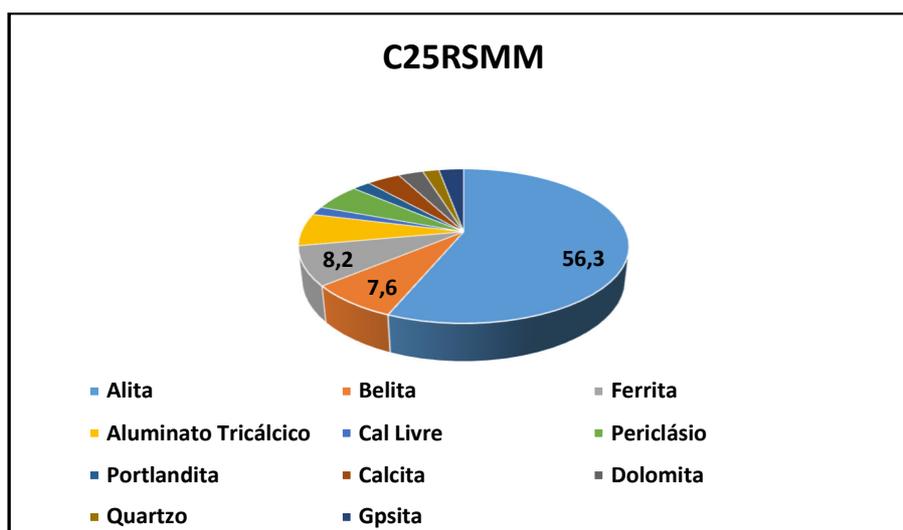
Através da Inorganic Crystal Structure Database – ICSD e de tabelas internacionais para cristalografia foram selecionados dados estruturais dos compostos presentes em cimentos.

Os resultados das análises quantitativas, são apresentados na Figuras 34, mostrando os percentuais de cada elemento constituinte das amostras CREF, C25RSMM, CR50RSMM, C75RSMM e C100RSMM, respectivamente.

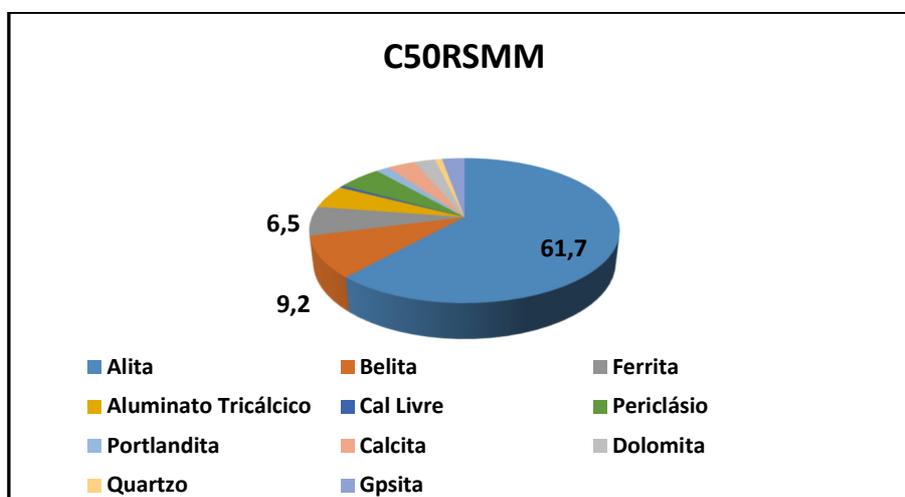
As Figuras 34 – Quantitativos em percentual: Análises estruturais das fases cristalográficas das amostras CREF(a), C25RSMM (b), CR50RSMM (c), C75RSMM (d) e C100RSMM (e).



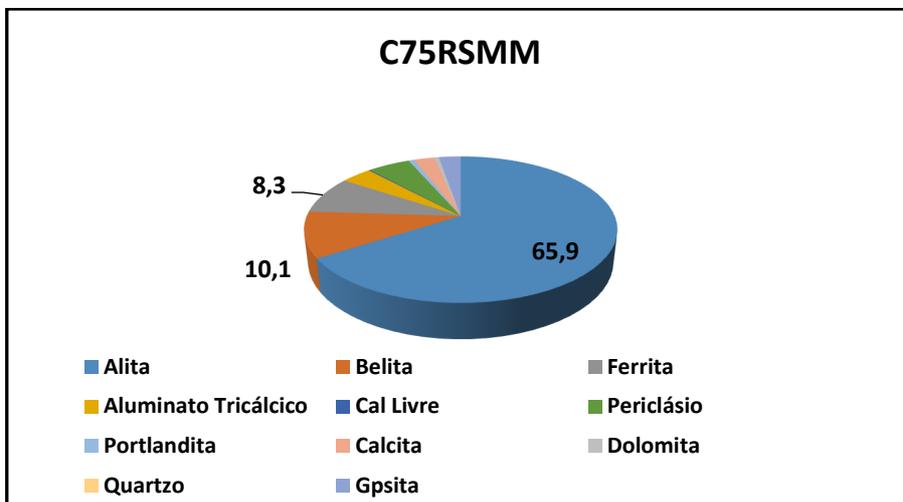
(a)



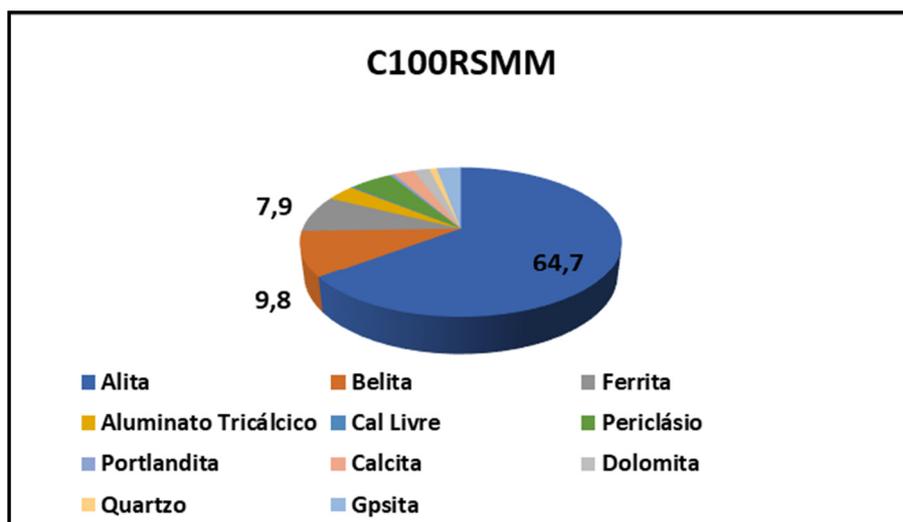
(b)



(c)



(d)



(e)

Fonte: O Autor (2022)

5.4 CONCLUSÕES

O presente estudo atingiu o objetivo principal a que se propôs, uma vez que, conseguiu identificar, por meio dos ensaios realizados, a possibilidade do emprego do resíduo de silício metálico moído como adição pozolanica para o cimento do tipo CII-Z-32, em substituição as adições pozolanicas comerciais tradicionais.

No ensaio de resistência à compressão axial foi constatado que todos os blends de cimento analisados obtiveram uma resistência superior a 30MPa, aos 90 dias de cura, sendo que a amostra que demonstrou melhor desempenho nesta propriedade foi a C75RSMM.

Em relação a absorção de água por capilaridade, verificou-se que, apesar de a amostra de referência ter apresentado a menor taxa de absorção entre as amostras analisadas, a substituição parcial da pozolana comercial pelo resíduo em questão, não propiciou diferenças significativas nos resultados. O maior índice de absorção de água observado foi referente as amostras C100RSMM e a C75RSMM.

Ademais, foi verificada uma relação diretamente proporcional entre a quantidade de resíduo de silício metálico moído incorporado na mistura e o aumento do teor de absorção de água e índice de vazios. Constatou-se um aumento de cerca de 55% na absorção de água na amostra C100RSMM em relação a argamassa de referência e 58% no índice de vazios. Todavia, todas as amostras produzidas foram classificadas, segundo o CEB-192, como de baixa absorção e boa qualidade, por apresentarem valores inferiores a 3%.

No que se refere a mitigação por expansão, foi verificado que, conforme os parâmetros estipulados pela NBR 15577-4 (ABNT, 2008), o resíduo de silício metálico moído pode ser classificado como inócuo, pois as argamassas compostas com esse produto apresentaram expansões inferiores a 0,19%.

Por meio do ensaio de calor de hidratação, foi constatado que todas as amostras analisadas apresentaram resultados abaixo de 270 J.g^{-1} nas primeiras 41 horas de ensaio, podendo ser considerados, portanto, como cimentos com baixo calor de hidratação, conforme as especificações contidas na NBR 16697 (ABNT, 2018).

Na análise termogravimétrica verificou-se que de forma similar a outros tipos de cimentos Portland, foi observado que todas as amostras apresentaram uma perda de massa contínua com maior ou menor taxa de perda, em toda a faixa de temperatura analisada.

A DRX-Rietveld mostrou-se relevante e eficiente nas análises dos protótipos de cimentos, sendo considerados satisfatórios, nas amostras, verificou-se que os principais minerais foram detectadas por DRXRietveld visto o grau de cristalinidade dessas fases, conforme observado através da microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia os elementos são identificados.

Face ao exposto, pode-se concluir que a utilização do resíduo de silício metálico como adição pozolânica mostra-se viável tecnicamente, já que proporciona uma melhoria no desempenho mecânico do compósito cimentício, além atender a todas as exigências estabelecidas pela NBR 16697 (ABNT, 2018). O uso deste subproduto pode gerar enormes benefícios para a fonte geradora, uma vez que possibilitará a realização da logística reversa deste resíduo, contribuindo ainda, para a redução dos danos ambientais causados pela produção do cimento composto comercial.

5.5 REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). Vendas de cimento. Disponível em: <<http://www.abcp.org.br>>. Acesso em 27 de out. de 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 7215:** Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 9779:** Argamassa e concreto endurecidos — Determinação da absorção de água por capilaridade. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 9778:** Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 1206:** Cimento – Determinação do calor de hidratação pelo método da garrafa de Langavant. Rio de Janeiro, 1990.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 15577-4:** Agregados - Reatividade álcali-agregado. Parte 4: Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 15577-4:** Agregados - Reatividade álcali-agregado. Parte 5: Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT, NBR 16697:** Cimento Portland — Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

CACHEPA, M. M. **Mitigação da reação álcali-agregado em concreto com o emprego de resíduo de cerâmica vermelha e metacaulim.** Dissertação de Mestrado – Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS, São Leopoldo, 2017.

CALLISTER, W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada.** / William D. Callister, Jr. ; Tradução: Sérgio Murilo Stamile Soares. 4. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

CEMBUREAU. *The european cement association. the role of cement in the 2050 low carbon economy, 2019.*

CORDEIRO, G. C.; *et al.* **Experimental characterization of binary and ternary blended-cement concretes containing ultrafine residual rice husk and sugar cane bagasse ashes.** In: *Construction and Building Materials*, v. 29, p. 641-646, 2012.

CUNHA, R. R. DA. **Emprego de resíduo de resíduo de silício metálico na produção de cimento Portland composto.** Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Pará. Belém/PA, 2017.

FIGUR, J. B.; SCHÜNEMANN, M. H. Z.; SALFT, L. R.; AVI, P. C.; KRUG, L. F. **Análise da curva do calor de hidratação do cimento Portland no decorrer do tempo.** In: XXV Seminário de Iniciação Científica, 2017.

GARCIA, D.C.S. *et al.* **Análise da microestrutura de pastas de cimento Portland com sílica ativa utilizando microscopia ótica e eletrônica.** 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá - MT, Brasil, 2014.

Hong, S. Y.; GLASSER, F. P. *Alkali sorption by C-S-H gels part II. Role of alumina.* **Cement and Concrete Research**, v.32, p. 1101-1111, 2002.

MOTA, J. R. **Atividade pozolânica das cinzas de bagaço de cana de açúcar submetidas à diferentes tratamentos.** Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto Federal Goiano, Rio Verde/GO, 2020.

Scrivener, K. L. *Indian Concrete Journal. Options for the Future of Cement*, 3(July), (2014), 959–960.

SANTOS, M. A.; NOGUEIRA, M. H. P.; SILVA, L. S.; GOMES, L. G. **Análise da viabilidade técnica da substituição parcial de cimento Portland por resíduos da indústria do silício para produção de argamassa.** RCT – Revista de Ciência e Tecnologia, v. 5, nº9, ISSN 2447-7028, 2019.

SANTOS, M. A DOS.; OLIVEIRA, A. P. DE.; OLIVEIRA, A. M. DE. **Um estudo da perspectiva do uso de resíduo industrial de silício como adição mineral em matrizes cimentícias: origem, processamento e propriedades.** In: REUCP, Petrópolis, v. 15, nº 1, ISSN 2318-0692, 2021, p. 103-119.

SEIDENSTUCKER, M. **Análise da contribuição da adição da sílica ativa na resistência à compressão de concretos.** Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Paranaense. Toledo/PR, 2018.

SILVA JR. O. F. DA. *et al.*, **Atividade pozolânica da sílica ativa e da metacaulinita por métodos direto e indireto.** In: Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia CONTECC'2018. Maceió/AL de 21 a 24 de agosto de 2018.

6 CONCLUSÕES GERAIS

O presente trabalho alcançou o objetivo geral a que se propôs, uma vez que conseguiu realizar uma análise sobre o comportamento de um cimento Portland modificado do tipo CPIIZ-32, produzido com substituição parcial do clínquer, por um resíduo oriundo do pré-separador do processo de fabricação do ferro silício - silício metálico - de uma indústria localizada em Breu Branco/PA.

Constatou-se que o resíduo de silício metálico, após passar por um processo de pré-beneficiamento (moagem por um período de 60 minutos) obtém propriedades condizentes com os requisitos estipulados pela NBR 12653 (ABNT, 2014) para ser considerado como uma adição pozolânica.

Em relação a caracterização física, foi observado que o resíduo possui área específica e índice de finura dentro dos parâmetros estipulados pela NBR 16697 (ABNT, 2018), que estabelece apenas a peneira 200 *mesh* para controle. No que diz respeito a composição química, o resíduo, tanto na sua forma *in natura*, quanto na sua forma processada, apresenta como principal componente a sílica (SiO_2).

Os ensaios realizados nos blends de cimento produzidos com resíduo de silício metálico moído demonstraram que a resistência à compressão de todas as amostras, a exceção da amostra C25RSMM, alcançou os limites estipulados pela NBR 16697 (ABNT, 2018) para rompimento dos corpos de prova, aos 28 dias de cura. Neste sentido, pode-se afirmar que a incorporação do resíduo de silício metálico contribuiu para que haja uma melhora no desempenho mecânico do cimento, visto que as amostras produzidas com um percentual de até 22,5% de substituição da pozolana comercial por resíduo de silício metálico apresentaram resultados superiores aos do cimento de referência.

A utilização deste resíduo, como adição pozolânica, pode gerar enormes benefícios ambientais, reduzindo os impactos decorrentes das etapas de produção do clínquer, bem como, sendo uma alternativa viável para a logística reversa deste subproduto, uma vez que as empresas geradoras ainda não possuem nenhuma forma de reaproveitamento para este tipo de material.

7 REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). Uma breve história do cimento Portland. Disponível em: <<http://www.abcp.org.br>>. Acesso em 15 de jun. de 2022.
- BATTAGIN, A.F.; ESPER, M. W. **Contribuição ao conhecimento das propriedades do cimento Portland de alto-forno**. 2º Edição. São Paulo: Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), p.17-21, 2015.
- CASTRO, A. **Influência das adições minerais na durabilidade do concreto sujeito à carbonatação**. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Goiás, Goiânia/GO, 2003.
- CHRISTOPHER, F., BOLATITO, A., AHMED S. *Structure and properties of mortar and concrete with rice husk ash as partial replacement of ordinary Portland cement – A review*. *International Journal of Sustainable Built Environment*, 2017
- CORDEIRO, G. C.; Filho, R. D. T.; TAVARES, L. M. T.; FAIRBAIRN E. M. R.; *Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete*. *Cement and Concrete Research* 39 (2009) 110–115. 2009.
- COSTA, M.; OLIVEIRA, A. M.; ARAÚJO, J. **Avaliação de Propriedades Mecânicas de Concretos produzidos com resíduos da produção de silício metálico**. Anais do 52º Congresso Brasileiro do Concreto. Fortaleza – CE, 2010.
- COSTA, A. B. da. **Potencial Pozolânico da Cinza Volante como Material de Substituição Parcial de Cimento**. Dissertação de Mestrado - Universidade de Lajeado, Rio Grande do Sul, 2015.
- DAL MOLIN, D. C. C. **Adições minerais para concreto estrutural**. In: Concreto: ensino, pesquisa e realizações. 1 ed., São Paulo: IBRACON, 2005. pp. 345-379.
- FERREIRA, R. B. **Influência das adições minerais nas características do concreto de cobrimento e seu efeito na corrosão de armadura induzida por cloretos**. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Goiás, Goiânia/GO, 2003.
- GOMIDES, M. J.; MOLIN, D. C. C. D.; RÊGO, J. H. S. *Effect of the incorporation of aggregates with high sulfide content on the mechanical and microstructural properties of concrete with slag cement*. *Revista Materia-Rio de Janeiro*, v. 22, p. 1, 2017.
- MEHTA. P. K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: IBRACON, 2a ed., 2014.
- OLIVEIRA, A.M. **Avaliação do desempenho de concretos com adições minerais quanto à corrosão nas armaduras induzida por cloretos**. 2007. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Goiás, Goiânia/GO, 2007.



Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2023 000255 2

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 3

Nome ou Razão Social: RODRIGO RODRIGUES DA CUNHA

Tipo de Pessoa: Pessoa Física

CPF/CNPJ: 814

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Professor do ensino superior

Endereço: Travessa Soares

Cidade: Belém

Estado: PA

CEP: 66050-520

País: Brasil

Telefone: 91-9:

Fax:

Email: rodrigo.rodrigues@ifpa.edu.br

Depositante 2 de 3

Nome ou Razão Social: ANDRIELLI MORAES DE OLIVEIRA

Tipo de Pessoa: Pessoa Física

CPF/CNPJ: 862

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Professor do ensino superior

Endereço: Residencial River Side Rua
Ludovico

Cidade: Goiânia

Estado: GO

CEP: 74830-435

País: BRASIL

Telefone:

Fax:

Email: andriellimorais@ufg.br

Depositante 3 de 3

Nome ou Razão Social: ALCEBIADES NEGRÃO MACEDO

Tipo de Pessoa: Pessoa Física

CPF/CNPJ: 443

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Física: Professor do ensino superior

Endereço: Rua Timbiras,

Cidade: Belém

Estado: PA

CEP: 66033-331

País: BRASIL

Telefone:

Fax:

Email: anmacedo@fadesp.org.br

Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): Produção de cimento Portland composto com emprego de Resíduo de Silício Metálico

Resumo: O presente pedido refere-se à caracterização do produto nomeado de CIMENTO SÍLICO ATIVADO, o qual constitui sílica e alumina e a seu processo de produção e extração a partir do uso de resíduos oriundo do pré-separador do processo de fabricação do ferro silício metálico finamente moído. O resíduo do pré-separador finamente moído obtida tem a finalidade de ser aplicada como adição em modificador estrutural e mecânico de material de base cimentícia. Assim, pode ser utilizado misturas de fabricações de cimentos em substituição parcial a pozolana tradicional e a outras adições minerais já utilizadas com vistas às mudanças de microestrutura e comportamento mecânico, aumentando a durabilidade e o desempenho. Além disso, pode ser utilizados adição mineral em concretos e argamassas para materiais da indústria da construção civil. Ao mesmo tempo, o produto novo proposto, nomeado de cimento sílico ativado, usa resíduos não utilizáveis até o momento e, como reduz o consumo de cimento em matrizes cimentícias, pode minimizar a emissão de CO₂. A presente invenção situa-se no campo de engenharia e química.

Dados do Inventor (72)

Inventor 1 de 3

O Inventor requer a não divulgação de sua nomeação de acordo com o artigo 6º § 4º da LPI

Inventor 2 de 3

O Inventor requer a não divulgação de sua nomeação de acordo com o artigo 6º § 4º da LPI

Inventor 3 de 3

O Inventor requer a não divulgação de sua nomeação de acordo com o artigo 6º § 4º da LPI

Documentos anexados

Tipo Anexo	Nome
Resumo	RESUMO 05 01 2023.pdf
Reivindicação	REINVIDICAÇÃO 05 01 2023.pdf
Relatório Descritivo	RELATORIO COMPLETO 05 01 2023.pdf
FIGURAS	FIGURAS 05 01 2023.pdf
Declaração de não divulgação dos dados do inventor/autor	DECLARACAO 05 01 2023.pdf

Acesso ao Patrimônio Genético

- Declaração Negativa de Acesso - Declaro que o objeto do presente pedido de patente de invenção não foi obtido em decorrência de acesso à amostra de componente do Patrimônio Genético Brasileiro, o acesso foi realizado antes de 30 de junho de 2000, ou não se aplica.

Declaração de veracidade

- Declaro, sob as penas da lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras.