

UFPA

PPGEC

Universidade Federal do Pará



Mike da Silva Pereira

Desenvolvimento de Proporções Ternárias com Resíduos Industriais da Amazônia para Produção de Cimento

TESE DE DOUTORADO

Instituto de Tecnologia
Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil

Tese Orientada pelo Professor Dr. Marcelo de Souza Picanço

Belém – Pará – Brasil

2024

Universidade Federal do Pará
Instituto de Tecnologia
Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil



Mike da Silva Pereira

**Desenvolvimento Proporções Ternárias com Resíduos Industriais da
Amazônia para Produção de Cimento**

Tese de Doutorado

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil
da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos para
obtenção do Título de Doutor.

Orientador: Marcelo Souza Picanço

Belém
Abril de 2024

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Mike da Silva Pereira.

TÍTULO: Desenvolvimento Proporções Ternárias com Resíduos Industriais da Amazônia para produção de Cimento.

GRAU: Doutor ANO: 2024

É concedida à Universidade Federal do Pará permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar ou vender tais cópias, somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa tese de doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Mike da Silva Pereira

Rod. Augusto Montenegro, 4400 - Parque Verde, Parques Jardins, Jardim Provence, Torre Avignon Apto 704.

66635-110 Belém – PA – Brasil.

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)

D111d da Silva Pereira, Mike.
Desenvolvimento de Proporções Ternárias com Resíduos Industriais da Amazônia para Produção de Cimento / Mike da Silva Pereira. — 2019.
94 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço

1. Cimentos Ternários. 2. Resíduos Industriais. 3. Escória de Alto-Forno. 4. Aproveitamento de Resíduos. I. Título.

CDD 624



Mike da Silva Pereira

Desenvolvimento Proporções Ternárias com Resíduos Industriais da Amazônia para Produção de Cimento

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil
da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos para
obtenção do Título de Doutor.

Prof.º Dr.º Marcelo de Souza Picanço

Orientador

Pós-Graduação em Engenharia Civil - PPGEC/UFPA

Prof.º Dr.º Alcebíades Negrão Macêdo

Pós-Graduação em Engenharia Civil - PPGEC/UFPA

Examinador Interno

Prof.º Dr.º Rodrigo Rodrigues da Cunha

Examinador Externo

Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais – IFPA

Prof.º Dr.º Aedjota Matos de Jesus

Examinador Externo

Faculdade de Engenharia Civil – UNIR

Prof.º Dr.º Mateus Antônio Nogueira Oliveira

Examinador Externo

Faculdade de Engenharia Civil – UFMG

Belém, 04 de abril de 2024.

DESENVOLVIMENTO PROPORÇÕES TERNÁRIAS COM RESÍDUOS INDUSTRIAIS DA AMAZÔNIA PARA PRODUÇÃO DE CIMENTO

AUTOR:

MIKE DA SILVA PEREIRA

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: 04 / 04 / 2024.

BANCA EXAMINADORA:

Documento assinado digitalmente
gov.br MARCELO DE SOUZA PICANÇO
Data: 02/05/2024 11:37:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcelo de Souza Picanço
Orientador (UFPA)

Documento assinado digitalmente
gov.br MATEUS ANTONIO NOGUEIRA OLIVEIRA
Data: 02/05/2024 11:13:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Mateus Antônio Nogueira Oliveira
Membro Externo (UFMG)

Documento assinado digitalmente
gov.br AEDJOTA MATOS DE JESUS
Data: 30/04/2024 11:10:03-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Aedjota Matos de Jesus
Membro Externo (UNIR)

Documento assinado digitalmente
gov.br RODRIGO RODRIGUES DA CUNHA
Data: 29/04/2024 18:36:09-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Rodrigo Rodrigues da Cunha
Membro Externo (IFPA)

Documento assinado digitalmente
gov.br ALCEBIADES NEGRAO MACEDO
Data: 30/04/2024 16:48:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Alcebiades Negrão Macêdo Profa.
Membro Interno (UFPA)

Visto:

Prof. Dr. Dênio Ramam Carvalho de Oliveira
Coordenador do PPGEC / ITEC / UFPA

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a Deus, O Grande Arquiteto deste longínquo Universo, pois sem Ele nada seríamos, Obrigado Meu Deus!

À Universidade Federal do Pará, Pro Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação - PROPESP, ao Programa de Pós –Graduação em Engenharia Civil – PPGEC e todos os professores do PPGEC pelos ensinamentos Prestados.

Ao Meu Professor, Orientador, Grande Amigo e irmão.º Drº Marcelo de Souza Picanço, por tudo nesta longa caminhada. Todo meu reconhecimento e gratidão.

Ao Professor Márcio dos Santos Barata por abrir as portas do Laboratório de Tecnologia das Construções – LABTEC e do Instituto SENAI de Inovação - ISI e muito mais que isso, sou grato por toda ajuda e conselho nestes mais de 20 anos de amizade.

A todos os Amigos e funcionários do DIESF da PREFEITURA DA UFPA.

A minha Família Querida e Amada, irmãos, Alan, Marcos Job, Suanne e Michel, aos meus sobrinhos

Em especial a minha Grande Mãe Celina, Mulher Guerreira que renunciou a tudo em prol da educação dos filhos. (Naquele dia, aquele abraço acalorado de mãe e filho, no meio da rua de uma periferia, após o listão do vestibular da, até então, inalcançável UFPA. Parecia ser o ápice né? Mas chegamos até aqui.) Parabéns Mãe! Toda minha Admiração e Amor.

A meu núcleo familiar diário, meu Porto, onde descanso meu coração e mente, minha amada esposa Ingrid, minha sogra Marcela e aos anjos de minha vida, Meu Herói Nicolas e Minha princesa Nicole. Que este passo sirva de exemplo, inspiração e farol à caminhada que vocês ainda têm por enfrentar, estarei sempre ao lado de vocês.

A todos que passaram por minha vida, colocando ou retirando Pedras... NÓS CONSEGUIMOS

RESUMO

Pereira, Mike da Silva. **Desenvolvimento Proporções Ternárias com Resíduos Industriais da Amazônia para Produção de Cimento**. 2024. 96 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Pará.

A presente pesquisa aborda o uso dos chamados materiais cimentícios suplementares tem sido amplamente difundido na indústria cimenteira, com o intuito de reduzir os danos ambientais causados pela produção do cimento Portland. Os principais materiais utilizados para este fim são os resíduos de indústrias localizadas na Amazônia, entre eles a Cinza Volante (CV) e a Escória de Alto Forno (EAF). Neste sentido, objetivou avaliar o emprego dos resíduos de CV e EAF, de forma conjunta, em substituição ao clínquer. Para tanto, foram elaboradas quatro (4) formulações de cimento composto com misturas ternárias, cujas propriedades físico-químicas e mecânicas foram comparadas com as de um cimento Portland comercial CPV. As formulações de cimento foram submetidas a ensaios de calorimetria, realizado nas pastas nas primeiras horas após o preparo; TG/DTG, efetuado nas pastas que tiveram sua reação de hidratação paralisada aos sete dias de idade; DRX, que foi aplicado nas pastas com paralisação das reações também aos sete dias; tempo de pega, de acordo com a metodologia disposta na NBR 16607 (ABNT, 2018) e; resistência à compressão, conforme o procedimento descrito pela NBR 7215 (ABNT, 2019). Os resultados demonstraram que o teor ótimo de incorporação verificado, correspondeu à composição com 30% de EAF e 40% de CV. Este tipo de cimento é capaz de proporcionar a redução de 70% de clínquer por resíduos, o que além de reduzir significativamente as emissões de CO₂ provocadas pela produção do clínquer ainda contribuiria para dar uma destinação nobre aos subprodutos industriais, sem a necessidade de altos custos para a sua transformação em adições minerais, tendo em vista que o tratamento empregado para a produção contou apenas com o processo de moagem do material. Os Resultados se mostraram satisfatórios com a mistura obtendo valores de resistência a compressão de até 83% aos 28 dias e 86% aos 60 dias em relação ao cimento de referência sendo evidenciado a viabilidade no uso dos resíduos industriais estudados para composição de cimento de misturas ternárias.

Palavras-chave: Adições Minerais; Escória de Alto Forno; Cinza Volante; Cimento Portland Composto.

ABSTRAT

Pereira, Mike da Silva. **Development of Ternary Proportions with Industrial Waste from the Amazon for Cement Production.** 2024. 96 f. Thesis (Doctorate in Civil Engineering) – Graduate Program in Civil Engineering, Federal University of Pará.

The present research addresses the use of so-called supplementary cementitious materials, which has been widely disseminated in the cement industry, with the aim of reducing environmental damage caused by the production of Portland cement. The main materials used for this purpose are waste from industries located in the Amazon, including Fly Ash (CV) and Blast Furnace Slag (EAF). In this sense, the present work aimed to evaluate the use of CV and EAF residues, jointly, in replacement of clinker, for the formulation of a hybrid cement of ternary mixtures. To this end, four (4) composite cement formulations were prepared, whose physicochemical and mechanical properties were compared with those of a commercial Portland cement. The cement formulations were subjected to calorimetry tests, carried out on the pastes in the first hours after preparation; TG/DTG, carried out on pastes that had their hydration reaction stopped at seven days of age; DRX, which was applied to the pastes with reactions stopping after seven days; setting time, according to the methodology set out in NBR 16607 (ABNT, 2018) and; compressive strength, according to the procedure described by NBR 7215 (ABNT, 2019). the results demonstrated that the optimum incorporation content found corresponded to the composition with 30% EAF and 40% CV. This type of cement is capable of providing a 70% reduction in clinker waste, which in addition to significantly reducing CO₂ emissions caused by clinker production would also contribute to giving industrial by-products a noble destination, without the need for high costs. for its transformation into mineral additions, considering that the treatment used for production included only the material grinding process.

Keywords: Mineral Additions; Blast Furnace Slag; Flywheel Gray; Composite Portland Cement.

Sumário

1	I NTRODUÇÃO GERAL	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL	3
2.1	Adições Minerais	3
2.2	Cimento	5
2.2.1	Alita	9
2.2.2	Belita	10
2.2.3	Fase aluminato	10
2.2.4	Fase ferrita	11
2.2.5	Hidratação do cimento Portland	12
2.2.6	Calor de Hidratação	15
2.2.7	Tipos de Cimento Portland conforme ABNT NBR 16.697:2018	16
2.3	Cinza volante	16
2.4	Escória de alto forno	22
2.5	Misturas ternárias	28
3	RESÍDUOS INDUSTRIAIS: LOCALIZAÇÃO E CONTEXTO GEOLÓGICO DA OCORRÊNCIA	34
3.1	Metodologia	35
4	RESÍDUOS INDUSTRIAIS DA AMAZÔNIA PARA PRODUÇÃO DE CIMENTO HÍBRIDO DE MISTURAS TERNÁRIAS	36
5	RESÍDUOS INDUSTRIAIS DA AMAZÔNIA COMO MATERIAL SUPLEMENTAR PARA PRODUÇÃO DE CIMENTO HÍBRIDO DE MISTURAS TERNÁRIAS	55
6	CONCLUSÃO GERAL E SUGESTÕES FUTURAS	72
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS GERAIS	73

Lista de Tabelas

Tabela 1–Nomenclatura dos composto químicos de cimento (Autor, 2024).....	5
Tabela 2– Composição Química do Clínquer (Adaptado de Costa et al., 2013).....	7
Tabela 3 – Os Principais Constituintes do Cimento (Neville, 2016).....	7
Tabela 4 – Entalpia das fases de hidratação (CARVALHO, 2002).	14
Tabela 5–Calores de hidratação a uma dada idade.....	15
Tabela 6 - Tipos de Cimento Portland normalizados no Brasil (ABNT NBR 16.697:2018).	16
Tabela 7- Composição das escórias de alto-forno no Brasil, comparativamente ao Cimento Portland Comum (JOHN, 1995).	22

Lista de Figuras

Figura 1 - Reações do cimento Portland e cimento Portland pozolânico (PICANÇO, 2011).	4
Figura 2 - Classificação de materiais pozolânicos– ABNT NBR 16697:2018.	4
Figura 3 - Fluxograma do processo de fabricação do Cimento Portland por via seca (Cimentos Mauá, 2019).	6
Figura 4 - Reações de Formação do clínquer (Cia de Cimentos do Brasil, 2011).	8
Figura 5 - Estrutura cristalina da fase alita pura presente no clínquer de cimento Portland Estrutura adaptado de (TAO et al., 2018) com permissão da Elsevier.	9
Figura 6 - Estrutura cristalina da fase belita pura presente no clínquer de cimento Portland. adaptado de (TAO et al., 2018) com permissão de Elsevier.	10
Figura 7 - Estrutura cristalina da fase aluminato pura presente no clínquer de cimento Portland. adaptado de (TAO et al., 2018) com permissão de Elsevier.	11
Figura 8 - Estrutura cristalina da fase ferrita pura presente no clínquer de cimento Portland. adaptado de (TAO et al., 2018).	11
Figura 9–Calor de hidratação do cimento (MARIANI, 2018).	12
Figura 10–Produtos da hidratação do cimento (COSTA, 2009).	13
Figura 11 - a. Partículas esféricas; b. Plerosfera contendo partículas cenosféricas (AZEVEDO, 2002).	20
Figura 12: Análise granulométrica comparativa de materiais típicos: cimento portland, cinza volante de reduzido teor de cálcio, cinza volante de elevado teor de cálcio e sílica ativa (MALHOTRA E MEHTA, 1996).	20
Figura 13: Plantas das indústrias - a) Ferro gusa no município de Marabá/PA, b) Alumina no município de Barcarena.	34

Lista de Siglas

Símbolo	Significado
<i>ABCP</i>	Associação Brasileira de Cimento Portland
<i>ABNT</i>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<i>ASTM</i>	American Society For Testing and Materials
<i>IBS</i>	Instituto Brasileiro de Siderurgias
<i>IPT</i>	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do estado de São Paulo
<i>LEC</i>	Laboratório de Engenharia Civil
<i>MME</i>	Ministério de Minas e Energia
<i>PIB</i>	Produto Interno Bruto
<i>SINOBRAS</i>	Siderúrgica Norte Brasil S. A
<i>UFPA</i>	Universidade Federal do Pará

Lista de Abreviaturas

Símbolo	Significado
CaO	óxido de cálcio
MgO	óxido de magnésio
CaF_2	perímetro básico de controle
SiO_2	óxido de silício
Al_2O_3	óxido de alumínio
Fe_2O_3	óxido de ferro (III)
FeO	óxido de ferro (II)
S	enxofre
SiO_4	tetraóxido de silício
Ca^{+}	íon cálcio
TiO_2	óxido de titânio
C_2MS_2	arkemanita
C_2AS	gehlenita
C_3MS_2	merwinita
C_3S	alita
C_2S	belita
CPI	cimento Portland comum
$CPV - ARI$	cimento Portland de alta resistência inicial
$CP's$	corpos de prova
f_c	resistência à compressão axial (MPa)
$f_{ct,sp}$	resistência à tração por compressão diametral (MPa)
mm	milímetro
MPa	Mega Pascal

1 INTRODUÇÃO GERAL

A crescente demanda de insumos da indústria da construção civil elevou consideravelmente a produção de resíduos oriundos da produção destes insumos, dentre os quais destacamos a produção de cimento e ferro e aço.

As produções destes insumos para a indústria da construção civil contribuem circunstancialmente para aumento dos impactos ambientais de emissão de CO₂. Pois para sua fabricação se necessita alcançar temperatura de calcinação superiores a 1400-1500°C, logo a produção de cimento que têm demonstrado de forma dramática a sua face potencialmente poluidora.

Segundo García e Lodeiro, 2015 a produção de uma tonelada de cimento gera a emissão de 0,8 toneladas de CO₂ contribuindo substancialmente para a contaminação da atmosfera global.

Na construção civil, o cimento é um material cuja produção é extremamente degradante ao meio ambiente. Por outro lado, diversos trabalhos têm mostrado que esse material pode ser substituído por cimentos alternativos, ou seja, menos agressivos a natureza (TAYLOR, 1990).

O cimento é o produto mais consumido pelo Homem, apenas ultrapassado pela água e se apresenta como sendo responsável por cerca de 7% das emissões de CO₂ para a atmosfera (GARTNER, 2004) e (REIS, 2009).

Paralelamente e de grande potencial, a indústria da construção civil consome em grande escala o insumo da indústria de fabricação de ferro e aço e a indústria do aço no Brasil é uma das mais competitivas do mundo, sendo o 14º maior exportador de aço, indicando o desenvolvimento econômico, social e ambiental do país, visto que o aço é matéria prima essencial em diferentes seguimentos.

Paralelamente, a crescente produção de aço refrete diretamente no aumento na geração de resíduos e coprodutos inevitáveis como escoria de alto forno. em 2014 foi produzido 33,9 milhões de toneladas de aço

Na produção de aço, as escórias representam cerca de 60% dos coprodutos, com o restante sendo composto por finos e pós (14%), além de lamas, borras, refratários e outros, que juntos somam 26% do total (REBELO et al., 2015).

A ascendente geração de escórias apresenta sérios problemas, de tal modo que quantidades significativas delas estão dispostas no meio ambiente ou estocadas, portanto a reciclagem deste resíduo no cimento, base de estradas, concreto, argamassas, nivelamento

de terreno e etc. se apresenta como uma alternativa viável e sustentável. dessa forma, é importante buscar novas aplicações para esse coproduto, indo além do seu uso já comprovado como matéria-prima para novos materiais - hidróxidos duplos lamelares, (REBELO et al., 2015).

As escórias são fontes abundantes de silicatos, sendo consideradas uma espécie de vidro de qualidade inferior à dos vidros comerciais; possuem elevado conteúdo em sílica, cujo teor total varia conforme o tipo de escória. Sendo que a escória proveniente de aciaria tem uma percentagem em massa, de SiO_2 , que varia entre 8 e 22%, contra uma variação de 27 a 43% para a escória de alto forno (POLISSENI, 2005).

Diante da necessidade de redução da emissão de CO_2 da indústria cimenteira e da destinação do resíduo de escoria da indústria de ferro gusa, a mistura ternária para produção de cimento, veem se apresentando como possível solução para tal problemas. Aliado a isso, o uso de proporções ternárias com adições de resíduos em cimento proporcionaria uma redução no uso de reservas naturais de materiais.

Estes são cimentos com misturas ternárias possuem teor clínquer inferior a 30% são denominados cimentos híbridos conforme, Palomo et al., 2007, contudo não há ainda uma análise da durabilidade de concreto fabricados com cimentos híbridos.

Diante da realização da 30ª Conferência da ONU sobre Mudanças Climáticas (COP30), que será sediada na maior cidade da região norte do Brasil, Belém do Pará, no mês novembro de 2025, o tema apresenta-se mais atual ainda.

De acordo com estimativas da Fundação Getúlio Vargas (FGV), é esperado um fluxo de mais de 40 mil visitantes durante os principais dias da Conferência. Deste total, aproximadamente 7 mil compõem a chamada "família COP", formada pelas equipes da ONU e delegações de países membros. Sendo mais um motivador para o desenvolvimento e busca de soluções técnico ambientais para os problemas de destinação de resíduos industriais na região amazônica.

O presente trabalho põe em evidencia a grande variabilidade do uso destes materiais e constitui-se em um programa experimental, no qual objetiva-se avaliar a viabilidade técnica do uso sustentável da Escoria de Alto Forno - EAF e Cinza Volante - CV, com caracterização físico química, análise de microscopia, termográfica e calor de hidratação, para fabricação de cimentos híbridos, sistema cimentícios com baixo teor de clínquer, que permitem desenvolver de materiais com adequado comportamento mecânico, além de analisar características minerais e micro estruturais de estes cimentos híbridos como a qualificação e quantificação de fases mineralógicas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

2.1 Adições Minerais

As adições minerais são de grande importância, pois são adicionadas ao cimento Portland e melhoram suas propriedades físicas, química e mecânica no produto final, dependendo do tipo de uso. As adições minerais têm sido utilizadas como insumo para a construção civil de forma cada vez mais intensa nas últimas décadas, sendo grande parte delas composta por resíduos provenientes de siderúrgicas, usinas termelétricas, indústrias e mineradoras como a sílica ativa, cinzas volantes, escórias de alto-forno e filler (FONSECA, 2010).

Segundo Picanço, 2011 o desenvolvimento de cimentos Portland composto foi provavelmente a razão original de uma economia de custo. No entanto, em vários países da Europa e Ásia veio como resultado da economia de energia. Sabendo-se que os cimentos Portland compostos possuem propriedades melhores do que o simples, a produção de cimento com escória representa aproximadamente um quarto da produção total de cimento na Alemanha, já na Itália, a produção de cimentos pozolânicos representam um terço. Nos Estados Unidos, as pesquisas avançam para produção de cimentos com adições minerais, como exemplo cinzas volantes e escória de alto-forno moída, a primeira como material pozolânico e a segunda como material cimentante.

As escórias de alto-forno comparadas às pozolanas, não necessitam de hidróxido de cálcio para formar produtos cimentantes como Hidróxido de Cálcio Hidratado - C-S-H, as EAF finamente moídas já são auto cimentante. Entretanto, quando a escória granulada hidrata por si mesma, a quantidade de produtos cimentantes formados e as taxas de formação são insuficientes para aplicação do material com fins estruturais.

A reação pozolânica com relação principal de C-S-H é útil uma comparação entre cimento simples e cimento pozolânico com finalidade de compreender-se as razões para as diferenças entre seus comportamentos. A Figura 01 apresenta as reações dos dois tipos de cimentos (MEHTA, MONTEIRO, 1994).

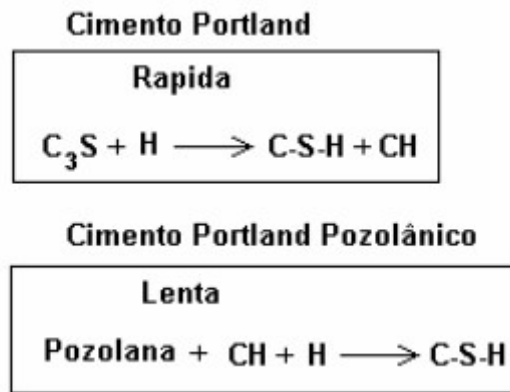


Figura 1 - Reações do cimento Portland e cimento Portland pozolânico (PICANÇO, 2011).

A reação entre a pozolana e o hidróxido de sódio é chamada de reação pozolânica, uma reação que ocorre de forma lenta, portanto a taxa de liberação de calor e de desenvolvimento de resistência serão consequentemente lentas, a reação consome óxido de cálcio, ao invés de produzi-lo.

Os produtos da reação pozolânica representa uma contribuição importante para a durabilidade da pasta endurecida de cimento frente aos meios ácidos, e por fim estudo mostram que os produtos da reação são bastantes eficientes no preenchimento dos espaços capilares grandes, melhorando assim a resistência e impermeabilidade do sistema (MEHTA, MONTEIRO,1994).

A Figura 02 apresenta segundo a norma ABNT NBR 16697:2018 à classificação de materiais pozolânicos.

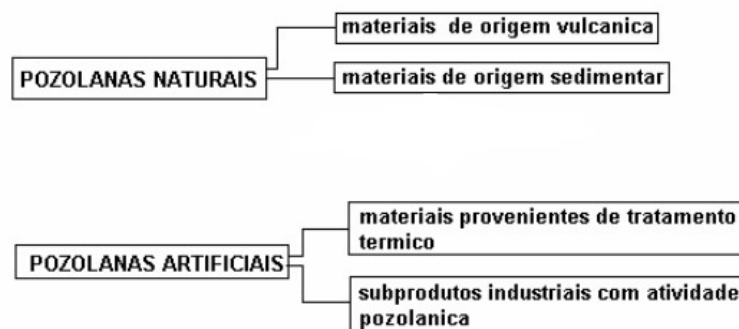


Figura 2 - Classificação de materiais pozolânicos– ABNT NBR 16697:2018.

Existem muitos materiais com propriedades pozolânicas, o que se torna necessário classificá-los segundo critérios que possibilitem uma prévia avaliação de seus desempenhos e características químicas e mineralógicas (ZAMPIERI, 1993).

2.2 Cimento

A notação normalmente utilizada na bibliografia técnico-científica especializada para os componentes químicos do cimento Portland é apresentada na Tabela 01 abaixo:

Tabela 1–Nomenclatura dos composto químicos de cimento (Autor, 2024).

Nome	Fórmula	Nome Popular	Símbolo
Óxido de Cálcio	CaO	Cal	C
Óxido de Silício	SiO ₂	Sílica	S
Óxido de Alumínio	Al ₂ O ₃	Alumina	A
Óxido de Ferro	Fe ₂ O ₃	Ferrita ou Hematita	F
Água	H ₂ O	Água	H

Segundo Vasconcelos, 2005, o cimento Portland é um aglomerante hidráulico produzido a partir do clínquer triturado, com a adição de algumas frações de gesso. Os compostos que formam o clínquer são principalmente óxidos de cálcio e sílica. Seu processo de fabricação corresponde à seguinte sequência:



– Da argila extraem-se os óxidos SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ e através de uma mistura balanceada de todos estes componentes elabora-se o clínquer.

– O gesso, que é o produto de adição final no processo de fabricação do cimento Portland (com o fim de regular o tempo de pega por ocasião da reação de hidratação) é encontrado sob a forma de gipsita (CaSO₄·2H₂O), hemidrato ou bassanita (CaSO₄·0,5H₂O) e anidrita (CaSO₄). A gipsita é encontrada no estado natural em grandes jazidas sedimentares (MEHTA E MONTEIRO, 1994, citado por FARIA, 2004).

Existem basicamente dois tipos de processo de produção de cimento, por via úmida e seca. No primeiro processo, a moagem e a homogeneização das misturas de matérias-primas são executadas em forma de lama contendo de 30 a 40% de água. As fábricas de cimento priorizam o processo por via seca, pois o mesmo é mais eficiente do que o processo por via úmida, por causa da água usada para produzir a lama, pois a mesma deverá ser subsequentemente evaporada antes da operação de clinkerização aumentando o consumo de energia (MEHTA, MONTEIRO,1994).

A produção de cimento realizada por fábricas de grande porte movimenta consideradas quantidades de material (centenas ou milhares de toneladas/dia), a Figura 3 apresenta o fluxograma do processo de fabricação do cimento Portland por via seca.

Neste fluxograma simplificado é mostrado uma das etapas mais importantes no processo que é a operação de clinkerização realizada em forno rotativo, que consiste de um cilindro metálico inclinado revestido com tijolos refratários.

A farinha (cru) pré-aquecida é parcialmente calcinada e entra pela extremidade superior do forno que gira constantemente e é transportada para a extremidade inferior a uma taxa controlada pela inclinação e pela velocidade de rotação do forno.

Carvão pulverizado, óleo ou gás combustível é injetado na parte inferior da zona de calcinação onde podem ser atingidas temperaturas da ordem de 1450 a 1550°C e as reações químicas envolvendo a formação dos compostos do cimento Portland são completadas.



Figura 3 - Fluxograma do processo de fabricação do Cimento Portland por via seca (Cimentos Mauá, 2019).

A operação final no processo de produção consiste na moagem do clínquer em partículas na maioria menores que 75 μm de diâmetro. A operação é realizada em moinhos de bola também chamados de ajuste final de granulometria (MEHTA, MONTEIRO, 1994).

Para formação dos compostos químicos desejados no clínquer de cimento Portland é necessário que a mistura de matérias-primas esteja bem homogeneizada antes do tratamento térmico. Isto explica porque os materiais extraídos têm que ser submetidos a uma série de operações de britagem, moagem e mistura.

Tabela 2– Composição Química do Clínquer (Adaptado de Costa et al., 2013).

Composição	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Outros Componentes
Clínquer	69,3%	21,9%	5,4%	3,3%	3%

Normalmente, o clínquer é constituído de quatro fases principais chamadas de alita, belita, fase aluminato e fase ferrita, como mostra a Tabela 03. Várias outras fases são encontradas em pequenas proporções como álcalis, sulfatos e óxido de cálcio (TAYLOR, 1990).

Tabela 3 – Os Principais Constituintes do Cimento (Neville, 2016).

Denominação	Composto	Abreviações
Silicato Tricálcio (alita)	3Ca.SiO ₂	C ₃ S
Silicato Dicalcício (belita)	2CaO.SiO ₂	C ₂ S
Aluminato Tricálcio	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A
Ferro Aluminato Tetracálcio	4CaO.Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	C ₄ AF
Óxido de Magnésio e cal livre	MgO e Cal	-
Álcalis	Na ₂ O e K ₂ O	-

A alita é o constituinte mais importante do cimento Portland convencional e corresponde a 50% a 70% de sua massa (BULLARD et al., 2011). Quimicamente conhecido como silicato tricálcio, possui fórmula química igual a (Ca₃SiO₅), sua composição e estrutura cristalina são modificadas pela incorporação de íons, principalmente por Mg²⁺, Al³⁺ e Fe³⁺.

Estes dissolvidos em água. Esta fase é responsável pela resistência desenvolvida de acordo com o tempo, chegando a 100% aos 28 dias, por isso é a fase mais importante do cimento Portland.

A belita, que constitui de 15 a 30% do clínquer, é formada por silicato dicalcico, também chamado de C₂S, modificado pela incorporação de íons, principalmente Mg²⁺, Al³⁺, Na⁺, Ti⁴⁺, Ba²⁺, Fe³⁺ (ROSCHEL, 2014).

O C₂S apresenta cinco formas polimórficas bem definidas, com estruturas cristalinas nitidamente diferentes, desde a temperatura ambiente até 1500°C. As quatro modificações cristalográficas do C₂S são denominadas de α, α', β e γ e obedecem a ordem de temperatura de estabilização, TAYLOR (1990).

A fase aluminato constitui 5-10% da composição do clínquer do cimento Portland é conhecido como trialuminato de cálcio (MEHTA; MONTEIRO, 2014), moderadamente modificado em composição e, em alguns casos, ocorre à incorporação de íons externos, especialmente Si⁴⁺, Fe³⁺, Na⁺ e K⁺. Ele reage rapidamente com água. E podem causar uma

reação insuficiente (fica íons sem reagir), por este motivo se faz necessária a introdução de uma fonte de sulfato de cálcio, usualmente na forma de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mas também, em alguns casos na forma de anidrita (CaSO_4) e hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) (COSTA, 2018).

A fase ferrita constitui de 5 - 15% a composição do clínquer do cimento Portland. É conhecido como tetracálcio ferritoaluminato ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$), substancialmente modificado na composição pela variação da razão de Al/Fe e incorporação de íons externos. A taxa a que ele reage com a água parece ser um pouco variável. Talvez devido a diferenças na composição de outras características. A energia necessária para a formação do clínquer varia de 730-800 kcal/kg a 1400-1500 kcal/kg de clínquer produzido, a sequência das reações segue a seguinte configuração:

As reações de formação do clínquer do cimento Portland ocorrem em diversos intervalos de temperatura. Entre 1350 a 1450°C desenvolvimento dos cristais de alita (ZAMPIERI, 1993). A Figura 04 explica o estabelecimento da mineralogia específica do clínquer de cimento Portland.

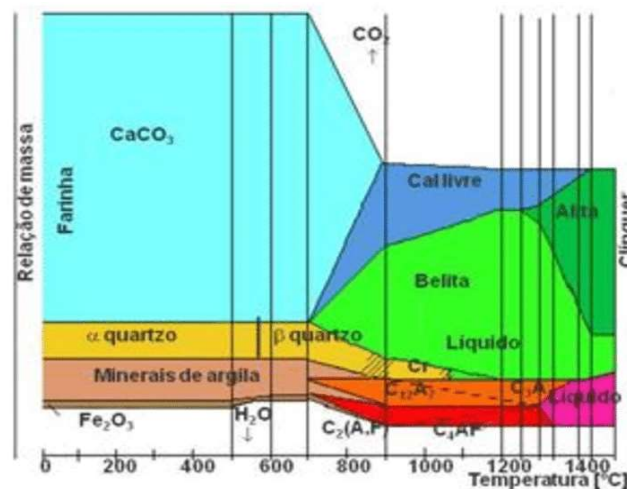


Figura 4 - Reações de Formação do clínquer (Cia de Cimentos do Brasil, 2011).

O clínquer formado durante a queima é resfriado e moído conjuntamente com 4 a 5% de gesso de modo a alcançar a finura desejada para cada tipo de cimento. Geralmente são adicionados no processo de moagem compostos polares para melhorar o rendimento desta etapa (WALTER, 1985, TAYLOR, 1992).

O conhecimento do teor das fases (componentes) do cimento pode ter fundamental importância para a análise da evolução da reação de hidratação, e consequentemente, da

evolução das propriedades do concreto. Uma forma de estimar a composição potencial do cimento a partir da análise de seus óxidos é utilizar uma série de equações desenvolvidas por (BOGUE, 1947). Estas equações admitem que todas as reações químicas ocorridas na formação do clínquer estão completas, ignorando a presença de impurezas no cimento, tais como MgO e álcalis. O conjunto das equações de BOGUE é dado a seguir:

$$C_3S = 4,071. \%CaO - 7,600. \%SiO_2 - 6,718. \%Al_2O_3 - 1,430\%Fe_2O_3 - 2,852\%SO_3$$

$$C_2S = 2,867. \%SiO_2 - 0,7544. \%C_3S$$

$$C_3A = 2,650. \%Al_2O_3 - 1,692. \%Fe_2O_3$$

$$C_4AF = 3,043. \%Fe_2O_3$$

2.2.1 Alita

No clínquer comercial, as fases puras (alita, belita, fase aluminato e fase ferrita) não existem, o C3S é uma solução sólida contendo Mg, Al, álcalis, Zn, Ga, Fe, chamada como já dito de mineral alita, com simetria monoclinica ou trigonal, podendo ser sinterizada na forma triclinica e pode ser metaestabilizado através do rápido resfriamento da mistura calcinada. A sua estrutura cristalina é composta por tetraedros de (SiO₄⁻) associados aos íons Ca⁺², que são coordenados com oito oxigênios (Figura 05). A alita é responsável pelo rápido desenvolvimento de resistência, possuindo uma rápida taxa de reação com a água, com a liberação de 120cal/g (PÖLLMANN, 2002) e (TAO et al., 2018).

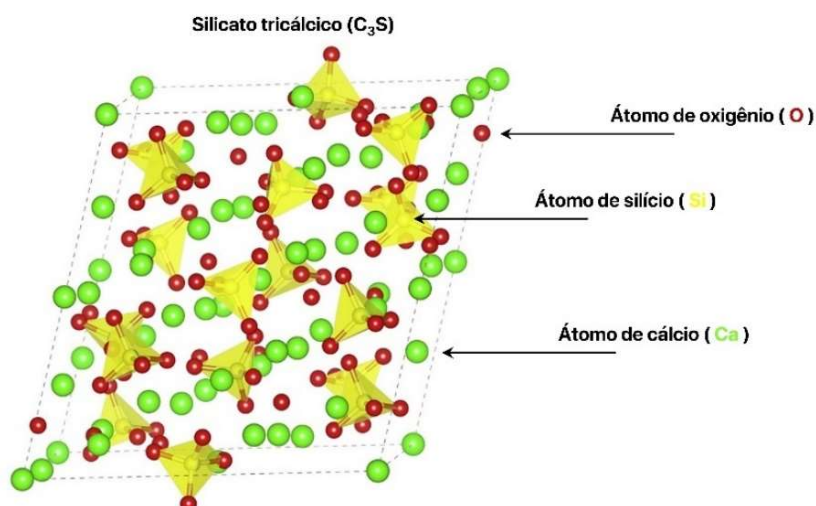


Figura 5 - Estrutura cristalina da fase alita pura presente no clínquer de cimento Portland Estrutura adaptado de (TAO et al., 2018) com permissão da Elsevier.

2.2.2 Belita

O C_2S ocorre sob a forma β , sendo denominada de belita, contendo Al, Mg e K_2O , com simetria monoclinica, muito embora existam quatro formas conhecidas de C_2S : α , α' , β , γ , a taxa de reação com a água é lenta, muito menor que a do C_3S , acarretando em uma liberação de calor de hidratação de 60cal/g (ZAMPIERI, 1993). O seu modelo estrutural é apresentado na Figura 06, sendo constituído por ligações de tetraedros de $(SiO_4)^-$ associados a íons Ca^+ .

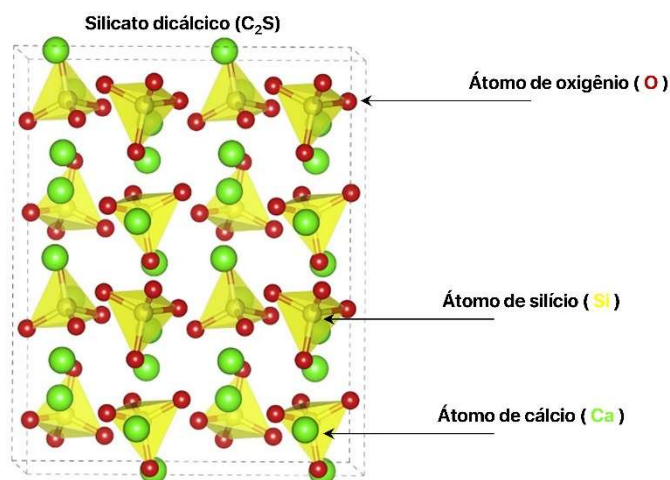


Figura 6 - Estrutura cristalina da fase belita pura presente no clínquer de cimento Portland. adaptado de (TAO et al., 2018) com permissão de Elsevier.

2.2.3 Fase aluminato

O aluminato tricálcio, C_3A , segundo Pöllmann (2001), o mesmo cristaliza no retículo cúbico, entretanto, devido à incorporação de outros íons, a sua simetria se modifica para monoclinica e ortorrômbica. A sua estrutura cristalina é composta por tetraedros de $(AlO_4)^-$ 5- ligados a anéis de $(Al_6O_{18})^{18-}$ que por sua vez são conectados a íons Ca^{2+} (Figura 07). O C_3A devido sua capacidade de reagir rapidamente com a água geralmente ocasiona problemas como pega instantânea quando agentes reguladores da pega como gesso não são adicionados ao cimento Portland.

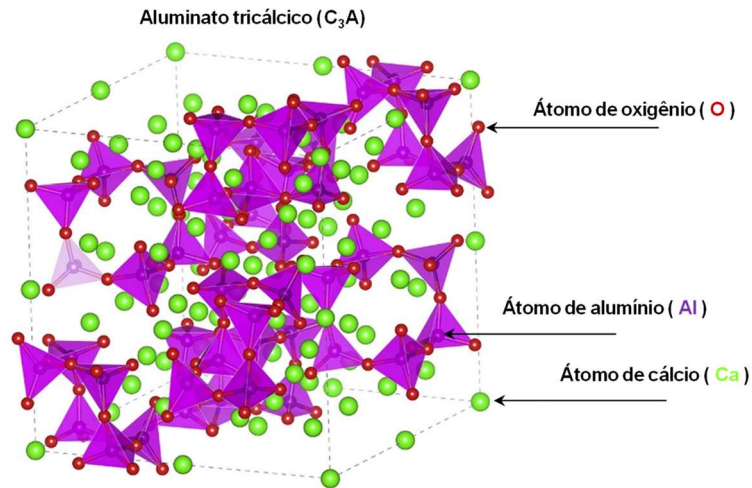


Figura 7 - Estrutura cristalina da fase aluminato pura presente no clínquer de cimento Portland. adaptado de (TAO et al., 2018) com permissão de Elsevier.

2.2.4 Fase ferrita

A fase ferrita, chamada de C_4AF , é uma solução sólida de composição que varia do C_2F a C_6A_2F . De acordo com Büssem (1973 IN Pöllmann, 2001), a estrutura do C_4AF é construída por camadas de octaedros (Al, Fe) O_6 e tetraedros (Al, Fe) O_4 ligados entre si por diversos extremos. Nos espaços vazios entre os tetraedros e octaedros, encontram-se os átomos de Ca. O mineral natural equivalente é a brownmillerita, entretanto, como geralmente o Al e o Fe ocupam posições nos tetraedros e octaedros, ocorre à mudança do grupo espacial Pcmn para o Ibmm (COLVILLE, GELLER, 1972 IN PÖLLMANN, 2001). A Figura 08 apresenta a estrutura cristalina do C_4AF .

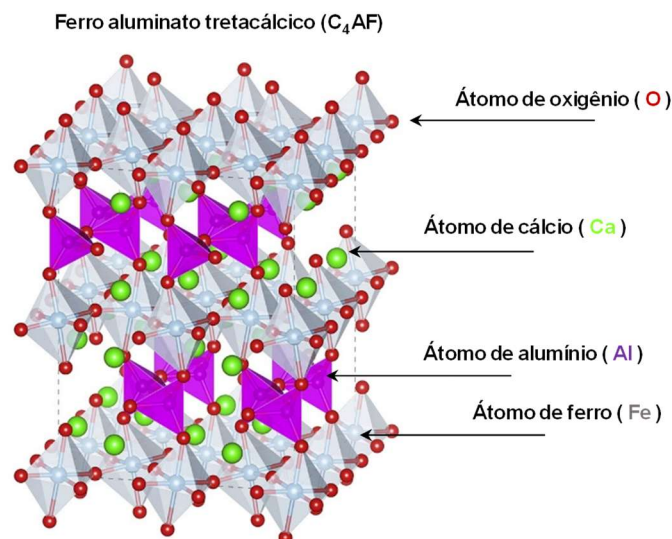


Figura 8 - Estrutura cristalina da fase ferrita pura presente no clínquer de cimento Portland. adaptado de (TAO et al., 2018).

2.2.5 Hidratação do cimento Portland

A hidratação do cimento Portland pode ser analisada como a soma de todas as reações dos compostos individuais do cimento, sendo que estas reações ocorrem simultaneamente, proporcionando assim uma sobreposição e interação entre cada uma delas (PINTO, 1997).

A figura 09 mostra esquematicamente, a resposta global das reações químicas que envolvem a hidratação do cimento.

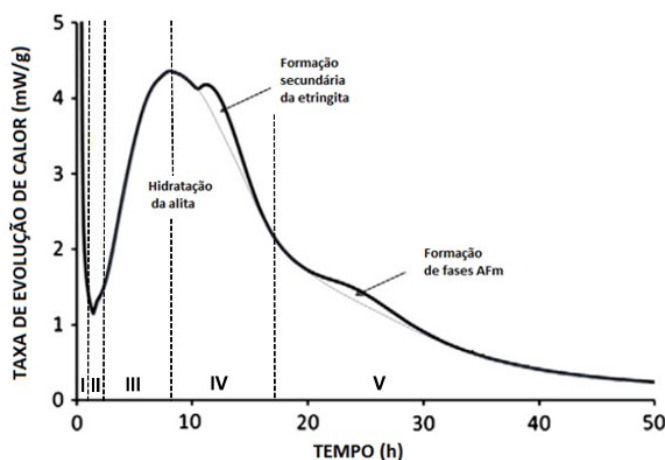


Figura 9—Calor de hidratação do cimento (MARIANI, 2018).

De acordo com Costa et al. (2009), as fases apresentadas na Figura 09 podem ser entendidas da seguinte maneira:

- Fase I – Reações nos primeiros minutos (Pré-indução): reação da água com o aluminato tricálcico (C3A) e o sulfato de cálcio (CaSO_4), formando-se cristais curtos de trissulfoaluminato de cálcio hidratado ou Etringita (AFt); reação da água com o silicato tricálcico (C3S), formando um gel amorfo de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que se deposita na superfície da partícula, e hidróxido de cálcio (CH), que precipita nos espaços entre as partículas de cimento com uma forma hexagonal;
- Fase II – Período de indução: Continuidade da reação da água com os silicatos de cálcio (C3S e C2S), formando uma camada adicional de C-SH em torno da partícula (C-S-H exterior);
- Fase III – Período de aceleração: Ocorre a reação de hidratação secundária dos aluminatos de cálcio (C3A e C4AF), formando compostos aciculares longos de

trisulfoaluminato de cálcio hidratado ou Etringita (AFt). O C-S-H formado nessa fase é o C-S-H interior;

- Fase IV – Período de desaceleração: Continuidade da hidratação lenta, correspondente a reações no estado sólido. Continua a formar-se C-S-H interior, com diminuição progressiva do espaço livre entre a camada de hidratação e a partícula não hidratada, e aparece uma nova fase de aluminato, monosulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm);

- Fase V - As reações de hidratação são continuadas ao longo de anos, continuando a se formar C-S-H interior.

A figura abaixo apresenta o esquema da hidratação do cimento (COSTA, 2009):

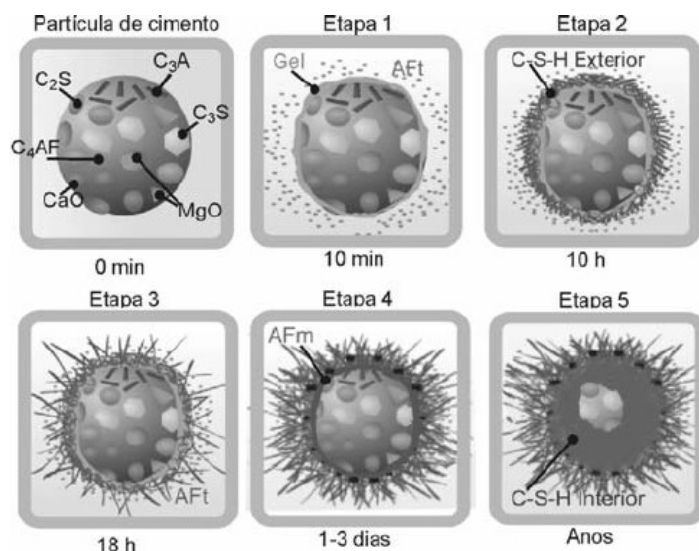


Figura 10–Produtos da hidratação do cimento (COSTA, 2009).

A reação de hidratação é exotérmica, ou seja, libera calor. Cada componente do cimento gera diferentes taxas de evolução de calor. O calor total acumulado segue aproximadamente o processo global da hidratação, podendo ser influenciado por alguns fatores, especialmente pela finura e composição do cimento. Em geral, para uma dada idade de hidratação, o calor total gerado pela hidratação é menor em cimentos de baixo calor de hidratação (CP III – AF), e maiores em cimentos de alta resistência inicial (CP V – ARI). O calor de hidratação gerado na completa hidratação de um cimento é aproximadamente uma função aditiva dos calores gerados na hidratação dos compostos individuais do cimento. A tabela 04 apresenta a quantidade de calor desenvolvida pelos principais compostos do cimento Portland (CARVALHO, 2002).

Tabela 4 – Entalpia das fases de hidratação (CARVALHO, 2002).

Fase Inicial	Produto de Reação	Entalpia da hidratação completa (kJ/mol)
$C_3S + (H)$	$C-S-H + CH$	118
$\beta C_2S + (H)$	$C-S-H + CH$	45
$C_3A + (CH+H)$	C_4AH_{19}	314
$C_3A + H$	C_4AH_6	245
$C_3S + (CSH_2 + H)$	C_4ASH_{12} (monossulfato)	309
$C_3S + (CSH_2 + H)$	$C_6AS_3H_{32}$ (etringita)	452
$C_4AF + (CH + H)$	$C_3(A,F)H_6$	203

A reação de hidratação do cimento, é geralmente apresentada de forma simplificada (e unificada) como:

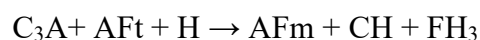


onde:

$H = H_2O$, $C-S-H$ representa os hidratos de silicato de cálcio hidratado

CH = Hidróxido de cálcio ou Portlandita.

Entretanto, a reação de hidratação é na realidade a composição de diversas reações de hidratação, podendo ser apresentadas, esquematicamente, sob a forma das equações:



sendo:

AFt = símbolo usado para a etringita

AFm = símbolo usado para o monossulfato (Mehta e Monteiro, 1994).

Desta forma, a reação de hidratação do cimento Portland abrange um conjunto de reações interdependentes de suas diferentes fases, com cinéticas diferentes, ao curso das quais os grãos de cimento anidro iniciais vão sendo progressivamente dissolvidos dando

origem a uma estrutura que incorpora as moléculas de água. Os produtos formados, em sua maioria, são os C-S-H, que por sua vez começam a formar uma matriz porosa coesiva. O desenvolvimento da reação de hidratação corresponde ao aumento progressivo do número de hidratos que formam o esqueleto poroso proporcionando o aumento da rigidez e da resistência do material (MEHTA, MONTEIRO, 1994).

Devido à exotermia da reação de hidratação, o calor total gerado fornece resposta macroscópica da evolução das reações químicas que envolvem a hidratação, apesar destas gerarem diferentes taxas de evolução de calor. Considera-se que o calor de hidratação gerado na hidratação completa de um cimento é aproximadamente uma função aditiva dos calores gerados na hidratação dos compostos individuais do cimento, ponderados pelos teores dos compostos (MEHTA, MONTEIRO, 1994)

2.2.6 Calor de Hidratação

Os compostos de cimento Portland são produtos de reações à alta temperatura que não estão em equilíbrio e por isso estão em um estado de energia elevada. Quando um cimento é hidratado, os compostos reagem com a água para atingir estados estáveis de baixa energia, e o processo é acompanhado pela liberação de energia na forma de calor, ou seja, essas reações são exotérmicas. Os dados de estudos de calor de hidratação podem ser usados para caracterizar o comportamento de pega e endurecimento do cimento e para prever a elevação da temperatura. O equipamento utilizado para tal medição de calor de hidratação é o calorímetro de condução. Verbeck e Foster citado por (Metha, Monteiro, 1994), calcularam as taxas individuais de evolução de calor devido aos quatro compostos principais do cimento Portland (Tabela 05).

Tabela 5–Calores de hidratação a uma dada idade

Composto	Calores de hidratação a uma dada idade		
	3 dias	90 dias	90 anos
C3S	58	104	122
C2S	12	42	59
C3A	212	311	324
C4AF	69	98	102

Para um cimento Portland típico, parece que aproximadamente 50% do calor potencial é liberado durante os 3 primeiros dias, e 90% nos 3 primeiros meses de hidratação. Para

cimentos de baixo calor de hidratação American Society for Testing and Materials - ASTM tipo IV, a ASTM C 150 requer que o calor de hidratação aos 7 e aos 28 dias seja limitada a 60 e 70 cal/g, respectivamente. Os cimentos normais, ASTM tipo I, geralmente produzem de 80 a 90 cal/g aos 7 dias, e de 90 a 100 cal/g aos 28 dias.

2.2.7 Tipos de Cimento Portland conforme ABNT NBR 16.697:2018

Pode-se afirmar que hoje em dia a grande maioria dos cimentos produzidos são do tipo de adição mineral, a Tabela 06 apresenta o tipo e a constituição dos cimentos Portland normalizados no Brasil. O objetivo dessa adição é reduzir os custos energéticos gastos com a produção do clínquer. Para ilustrar o quadro, recentemente na região metropolitana de Belém é abastecida por cimento apenas por uma cimenteira localizada no município de primavera e a mesma fornece apenas o cimento tipo CP II – F, composto com adição de 11% a 25% de filler carbonático.

Tabela 6 - Tipos de Cimento Portland normalizados no Brasil (ABNT NBR 16.697:2018).

Tipo de cimento Portland	sigla	Clínquer +gesso	Constituição		
			escória	pozolana	Material carbonático
Comum	CPI	95 -	----	0 - 5%	----
	CPI-S	90-94%	0%	0%	6 a 10%
Composto	CPII – E	51-94%	6-34%	0%	0-15%
	CPII – Z	71-94%	0%	6-14%	0-15%
	CPII – F	75-89%	0%	0%	11-25%
Alto forno	CP III	25-65%	35-70%	0%	0-10%
Pozolânico	CP IV	45 – 85%	0%	15 – 50%	0-10%
Alta Resistência Inicial (ARI)	CP V	90 – 100%	0%	0%	0-10%

2.3 Cinza volante

As cinzas provenientes da combustão do carvão mineral, chamadas de cinzas volantes, são resíduos sólidos obtidos principalmente em usinas termoeletricas, quando suas partículas finas e esféricas são retidas por precipitadores eletrostáticos ou mecânicos e armazenadas em silos apropriados, sendo constituídas essencialmente de sílica, alumina e óxidos de ferro (MEHTA, 1987).

Segundo a norma americana ASTM C 618 (1980), as cinzas volantes são classificadas em duas categorias: as de baixo teor de cálcio (menos de 10% de CaO) do tipo F, e as de alto

teor de cálcio (entre 10 e 30% de CaO) do tipo C. As cinzas do tipo F são as mais comuns e provenientes do carvão betuminoso, e as cinzas do tipo C são originadas do carvão sub-betuminoso ou lignito e resultam cinzas volantes ricas em cal. A constituição mineralógica das cinzas volantes de baixo teor de cálcio (tipo F) consistem principalmente de vidros de aluminossilicatos, sendo que os principais minerais cristalinos são quartzo, mulita, hematita ou magnetita. Quando esses minerais estão presentes em grandes proporções, eles tendem a reduzir a reatividade das cinzas, pois não reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente (MEHTA, MONTEIRO, 1994).

A maioria das cinzas volantes, tanto a do tipo F quanto a do tipo C, possuem aproximadamente 60 a 85% de vidro, 10 a 30% de compostos cristalinos, e até cerca de 10% de carvão não-queimado (MEHTA, MONTEIRO, 1994). Portanto, quanto mais elevado for o teor de matéria amorfa, sob a forma de vidro, mais reativas serão as cinzas volantes.

A composição química da cinza volante restringe-se basicamente ao teor de óxidos (VAGHETTI, 1999). Os principais requisitos são os seguintes: o total de sílica, alumina e óxido férrico não deve ser inferior a 70%; teor máximo de 5% de SO₃; perda ao fogo de até 5%; e um teor máximo de álcalis (Na₂O) de 1,5%. Esses requisitos para a cinza volante também estão de acordo com a norma brasileira NBR 12653/92, com exceção apenas do limite da perda ao fogo, que admite um máximo de 6% (VAGHETTI, 1999).

As características físicas das cinzas volantes são muito variáveis e dependem muito da composição e grau de pulverização do carvão, da qualidade e tipo de equipamento da combustão, bem como do modo de coleta das cinzas. As partículas de cinza volante são esféricas e possuem diâmetro entre 1 µm e 100 µm, com mais de 50% menores do que 20 µm (AZEVEDO, 2002). A área específica Blaine está normalmente entre 250 e 600 m²/kg. Estas características, juntamente com a morfologia da cinza, exercem muita influência sobre a demanda de água, a trabalhabilidade do concreto fresco e a velocidade de desenvolvimento da resistência do concreto endurecido (NEVILLE, 1997).

A incorporação de cinzas volantes em concretos iniciou-se nos anos 30, contexto em que as cinzas começaram a estar disponíveis em quantidades significativas. Em 1937, na Universidade da Califórnia, nos EUA (ACI Committee, 232, 2003) surgiram os primeiros estudos acerca de adicionar cinza volante em concreto (AZEVEDO, 2002).

Azevedo (2002), em sua pesquisa explana que inicialmente, as cinzas volantes foram usadas como uma substituição parcial de cimento visto este ser componente mais dispendioso do concreto. À medida que sua utilização foi generalizando e os estudos foram avançando, perceberam-se vantagens no emprego deste material e verificou-se a melhoria

de certas propriedades da mistura como: trabalhabilidade, redução do calor de hidratação, redução da permeabilidade e, conseqüentemente, melhoria na durabilidade. A aplicação de cinza volante é justificada por várias razões como: redução de custos, melhoria a resistência a sulfatos, redução da expansão e as contribuições no que diz respeito à resistência e durabilidade, além das citadas anteriormente (AZEVEDO, 2002.).

No Brasil, as fontes produtoras estão restritas à Região Sul, nos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Neste último estado, encontram-se as usinas termoeletricas de Charqueadas, em São Jerônimo, e Presidente Médici, em Bagé, e os sistemas de geração de vapor da Riocell, em Guaíba, e da Copesul, em Montenegro e Triunfo (VAGHETTI, 1999). As quantidades de cinza volante produzidas em média, em 1992 nessas usinas são as seguintes: Presidente Médici- 220.000 t/ano, Charqueadas- 120.000 t/ano, Copesul-190.000 t/ano e Riocell-50.000 t/ano (KIHARA e SCANDIUZZI, 1992). A cinza volante foi utilizada durante muito tempo em obras de barragem para a diminuição do calor de hidratação e o custo do empreendimento. Outro emprego dessa cinza é como componente na estabilização de solos, usada junto com a cal para formação da base em pavimentações de estradas (VAGHETTI, 1999).

O processo de produção de cimento é altamente consumidor de energia, apenas superado pela produção de alumínio e de aço, contribuindo de forma significativa para o total das emissões de CO₂ para a atmosfera (cerca de 7% do total mundial, sendo a produção de uma tonelada de cimento responsável pela emissão de cerca de 1.1 toneladas de CO₂, segundo (MALHOTRA, 1999).

De modo a assegurar um adequado desenvolvimento sustentável, é indispensável controlar a produção de cimento, substituindo-o parcialmente por outros materiais ecologicamente mais favoráveis, como os resíduos ou os subprodutos industriais, onde se enquadram as cinzas volantes.

A massa específica da cinza volante encontra-se na faixa entre 1,9 e 2,4 g/cm³, não sendo uma característica determinante da qualidade da cinza, mas é um indicativo da dimensão dos grãos. A finura é uma propriedade importante desta pozolana, pois influencia sobretudo na atividade pozolânica, de modo que, quanto mais fina, mais rapidamente elas reagem com o cimento (ISAIA, 1991).

Com relação à carbonatação dos concretos com cinza volante, vários estudos demonstram que o pH não é substancialmente reduzido para promover a despassivação do aço. Na pesquisa como a de Diamond (1982), investigando dois tipos de pasta de cimento com cinzas volantes, foi observado que a alcalinidade é mais dependente dos teores de

hidróxido de sódio e potássio provenientes do cimento do que do hidróxido de cálcio liberado das reações de hidratação.

Hoppe (2008), em seu programa experimental, testou a utilização de cinza volante como material substituinte ao clínquer na composição de cimento Portland pozolânico requer uma ampla caracterização das suas propriedades físico-químicas, a fim de melhor avaliar o seu efeito, além disso, o autor fez observações como:

1. Como aglomerante hidráulico, em condições propícias para que a fase vítrea seja solubilizada e sofra interação com o hidróxido de cálcio na formação de hidratos;
2. Como material inerte, exercendo a função de material de enchimento – efeito filler;
3. Como ponto preferencial de nucleação na formação dos compostos hidratados, contribuindo para a aceleração da hidratação do cimento, aumentando o calor máximo liberado no mesmo período de reação.

Quando finamente moída, a fase vítrea da cinza volante na presença de umidade reage quimicamente com o hidróxido de cálcio, à temperatura ambiente, formando compostos com propriedades cimentícias. O teor de fase vítrea, bem como outros fatores intervenientes na cinética de reação da cinza volante ainda são pouco explorados (HOPPE, 2008).

Quanto às características físicas, as partículas das cinzas volantes apresentam uma forma esférica de dois tipos: sólidas (cenosféricas) e ocas (plerosferas), observa-se na figura 11, as quais são essencialmente vítreas (cerca de 80%), e têm uma finura elevada (AZEVEDO 2002). Algumas cinzas apresentam também partículas irregulares ou angulares. Tais partículas, majoritariamente, apresentam um diâmetro compreendido entre menos de 1 μm e 150 μm , podendo ser mais finas ou mais grossas do que as de cimento. O diâmetro médio das partículas de cinzas volantes é de cerca de 7 μm a 12 μm (Joshi e Lohtia, 1997), valor semelhante às do cimento. A superfície específica, aferida pelo método de Blaine, varia, em geral, de 250 m^2/kg a 550 m^2/kg (ALONSO E WESCHE, 1991).

Malhotra e Mehta, 1996 apresentam uma comparação entre o cimento Portland, as cinzas volantes de reduzido teor de cálcio, as cinzas volantes de elevado teor de cálcio e as sílicas de fumo, baseada na análise granulométrica de materiais típicos (Figura 12).

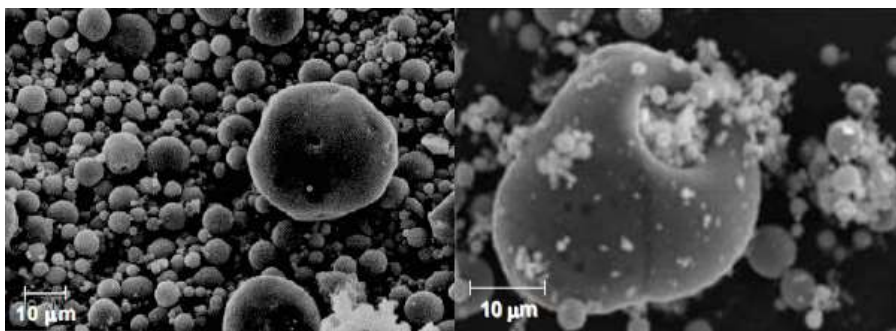


Figura11 - a.Partículas esféricas; b. Plerosfera contendo partículas cenosféricas (AZEVEDO, 2002)

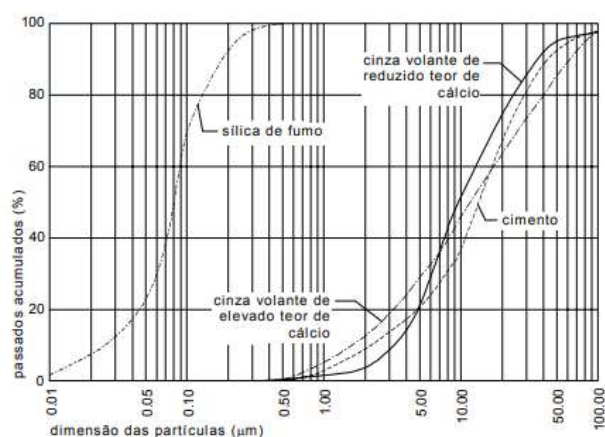


Figura12: Análise granulométrica comparativa de materiais típicos: cimento portland, cinza volante de reduzido teor de cálcio, cinza volante de elevado teor de cálcio e sílica ativa (MALHOTRA E MEHTA, 1996).

Apesar de não haver acordo quanto à forma mais eficaz de aferir a finura das cinzas volantes, é consensual que maiores finuras conduzem a maior atividade pozolânica. Como a maioria das reações químicas ocorre mais rapidamente com o aumento da finura das partículas, é previsto que a atividade pozolânica de uma cinza volante seja dependente da área disponível para reação (JALALI, 1991, NEVILLE, 1995). A forma esférica das partículas é particularmente vantajosa sob o ponto de vista da exigência de água e a elevada superfície específica indica que o material apresenta uma elevada reatividade com o hidróxido de cálcio (NEVILLE, 1995).

Quanto às características químicas, a composição química das cinzas volantes depende da classe e da quantidade de material mineral existente no carvão utilizado. No entanto, a grande maioria apresenta como principais constituintes compostos químicos e cristais de sílica, SiO_2 , alumina, Al_2O_3 , óxido férrico, Fe_2O_3 , e cal, CaO . Em quantidades bastante inferiores, existem outros componentes como MgO , Na_2O , K_2O , SO_3MnO e TiO_2 . As cinzas volantes contêm, também, partículas de carbono as quais não foram consumidas na combustão (Estévez, Gutiérrez, 1990 e Alonso, Wesche, 1991, Malhotra e Ramezaniapour,

1994, ACI Committee 232, 1996). Os quatro componentes principais das cinzas registam variações significativas, podendo apresentar valores compreendidos, de acordo com o ACI Committee 232, 1996, entre os seguintes: SiO_2 – 35% a 60%; Al_2O_3 – 10% a 30%; Fe_2O_3 – 4% a 20%; CaO – 1% a 35% (AZEVEDO, 2002).

A pozolanicidade das cinzas está intimamente relacionada com o teor de SiO_2 , visto ser a sílica amorfa que se combina com a cal livre e a água dando origem à formação de quantidades suplementares de C-S-H. Alonso e Wesche (1991) em seu trabalho, observou que cinzas com conteúdo de SiO_2 inferiores a 35% são praticamente inativas como pozolanas e não devem ser incorporadas no concreto. No entanto as opiniões de outros autores como Halstead (1986), Mehta (1985) e Joshi e Lohtia (1997) divergem dos já mencionados, visto estes considerarem que no que diz respeito a composição química, com exceção do teor de cálcio, a variação dos constituintes das cinzas volantes influenciam de forma independente de suas propriedades pozolânicas ou cimentícias. Alonso e Wesche (1991) indicam, também, que cinzas volantes com elevado teor de cal (15% a 40%) pode ser dotado de propriedades aglomerantes e hidráulicas e que a sua adição em concretos deve ser evitada.

Segundo Jalali (1991), os sulfatos, SO_3 , podem afetar a quantidade apropriada de cinzas volantes em relação ao desenvolvimento das características mecânicas e do tempo de pega. Um teor máximo é considerado necessário, evitando um excesso de SO_3 contido no concreto endurecido que poderá contribuir significativamente para um comportamento desfavorável quando o concreto estiver sujeito a ambientes particularmente propícios ao ataque de sulfatos.

O carbono presente nas cinzas volantes é resultado da combustão incompleta do carvão e dos aditivos orgânicos utilizados no processo da sua recolha. Em geral, o teor de carbono não é quantificado diretamente, mas sim recorrendo à determinação do teor em inqueimados (perda ao fogo) (AZEVEDO, 2002). O teor de material não-queimado inclui, além do carbono livre, perdas de água e dióxido de carbono provenientes dos hidratos e dos carbonatos presentes nas cinzas volantes, sendo estimado como aproximadamente igual ao conteúdo de carbono (JALALI, 1991).

Segundo Azevedo (2002), cinzas volantes de elevado teor de cálcio (pertencentes a classe C) apresentam perda ao fogo, em geral, inferior a 1%, enquanto que as da classe F podem atingir valores até cerca de 20%. A contribuição da quantidade de carbono presente nas cinzas é decisiva na exigência de água de pastas, argamassas e concretos. O total de água necessário à obtenção de uma pasta de consistência normal é tanto maior quanto maior for o teor em carbono.

O carbono contido nas cinzas volantes apresenta porosidade elevada e grande superfície específica, sendo capaz de absorver quantidades significativas não só de água, como de aditivos incluídos no traço do concreto, como aditivos superplastificantes, incorporadores de ar ou retardadores de pega. Tendo isso em vista Alonso e Wesche (1991), em seu trabalho concluem que, geralmente quanto menor for o teor de carbono melhor será a cinza volante para aplicação em argamassas e concretos.

2.4 Escória de alto forno

A escória de alto forno é um resíduo da produção de ferro gusa em alto forno resultante da combinação dos minerais provenientes de minério de ferro, das cinzas do coque ou do carvão vegetal e do calcário utilizado como fundente (MOREIRA 2006). O carvão vegetal é proveniente da carbonização da madeira com um teor de carbono fixo (entre 56% e 75%) e o coque é proveniente do carvão mineral com teor de carbono fixo em torno de 88% (JACOMINO et al., 2002). Existem outros materiais tais como: sulfetos de cálcio e manganês, etc.

A Tabela 7 apresenta as composições químicas típicas das escórias produzidas pelos diferentes processos (JOHN, 1995).

Tabela 7- Composição das escórias de alto-forno no Brasil, comparativamente ao Cimento Portland Comum (JOHN, 1995).

	Escória Básica	Escória Ácida	Cimento Portland
CaO	40 - 45	24 - 39	66
SiO ₂	30 - 35	38 - 55	22
Al ₂ O ₃	11 - 18	8 - 9	5
MgO	2,5 - 9	1,5 - 9	-
Fe ₂ O ₃	0 - 2	0,4 - 2,5	3
FeO	0 - 2	0,2 - 1,5	-
S	0,5- 1,5	0,03 - 0,2	-
CaO/SiO ₂ média	1,31	0,68	3

Segundo Massucato (2005), a composição química das escórias está relacionada à homogeneidade da escória líquida, a sua elevada capacidade de dessulfuração e a baixa viscosidade. Em sua pesquisa, Almeida, 2014 chegou a conclusão de que a composição química, assim como a estrutura física das escórias de alto-forno, pode variar de acordo com

diferentes fatores como: proporções e constituintes dos materiais utilizados, estado de pureza do material fabricado, fundente, matérias primas, eficiência do forno, métodos de resfriamento e diferenças no processo de fabricação.

Desta forma, do ponto de vista químico, muito das características finais de tal rejeito dependem do rigor dos metalurgistas na hora de fabricá-lo, visto que desvios no processo podem causar demandas significativas de energia e custos adicionais, além de alterar as propriedades, tanto do produto final, quanto do rejeito (ALMEIDA, 2014).

A composição química das escórias de alto forno, obtida sob a forma granular, apresenta como principais constituintes os óxidos de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), óxido de ferro (Fe_2O_3), os quais correspondem a aproximadamente 95% do total. Conclui-se que as escórias de alto forno são rochas metamórficas tipo silicítica, levemente ácidas, com significativo teor em óxidos de cálcio e magnésio (MOREIRA, 2006), além disso observa-se que a escória apresenta os mesmos componentes do cimento Portland.

Devido ao aumento da produção de aço no mundo, a quantidade de escória do alto-forno, que é um subproduto do mesmo, também aumentou (EHRENBERG, 2010). Uma área importante para a utilização de grandes quantidades de escória produzida está na indústria de concreto como um material complementar, embora várias pesquisas também tenham mostrado grande potencial para a utilização de escória como agregados de concreto (PELLEGRINO et al., 2009), a utilização de escórias como substituição parcial do cimento no concreto tem inúmeros benefícios incluindo: redução das emissões de gases com efeito de estufa, boas resistência e durabilidade a longo prazo, redução do consumo de energia e diminuição da utilização recursos naturais (BAGHERI et al., 2012).

Segundo Moreira (2006), os primeiros registros de utilização da escória de alto forno na indústria dos aglomerantes data 1862, quando Eugene Langen, em Troisdord, na França, realizou os primeiros ensaios formais sobre a granulação das escórias vitrificadas, demonstrando que, a partir de escórias básicas, moídas e misturadas com cal hidráulica obtinha-se um material que, apesar de não se igualar a qualidade do cimento Portland, superava os sistemas que só utilizavam cal como ligante (IPT, 1992.).

Segundo Bagheri (2012), o desempenho da escória como material cimentício para adição e sua influência no ganho de resistência e durabilidade no concreto depende de suas características físicas e químicas. A composição química da escória depende principalmente das matérias-primas utilizadas na produção de ferro bruto e sua estrutura física depende do método utilizado para seu resfriamento. Concretos incorporando escórias com maior

alcalinidade e maior quantidade de fase de vítrea têm um ritmo mais rápido de desenvolvimento de propriedades (FARMINGTON HILLS, 2005). A ASTM C989 classificou escórias de acordo com sua reatividade em concreto em três graus de reatividade: Grau 80, Grau 100 e Grau 120 (ASTM C989, 2006).

A escória sai do alto forno na forma de um líquido viscoso com temperatura entre 1350°C e 1500°C contendo 1700 kJ/kg de energia térmica. Se resfriada lentamente, esta energia vai ser perdida para a atmosfera e liberada através da cristalização do líquido, formando cristais diversos, como mervinita, melilita, silicato dicálcico, diopsídio (nas escórias ácidas), entre outros (BAGHERI, 2012). Na condição cristalina a escória não possui capacidade aglomerante, sendo utilizada como agregado para concreto, pavimentação e lastro de vias férreas. Se resfriada bruscamente, de forma que não haja tempo hábil para que o arranjo cristalino ocorra, produz-se um material predominantemente vítreo. A escória vítrea apresenta nível de energia mais elevado do que a cristalina, porque retém a energia de cristalização de aproximadamente 200 kJ/kg, sendo, portanto, termodinamicamente menos estável que as cristalinas (JOHN, 1995).

Além da classificação acima, as escórias também podem ser classificadas de acordo com a sua acidez/basicidade (relação CaO/SiO_2). São elas as ácidas (<1), normalmente produzidas em processos a carvão vegetal, ou básicas (>1) de produtos.

Moreira (2006), em sua pesquisa, explanou sobre a composição química das escórias e suas propriedades físicas, mecânicas e geoquímicas, de interesse para a construção civil, seja para a indústria cimenteira, ou para a produção de agregados artificiais empregados na construção civil, ou para composições de camadas granulares de pavimentos, dependem de vários fatores tais como:

1. Insumos – composição do minério e outros minerais metálicos utilizados;
2. Aditivos minerais especialmente os fundentes - calcário calcítico ou calcário dolomítico;
3. Eficiência de operação dos altos fornos;
4. Sistemas de resfriamentos;
5. Depois de resfriada, da série histórica da produção / estocagem “in natura” e produção / estocagem “após beneficiamento”.

Em sua pesquisa, John e Agopyan (2016), observaram que as características finais da escória são dependentes do processo de resfriamento, e este, governa a microestrutura,

cristalina ou vítrea, com enormes implicações nos seus comportamentos e nas suas aplicações finais, sejam como agregado ou como aglomerante.

Sobre o resfriamento, o qual a partir do mesmo tem-se a geração de escórias com diferentes propriedades e aplicações. Marques (1994) comenta que a temperatura da escória líquida dentro do alto-forno e as condições de resfriamento são fatores que modificam as valências de coordenação e as energias de ligação das escórias e, conseqüentemente, sua reatividade. Salienta-se que a composição química e o grau de vitrificação são os fatores de que mais dependem a atividade hidráulica das escórias (BATAGIN, ESPER, 1988).

A composição mineralógica da escória de alto-forno irá depender do tipo de resfriamento. Quando o resíduo industrial é submetido ao resfriamento rápido, forma-se uma estrutura majoritariamente vítrea o que lhe confere sua aplicação como aditivo ou ligante hidráulico; quando se esfria lentamente, tem-se uma estrutura interna majoritariamente cristalina, desta maneira, este resíduo está apto para ser utilizado como agregado. A escória resfriada lentamente apresenta-se como uma mistura estável composta por silicoaluminato cálcico e magnésio (ROMA, 2016).

As propriedades fundamentais das escórias dependem da hidraulicidade, capacidade ou não de alguns de seus óxidos reagirem em meio saturado, formando sais insolúveis e estáveis que por sua vez depende de sua composição química e principalmente da sua forma de obtenção, seja no estado sólido vítreo resfriado ou no estado sólido cristalino resfriado (MOREIRA, 2006).

Ainda segundo Moreira, 2006, as escórias vítreas mantêm as propriedades hidráulicas desejadas para a indústria cimenteira, pois se comportam termodinamicamente instáveis e hidraulicamente latentes podendo ser ativadas, em função de sua granulometria em meio aquoso. As escórias cristalinas, ou seja, aquelas resfriadas lentamente carecem de propriedades hidráulicas e são em sua maioria, termodinamicamente estáveis, comparativamente às escórias vitrificadas, comportando-se relativamente como agregados inertes, e são classificados na classe 3 - materiais inertes (CONAMA).

Existem duas tecnologias básicas para produção de escórias vítreas. A primeira, prática mais comum nas grandes siderúrgicas, é conhecida como granulação. A granulação da escória de alto-forno foi originalmente introduzida por volta de 1853 por Lange, na Alemanha e mais tarde formalizada por Eugene Langen, em Troisdord, na França 1862, e visava facilitar a sua remoção das siderúrgicas (JOHN, 1995).

Segundo John e Agopyan (2016), neste processo, a escória ainda no estado líquido, em queda livre é interceptada por um jato de água fria com pressão de 0,6 MPa, na quantidade

de 3 ton de água por tonelada de escória, sendo depositada em tanque cheio de água. O choque dos dois materiais provoca o resfriamento brusco da escória e a sua redução a um material granular, de distribuição granulométrica similar à da areia de quartzo natural, porém de forma mais angular. Este processo propicia elevados teores de vidro, sempre acima de 90% e, frequentemente, acima de 97% (JOHN, AGOPYAN, 2016).

O segundo processo de produção de escória vítrea produzida é conhecido como pelotização, porém não é muito utilizado no Brasil. Em tal processo, a escória ainda líquida cai sobre um cilindro dentado giratório (300 rpm), refrigerado por jatos de água fria (1 ton./ton.), que arremessa a escória em grãos para o ar.

O Principal diferencial deste processo é a geração de grãos com granulometria variada. Os de maior diâmetro possuem estrutura porosa e são parcialmente cristalinos, sendo utilizados normalmente como agregado leve. Os grãos menores são similares à areia, de composição vítrea, utilizados como aglomerante (JOHN, AGOPYAN 2016).

A produção anual de escórias de alto forno no Brasil em 1996 foi de 6,4 milhões de toneladas, sendo que 0,7 milhões na resfriadas lentamente e o restante granulado, sendo, portanto, adequado a reciclagem como aglomerantes. Vale ressaltar que, apesar da comprovada utilidade na construção civil, nem toda a escória granulada, mesmo a de composição básica, é consumida pela indústria cimenteira, permanecendo acumulada em aterros.

A fração de escória resfriada lentamente é utilizada internacionalmente como agregado para concreto, base para pavimentação, mas seu uso não é ainda difundido no Brasil, onde a fração granulada acumula-se nas usinas. Já no mercado norte-americano 85% dos 11,8 Mton. de escória de alto forno produzidas anualmente é resfriada lentamente e comercializada como agregado (JOHN, AGOPYAN 2016).

Além disso, no Japão e alguns países da Europa, utiliza-se a escória de alto-forno cristalizada, como agregado graúdo e miúdo para concreto de cimento Portland. Países como a Bélgica, Reino Unido e França estabeleceram limites claros e rigorosos preconizados por normas técnicas específicas (BATTAGIN, SBRIGHI 2002).

Na Alemanha, esse coproduto é aplicado como agregado na construção de estradas de rodagem, juntamente com escórias brutas, assim como na produção de concretos e blocos para vedação vertical (ALMEIDA, 2014).

As escórias siderúrgicas podem agregar valor quando empregadas na construção civil como substituição de matérias-primas em estradas, concreto e cimento. Estes resíduos podem ser aplicados em base e sub-base de pavimento, lastro de ferrovias, agregado graúdo

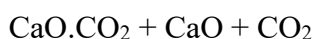
em revestimento asfáltico, material de aterro, agregados no concreto, matéria-prima na produção de cimento (VIKLUND et al., 1999).

No Brasil, pesquisas realizadas pela Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) e pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) sobre a caracterização e emprego de escórias de alto-forno, como aglomerante e agregado, em estado bruto, para o concreto, estão contribuindo para consolidação do aproveitamento deste resíduo no setor da construção civil (ALMEIDA, 2014).

Alguns estudos como o de Queiroz et al., 2007 que avaliou a resistência à compressão axial em estruturas de concreto produzidas com substituição da brita gnaiss pela escória de alto-forno a carvão vegetal britada, cujos resultados mostraram um aumento médio de 6.9 % na resistência dos concretos produzidos com o resíduo industrial, e Rosário et al., 2010, o qual analisou as propriedades de concretos produzidos com vários percentuais de substituição do agregado natural (seixo) pelo resíduo siderúrgico (escória de alto-forno), com a constatação final com presença de um teor ideal de substituição de aproximadamente 25 % com o aumento da resistência mecânica, reforçando a possibilidade de se aplicar este coproduto na produção de concretos, mostram um cenário otimista ao uso de tais materiais.

Em sua pesquisa, no que tange a reciclagem da escória, John e Agopyan (2016), observaram que a viabilidade da mistura da escória granulada moída com o clínquer Portland sendo essa uma das formas mais antigas de reciclagem da escória. Atualmente a reciclagem na produção de cimento consome boa parte das escórias geradas no Brasil, mas ainda existem sobras significativas e enormes pilhas de estoque (ALVIM, 2016) e

A reciclagem da escória de alto forno na produção de cimento é uma aplicação que teve início no Brasil no início da década de 50 (JOHN, 1995). Entre suas vantagens, está a permissão de redução da poluição emitida na produção do clínquer. A produção do clínquer implica na calcinação de calcário, que libera grande quantidade de CO₂, responsável pelo efeito estufa conforme a reação abaixo (JOHN, AGOPYAN 2016):



Além da redução da quantidade CO₂ pela descarbonatação, é também reduzida a quantidade de combustível, uma vez que a escória não precisa passar pelo processo de calcinação. Esta redução de poluentes devido a economia de combustível varia com o teor de adição, tendo sido estimada por YAMAMOTO et al., 1997 entre 274 e 321 kg de CO₂ por tonelada de clínquer, além da redução de outros poluentes, como o SO₂. De acordo com

tais autores, nas condições da indústria de cimento brasileira, a substituição de 60% do clínquer por escória de alto forno permite uma redução de CO₂ de 494 kg/ton cimento.

Além das vantagens mais “palpáveis”, um aspecto raramente considerado é que a parte deste CO₂ é reabsorvido na forma de carbonatação do concreto. Além disso, a redução dos aterros também deve ser incluída entre os benefícios ambientais da reciclagem da escória (JOHN, AGOPYAN 2016)

No que tange a produção de cimento Portland com escória, entre as vantagens temos a redução do calor de hidratação (fator importante em grandes construções devido a fissuração), controle da reação álcali-agregado cujos prejuízos incluem o colapso de estruturas expostas a umidade e a melhoria da resistência contra a penetração de cloretos (JOHN, AGOPYAN 2016).

2.5 Misturas ternárias

Segundo Baghery (2012) cimentos ternários são cimentos Portland com adição de dois materiais cimentícios e ou pozolânicos suplementares), para combinar os benefícios de cada material suplementar e minimizar seus efeitos adversos, tem sido buscado pelos pesquisadores.

A maior parte dos trabalhos recentes sobre cimentos ternários basearam-se na utilização de sílica ativa com outro material adicional de cimento, como escória ou cinzas. É bem conhecido que a adição de sílica ativa resulta numa melhoria considerável das propriedades mecânicas e de durabilidade dos concretos.

Vale considerar que o custo elevado e a disponibilidade limitada de sílica ativa, além de problemas de construtivos, tais como dificuldades de dispersão e aumento da demanda de água, se mostram ser empecilhos no uso de tal material em dosagens muito superiores a 5% (MINDESS et al., 2002).

Devido à relativamente baixa necessidade de água no uso da escória, o uso combinado deste material com a sílica ativa pode superar a alta demanda de água de misturas binárias contendo sílica ativa. Assim como, o aumento da exsudação e baixa coesão, que comumente são atribuídos a misturas contendo escória, podem ser superados através do uso simultâneo com sílica ativa (SIVASUDARAM, 2004). Abaixo, seguem alguns resultados dos principais trabalhos na área de cimentos ternários.

Os resultados de Thomas et al., 2007 mostram que a resistência à compressão do concreto ternário contendo 20-25% de escória e 3-5% de sílica aos 7 dias é quase igual a resistência à compressão da mistura de referência e, aos 28 dias a excede. Resultados de Bleszynski et al., 2002 indicam que a utilização de misturas ternárias contendo 35% de escória e 4-6% de sílica ativa compensariam a queda de resistência a 28 dias de misturas binárias contendo 35% de escória em comparação com a mistura de referência.

Lane e Ozyildirim (1999), em sua pesquisa notaram que a expansão de concretos ternários durante reação de sílica alcalina, foi menor do que em concretos binários de referência contendo a mesma quantidade de cada material suplementar. Observou-se também que a expansão do concreto ternário contendo 25% de escória e 2,5% de sílica ativa foi menor do que no concreto binário contendo 50% de escória.

Quanto à durabilidade em meio contendo sulfato os resultados de Thomas et al., 2007 indicam que a expansão devido ao ataque de sulfato da mistura ternária contendo sílica ativa e escória após 12 meses é inferior à mistura contendo cimento tipo CP V.

Resultados das pesquisas de Ahmed et al., 2008 sobre a penetração de cloretos no concreto mostraram que as misturas ternárias contendo 10% de sílica ativa e quantidades variáveis de escória têm melhor desempenho em comparação com concretos binários contendo escória e a mistura de referência. Resultados de Bleszynski et al., 2002 mostram que o concreto ternário contendo 25% de escória e 3,8% de sílica ativa após 8 anos de exposição ao ambiente de cloreto tem menor profundidade de penetração de cloreto em comparação com a mistura de referência. Além disso, o coeficiente de difusão de cloreto no concreto ternário contendo escória e sílica ativa é menor do que o concreto de referência e em concretos binários.

Os resultados de Thomas et al., 2007 mostraram que a penetração de cloretos e a resistência do concreto ternário contendo escórias e sílica ativa é aproximadamente o mesmo do concreto binário contendo sílica com uma relação água / cimento aos 28 e 56 dias. Mas após 2 anos, o coeficiente de difusão de cloreto do concreto no teste RCPT (permeabilidade à ataque de cloretos) de concreto ternário é significativamente inferior ao do concreto binário contendo sílica ativa. Os resultados achados de Lee et al., 2005 mostraram que concretos ternários contendo escórias e sílica têm melhor desempenho em ambientes marinhos em comparação com as misturas de controle.

Nas várias pesquisas citadas acima, a escória usada foi qualificada como adequada, as pesquisas as quais não mencionam se é adequada ou não, os resultados de misturas binárias com escórias relatadas mostram que ela é de grau 100 ou superior. Infelizmente dados com

relação ao desempenho mecânico de concretos ternários contendo escórias de baixa reatividade e sílica que possam promover a utilização de tais escórias em concreto são escassos.

O autor Kandasamy (2014), fez um programa experimental com intuito de avaliar a durabilidade de misturas ternárias contendo cinza e escória com alto teor de cálcio contra o ataque de sulfatos. Uma maneira em que a escória é esperada para reduzir a expansão do sulfato é através da ligação do Al_3^+ em seu baixo Ca / Si C-S-H. Por conseguinte, a capacidade dos produtos de hidratação de escória para ligar Al_3^+ poderia ligar o Al_3^+ reativo a partir do concreto e assim ajudar na redução da alumina disponível para a formação de etringita. Os resultados de Kasandamy, 2008 mostram que a adição de escória ao Concreto aumenta a resistência da mistura ao ataque de sulfato.

Segundo a pesquisa do autor, as escórias de alto-forno granulado de teor de alumina maior que 11% foram encontradas eficazes na atenuação dos álcalis (sódio ou potássio), sulfato (especificamente sulfato de sódio), em amostras submersas na solução de sulfato. No entanto, o caso não é o mesmo para amostras parcialmente ou ciclicamente submersas em solução de sulfato, onde a presença de escória acelerou a deterioração. Isto é atribuível à formação de cristais de sal na parte do concreto não submersa em solução. Em contrapartida, Gollop e Taylor descobriram que a alumina de escória é incorporada na fase C-S-H ou tipo hidrotalcite [$Mg^+ Al^+ (OH)_2$].

Richerdson e Grove mostraram que C-S-H de baixa relação Ca/Si incorpora mais alumina. Gollop e Taylor descobriram que de um terço a metade da alumina em escória é incorporada na fase do tipo hidrotalcite. Após 20 anos de hidratação, Taylor et al. mostraram que a relação Ca/Si de C-S-H de cimento Portland / pasta de escória diminui e o Mg/Al da hidrotalcite, referido no artigo como Mg-Al camada de fase de hidróxido dupla (LDH), também diminui.

Esta conclusão posterior sugere que com hidratação de escória, mais alumina é incorporada nos produtos de hidratação. Gollop, Taylor 1996 relataram que a alumina incorporada em C-S-H ou as fases semelhantes à hidrotalcite não estão disponíveis para formar etringita. Um outro efeito positivo da escória é a redução do hidróxido de cálcio, bem como o refino da estrutura dos poros. Este último é reivindicado por Gollop, Taylor 1996 para acomodar mais etringita sem expansão excessiva devido ao grande número de poros finos. Os poros finos promovem a formação de cristais breves de etringita, porém com uma pressão menos expansiva.

No trabalho de Shehata, 2002 tem-se a investigação das misturas, contendo cimento Portland, sílica ativa e cinza volante, quanto a expansão devido a reação álcali agregado. Segundo o autor, os efeitos de pozolanas ou escórias são amplamente difundidos no meio científico, enquanto o uso de diferentes quantidades de cinza volante a fim de controlar o efeito da reação álcali agregado são escassas, sendo os poucos trabalhos sobre tal assunto favoráveis ao seu uso a longo prazo (20-30%), quando esta apresenta uma baixa taxa de cálcio em sua composição. Quanto a sílica ativa, em condições similares, sua substituição deve ser em torno de 10%. Substituições maiores que 50% de cinza volante e 10% de sílica, não são consideradas aceitáveis para algumas construções.

Gao, 2013 por sua vez, realizou um estudo microscópico das misturas ternárias, porém utilizando sílica em conjunto com filler calcário. Além disso, o autor cita os cimentos ternários sendo solicitados de forma diferentes às outras pesquisas já citadas, por exemplo em concretos de alto desempenho e concreto auto adensável. O autor gera uma discussão sobre o que causa o aumento de resistência dos espécimes. A dúvida gira em torno do efeito químico das adições ou do efeito físico (efeito filler). Finalmente, com análise microscópica, conclui-se que o efeito é em sua maioria químico, apesar do ganho de resistência também ser associado ao fechamento de poros no interior das argamassas testadas.

Em seu trabalho, Zhu, 2014 investiga os resultados de ductilidade e resistência a compressão de 12 tipos diferentes de mistura, entre elas misturas binárias e ternárias, com adições de cinza volante, sílica ativa e escória de alto forno. A relação água/aglomerante foi fixada em 0,25. Os valores de substituição para as misturas binárias foram 50%, 60%, 70% e 80%, respectivamente cinza + cimento e sílica ativa + cimento. No caso das misturas ternárias (cinza + sílica ativa + cimento e cinza volante + escória + cimento), o valor de substituição foi fixado em 70%, sendo as razões cinza/sílica e cinza/escória variam nas diferentes amostras. A ductilidade e resistência a compressão das 12 diferentes amostras foram medidas pelo ensaio de flexão em 4 pontos e resistência a compressão axial, respectivamente.

Nos sistemas com misturas binárias, a deflexão obtida no ensaio de 4 pontos, é melhorada pela presença de cinza volante e escória em substituição ao cimento. Além disso, a cinza volante se mostra mais efetiva do que a escória no ensaio. Para as misturas ternárias, a deflexão se mostra menor quando a razão entre escória e cinza volante aumenta. No entanto, utilizando uma combinação de 70% de cinza e sílica enfraquece a deflexão.

Nas misturas binárias, a resistência a compressão, em geral se torna menor com o aumento de conteúdo mineral (visto o cimento ser o maior responsável pela resistência a

compressão), especialmente com a utilização de volumes consideráveis de cinza volante. Logo, tal resultado era esperado.

Para as misturas ternárias, a combinação de materiais é capaz de melhorar a resistência a compressão, especialmente nas primeiras idades. Além disso, tal resistência permanece praticamente inalterada durante a cura.

Em termos de correlação, a deflexão, ductilidade e energia de fratura são inversamente proporcionais a resistência a compressão. Porém, a resistência a flexão, fissuramento e carga de pico são diretamente proporcionais com a resistência a compressão. Quando a resistência a compressão é mantida em intervalos limitados o valor desejado dos parâmetros relacionados na curva carga x deflexão pode ser obtidos com as proporções.

Quanto ao problema de hidratação das misturas ternárias, Singh (2015), trouxe novos questionamentos sobre a química de tais sistemas. Em seu trabalho, usou as técnicas de calorimetria para medir o comportamento dos elementos com o calor de hidratação. Com o preenchimento dos poros com o uso de cinza volante, obtêm-se uma melhoria do empacotamento, melhorando assim a densidade, além de prover núcleos adicionais para a hidratação. Por meio do efeito filler, a cinza volante promove melhorias na hidratação, porém não reage quimicamente até os 7 dias.

Devido a baixa superfície de contato, a cinza apresenta relativamente baixa atividade pozolânica até um certo período de tempo. No entanto, após as primeiras idades de hidratação, as reações pozolânicas das cinzas com Ca(OH)_2 começa e C-S-H é formado. A grande desvantagem na adição de sílica é a baixa resistência nas primeiras idades. A fim de reverter al desvantagem, o autor propõe combinar a cinza com outra adição mineral. A sílica ativa se mostra uma solução para o problema de ativação da cinza, devido sua natureza altamente reativa (SINGH, 2015).

Os resultados do trabalho de Singh (2015) mostraram que a adição de sílica a amostra com 20 % de substituição de cimento com 20% de escória, acelera o processo de hidratação e melhora a reação pozolânica em até 3 dias de hidratação. Ademais, os resultados de resistência a compressão são comparáveis aos da mistura de referência (apenas cimento e escória). Aumentando a dosagem de sílica ativa, eleva a resistência a compressão em relação a mistura de referência, no entanto a combinação adequada de sílica e escória minimiza as deficiências do cimento com escória, sendo possível ser usada sem ser ativada.

Bentz (2015), em seu trabalho apresentou propostas de traços para uma série de seis concretos, sendo um de referência e cinco de misturas ternárias com cinza volante e pó de

calcário, com as taxas de substituição do cimento variando em 40% ou 60%, fixando abatimento de 150 mm. Os autores dão ênfase a resistividade elétrica das amostras.

Segundo o autor, outros estudos indicaram que uma das desvantagens de tais misturas, atrasos de tempo de endurecimento excessivos, pode ser melhorada pela substituição baseada 1/4 das cinzas volantes em uma mistura por um fino pó de calcário com um diâmetro de partícula mediano na ordem de grandeza de 1 μm . Reduções na proporção água/cimento e trocar o tipo de cimento também ajudaram a melhorar as misturas ternárias. No entanto, também é sabido que dosagens com muito cimento pode induzir retardamento das reações de hidratação e atividade pozolânica, o que comprometeria a performance do pó de calcário.

No estudo de Darsanasiri, 2018 foi utilizado misturas ternárias contendo cinza de casca de arroz, escória de alto forno e cinza volante proveniente de carvão. Notou-se que a grande quantidade de SiO_2 amorfa presente na cinza de casca de arroz torna tal resíduo adequado devido aos produtos álcali ativos, visto tal produto ser rico em alumina.

Ainda segundo Darsanasiri (2018), através dos estudos de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV, verificou-se que as cinzas de carvão não-reagido e partículas de escória podem ser detectadas e estão bem integrados com o gel de aluminossilicatos alcalino e a cinza de casca de arroz não puderam ser identificadas entre os produtos de hidratação, que poderia ser explicado pela alta reatividade da cinza da casca de arroz e sua integração completa na pasta hidratada. Hidratos parecem formar estruturas densas com baixa porosidade.

Nos estudos de Andrade et. al., 2018, verificou-se que o uso de metacaulin e microssílica em cimentos de proporções ternárias têm um efeito sinérgico na hidratação das pastas de cimento. Os resultados obtidos destacam o alto potencial das misturas de cimento ternário produzidas com metacaulin e microssílica para a produção de materiais cimentícios de alta performance.

Ainda segundo Andrade et. al., 2018 o uso de Metacaulin e microssílica apresentaram um maior refinamento de poros nas misturas ternárias do que as misturas binárias, explicando os melhores resultados da resistência à compressão.

3 RESÍDUOS INDUSTRIAIS: LOCALIZAÇÃO E CONTEXTO GEOLÓGICO DA OCORRÊNCIA

A formação geológica das regiões de coleta pouco influenciou no presente trabalho, considerando que os materiais estudados ocorreram no depósito de resíduo das plantas industriais, refino de alumina e produção de ferro gusa, porém cabe salientar que a região possui forte presença de indústrias de mineração e beneficiamento com elevada geração de resíduos.

Os resíduos industriais utilizados nesta pesquisa foram a Escória de Alto Forno – EAF e as Cinzas Volantes – CV, coletados na sua forma “in natura” de uma indústria de ferro-gusa, localizada na cidade de Marabá, km 425 da rodovia PA-150 - Distrito Industrial e na indústria de beneficiamento de Bauxita localizada na região da cidade de Barcarena, rodovia PA-481, km 12 s/n Distrito de Barcarena, respectivamente, ambos dos municípios localizados no estado do Pará, conforme ilustrado na Figura 13.

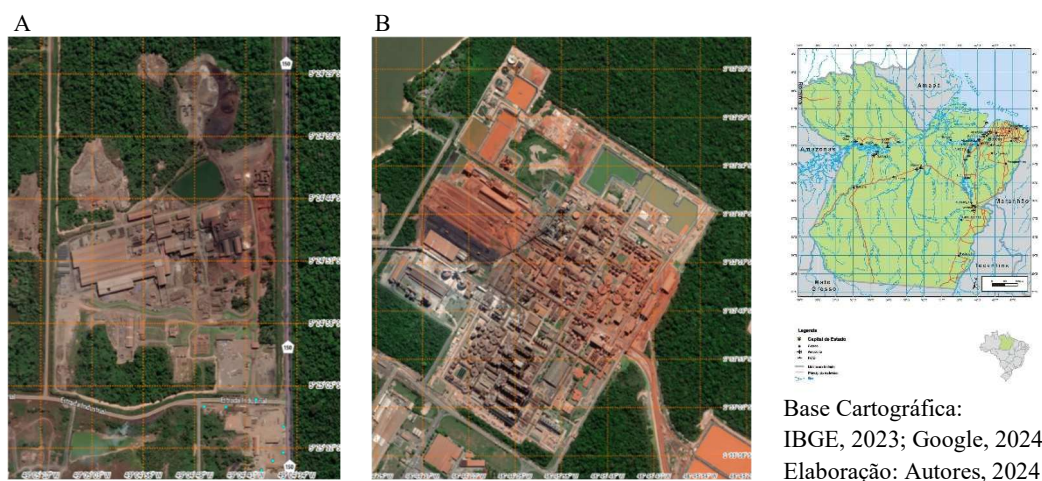


Figura13: Plantas das indústrias - a) Ferro gusa no município de Marabá/PA, b) Alumina no município de Barcarena.

A região de Barcarena abriga a maior indústria de refinamento de alumina fora da china. A refinaria recebe matéria prima da região de Parauapebas através do minério duto que é processada para produção de liga metálica. Neste trabalho é estudado a cinza de carvão coque gerada neste processo. Já a indústria de produção de ferro gusa é Siderúrgica Norte Brasil S.A – SINOBRAS localizada na região de Marabá, utiliza o minério de ferro da região de Carajás e possui produção de mais de 850 mil toneladas/ano, gerando no processo o resíduo denominado Escoria de Alto Forno - EAF.

3.1 Metodologia

Para definição da metodologia do trabalho faz necessário conhecimento do enquadramento deste trabalho nos métodos já estudados.

Pode-se definir método como caminho para se chegar a determinado fim. E método científico como o conjunto de procedimentos intelectuais e técnicos adotados para se atingir o conhecimento (Gil, 2008), ou seja, significa o estudo dos caminhos, dos instrumentos utilizados para fazer uma pesquisa científica.

Contudo é importante salientar a diferença entre metodologia e método. A metodologia se interessa pela validade do caminho escolhido para se chegar ao fim proposto pela pesquisa; portanto, não deve ser confundida com o conteúdo (teoria) nem com os procedimentos (métodos e técnicas).

O método exploratório tem como objetivo proporcionar maior familiaridade com o problema, com vistas a torná-lo mais explícito ou a construir hipóteses. A grande maioria dessas pesquisas envolve: (a) levantamento bibliográfico; (b) entrevistas com pessoas que tiveram experiências práticas com o problema pesquisado; e (c) análise de exemplos que estimulem a compreensão (GIL, 2007), citado por (SILVEIRA; CÓRDOBA, 2009).

A presente pesquisa é do tipo exploratória, pois busca maior familiaridade com o problema fixado e torná-lo compreensível. Também possui abordagem quantitativa tendo em vista que, traduz as informações descritas em dados quantificáveis.

Esta tese foi formatada seguindo modelo de formatação em artigos científicos, amplamente utilizado pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - PPGECC da UFPA de modo a viabilizar a divulgação e publicação das pesquisas e teses executadas no âmbito do programa. Abaixo seguimos a apresentação simplificada dos capítulos desta tese para melhor entendimento do modelo.

1. Introdução/Justificativa Geral da Pesquisa
2. Revisão Bibliográfica Geral
3. Resíduos industriais: localização e contexto geológico da ocorrência
4. Resíduos Industriais da Amazônia para Produção de Cimento Híbrido de Misturas Ternárias
5. Resíduos Industriais da Amazônia como Material Suplementar para Produção de Cimento Híbrido de Misturas Ternária
6. Conclusão Geral e Sugestões Futuras
7. Referências Bibliográficas

4 RESÍDUOS INDUSTRIAIS DA AMAZÔNIA PARA PRODUÇÃO DE CIMENTO HÍBRIDO DE MISTURAS TERNÁRIAS

Mike da Silva Pererira¹

Marcelo de Souza Picanço²

¹Autor correspondente – Universidade Federal do Pará – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Rua Augusto Corrêa, nº01, Guamá – Belém/PA, CEP:66075-110,
mike@ufpa.br

²Universidade Federal do Pará – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil,
marcelosp@ufpa.br

Resumo: As adições minerais podem ser incorporadas ao cimento Portland para produzir cimentos compostos e, atualmente, são indispensáveis para a indústria cimenteira, haja vista as vantagens econômicas e ambientais decorrentes do seu uso. A redução no consumo de clínquer e a adequada destinação dos resíduos industriais justificam a crescente utilização destes subprodutos. Neste sentido, o presente estudo tem como objetivo avaliar o potencial do uso dos resíduos do tipo Escória-de-Alto-Forno - EAF e Cinza Volante - CV, para a produção de um cimento híbrido de misturas ternárias. Para tanto, foi realizado um programa experimental, com o intuito verificar as propriedades físico-químicas e mineralógicas destes dois tipos de resíduos, por meio dos ensaios de granulometria a laser; difração de raios-x (DRX); fluorescência de raios-x, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e índice de atividade pozzolânica. Os resultados aferidos apontaram que a EAF possui características indicadas para ser utilizada como adição cimentante, ao passo que a CV, atendeu a boa parte dos requisitos necessários para ser indicada para o uso como adição pozzolânica. O uso dos subprodutos CV e EAF como adições minerais empregadas ao cimento Portland representa uma alternativa para a logística reversa destes materiais, contribuindo também para a redução dos danos ambientais decorrentes do processo de produção do clínquer.

Palavras-chave: Adições Minerais; Escória de Alto Forno; Cimento Portland Composto.

Abstract: Mineral publications can be used in Portland cement to produce composite cements and are currently indispensable for the cement industry, given the economic and environmental advantages resulting from their use. The reduction in clinker consumption and the appropriate disposal of industrial waste justify the increasing use of these by-products. In this sense, the present study aims to evaluate the potential for using waste of the Blast Furnace Slag - EAF and Fly Ash - CV type, for the production of a hybrid cement from ternary mixtures. To this end, an experimental program was carried out, with the objective of verifying the physicochemical and mineralogical properties of two types of waste, through laser granulometry tests; x-ray diffraction (XRD); x-ray fluorescence, scanning electron microscopy (SEM) and pozzolanic activity index. The measured results showed that an EAF has characteristics indicated to be used as a cementing addition, while the CV met most of the necessary requirements to be indicated for use as a pozzolanic addition. The use of CV and EAF byproducts as mineral publications used in Portland cement represents an alternative for the logistics of reversing these materials, also contributing to the reduction of environmental damage resulting from the clinker production process.

Keywords: Mineral Additions; Blast Furnace Slag; Composite Portland Cement.

1 INTRODUÇÃO

Segundo Silva (2023), o cimento detém papel fundamental entre os materiais empregados para atender as necessidades globais tanto de habitação como de infraestrutura, notadamente pelo fato de ser o principal ingrediente do concreto, um material com resistência e durabilidade, facilmente manipulado para produzir qualquer forma, contorno, textura, cor e outros aspectos estéticos. Contudo, a exemplo de vários outros materiais construtivos, a produção do cimento demanda o consumo de grandes quantidades de energia, tanto na queima de combustíveis fósseis quanto na utilização de energia elétrica para mistura dos elementos constituintes desse material.

Desse modo, a indústria do cimento enfrenta o desafio de reduzir suas emissões de CO₂, considerando que responde por 5% de todas as emissões de origem humana, onde para cada tonelada de cimento, pode ser produzida quase a mesma quantidade de dióxido de carbono (ARRUDA *et al.*, 2023).

Neste sentido, estudos têm sido desenvolvidos com o intuito de apontar uma solução sustentável para a produção do cimento. Sendo assim, as adições minerais têm se apresentado como um produto com qualidades para este fim, pois além de ser uma alternativa mais sustentável, por serem produzidas, em certos casos, a partir de rejeitos industriais, também proporcionam algumas melhorias nas propriedades da pasta cimentícia, como por exemplo, o reforço da zona de transição que por consequência aprimora as características mecânicas da matriz.

Hoppe Filho *et al.*, 2017 afirmam que as adições minerais podem ser incorporadas ao cimento Portland para produzir cimentos compostos. O uso destas adições é indispensável para a indústria cimenteira, haja vista as vantagens econômicas e ambientais propiciadas. A redução no consumo de clínquer e a adequada destinação dos resíduos industriais justificam a crescente utilização destes materiais. Entre os produtos mais utilizados para este fim se destacam os rejeitos provenientes de siderúrgicas, usinas termelétricas, indústrias e mineradoras.

No Estado do Pará, os produtos mais estudados, nos últimos anos, para a produção de adições minerais sustentáveis são os advindos das indústrias de mineração e siderurgia. Neste sentido, a indústria de produção de aço é responsável pela geração de imensas quantidades de resíduos, oriundos das etapas de produção de ferro-gusa, dentre eles a escória de alto-forno (EAF), que é advinda do processo de formação de ferro-gusa e, a cinza volante

(CV) - (resíduo que é formado pela queima do carvão vegetal nos fornos para a produção de aço e alumínio).

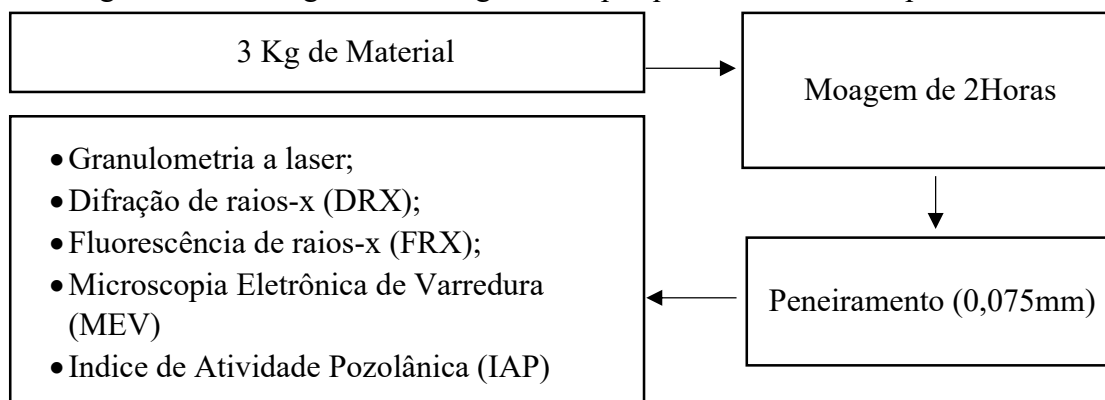
Diante deste contexto, visando a redução da emissão de CO₂ da indústria cimenteira, bem como a realização da logística reversa dos resíduos minerais e industriais produzidos na região, a denominada “mistura ternária” tem se mostrado uma alternativa promissora para a produção de cimento. Segundo Almeida (2014), os cimentos ternários produzidos com o uso desses resíduos conseguem reduzir o consumo de clínquer em até 70%. Porém, ainda existem lacunas de conhecimento acerca da viabilidade técnico-econômica do uso desse tipo de cimento, principalmente, no que diz respeito a sua durabilidade. Ademais, a maioria dos estudos têm avaliado o uso dos resíduos após o processo de calcinação, em temperaturas que variam de 500°C a 900°C, para que haja a ativação pozolânica do material (DHANDAPANI, SANTHANAM, 2017; MARAGHECHI *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2021; ARRUDA *et al.*, 2023).

Segundo Silva e Picanço (2023), a caracterização dos materiais testados para utilização como adições minerais está baseada na aplicação de ensaios para aferir a composição química e mineralógica do material através de técnicas como a espectrografia de energia dispersiva de raios-X (EDX); fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (ATG). Além de ensaios para determinação da densidade, área específica e granulometria. Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo realizar um estudo experimental sobre o potencial do uso dos resíduos do tipo EAF e CV para a produção de um cimento híbrido de misturas ternárias. O diferencial desta pesquisa consiste na possibilidade de utilização, em conjunto, de dois diferentes tipos de adições minerais, constituídas por EAF e CV, para substituição de parte do aglomerante Portland. Ademais, o tratamento empregado para a produção das adições minerais não utiliza nenhum processo de sinterização, com o intuito de reduzir custos e dispêndio de energia, além de propiciar adições geradas, de forma mais sustentável, sem a emissão de poluentes para a atmosfera.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Abaixo apresentamos o fluxo de execução desta etapa de coleta, beneficiamento e ensaios realizados nos materiais desta pesquisa. Sendo que para Cinza Volante, não foi necessário a etapa de moagem, devido suas características *in natura*.

Figura 01 – Fluxograma do Programa de pesquisa - Materiais de partida



2.1 MATERIAIS

Os resíduos industriais utilizados nesta pesquisa foram a Escória de Alto Forno – EAF e as Cinzas Volantes – CV, coletados na sua forma “in natura” de uma indústria de ferro-gusa, localizada na cidade de Marabá/PA e na indústria de beneficiamento de Bauxita localizada na região da cidade de Barcarena no estado do Pará, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 02 – Plantas das indústrias - a) Alumina no município de Barcarena, b) Ferro gusa no município de Marabá/PA



Fonte: Google Maps (2024).

O EAF provém da produção de ferro-gusa em alto-forno, resultante da combinação dos minerais presentes no minério de ferro e das cinzas do coque. O resíduo formado, ainda em sua forma líquida, é direcionado através de canais para os chamados “granuladores”,

onde passa por um resfriamento brusco sob jatos de alta pressão, havendo então a formação da escória granulada de alto-forno, cujo aspecto se assemelha a uma areia grossa. Porém, quando moída e em contato com a água apresenta capacidade hidráulica e propriedade cimentante.

O CV é formado a partir da combustão do carvão mineral, em fornalhas de leito circulante. As cinzas foram coletadas no ciclone instalado na saída da fornalha, não havendo necessidade de desagregação.

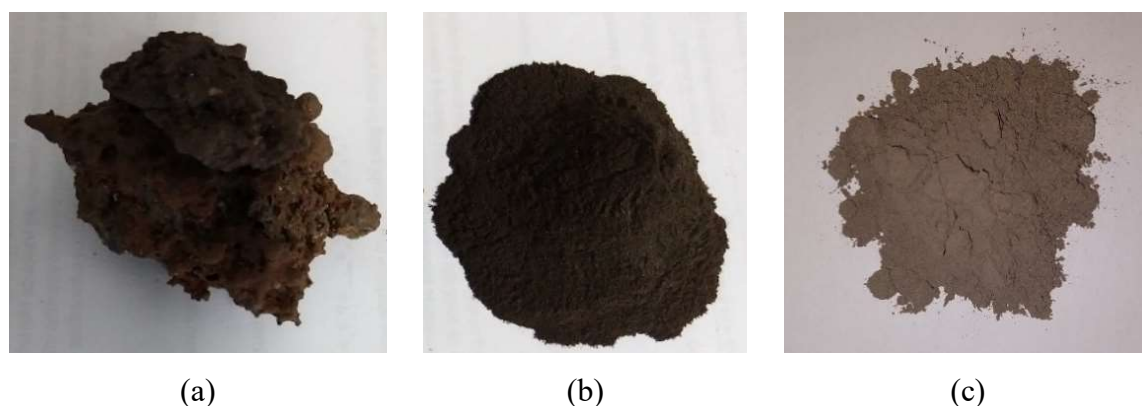
Após a coleta, os resíduos passaram por um processo de beneficiamento para posterior utilização. O EAF foi seco em estufa por 24h e moído por um período de 2 horas, em um moinho de bolas (Figura 3) da marca EMIC, com velocidade de rotação de 12 rpm e volume de carcaça de 20 litros. A carga moedora foi composta por 5 kg esferas para cada 3 kg de resíduo. Após a moagem, o material foi peneirado na peneira de n#200, com abertura de malha de 0,075 mm. O tempo de moagem e as cargas moedoras foram definidas baseadas no estudo de Pimentel *et al.*, (2017), com vistas a atender ao que estipula a NBR 12653 (ABNT, 2014). O CV por sua vez, passou apenas pelo processo de secagem em estufa, por um período de 24 horas, e posterior peneiramento. A aparência dos resíduos EAF e CV estão ilustradas na Figura 4.

Figura 3 – Moinho de bolas do laboratório de engenharia civil.



Fonte: Os Autores (2023)

Figura 4 – EAF - antes do beneficiamento (a), após beneficiamento (b); amostra de CV (c).



Fonte: Os Autores (2023)

Para efeitos comparativos foi utilizado o cimento do tipo CPI-40, por se tratar de um material livre de adições e ser um cimento comercial de livre acesso, a fim de verificar a influência da adição dos resíduos na substituição de parte do clínquer como adições pozolânicas.

2.2 MÉTODOS

Após o processo de beneficiamento, os resíduos EAF e CV foram submetidos aos ensaios de granulometria a laser; difração de raios-x (DRX); fluorescência de raios-x, microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O índice de atividade pozolânica dos materiais foi aferido de acordo com os ensaios descritos pelas NBR 5752 (ABNT, 2014) e NBR 5751 (ABNT, 2015). No primeiro caso, foi determinada a resistência à compressão das argamassas produzidas com cimento Portland, na idade de 28 dias e, no segundo método, foi determinado o desempenho mecânico das argamassas a base de cal, aos 7 dias de cura.

Neste ensaio, conforme explica Hoppe Filho *et al.*, (2017), a reatividade da adição mineral é avaliada por meio do resultado de resistência à compressão, aferido, aos 28 dias de cura, para as argamassas produzidas com substituição parcial do cimento Portland pelo material a ser testado como adição mineral.

Para o ensaio de granulometria a laser as amostras foram imersas em 500 ml de dispersante e, misturadas por meio de um sistema de circulação mecânica, até a completa escoação do dispersante. Após isso, a mistura originada foi separada e dispersa em um banho ultrassônico, e por fim, colocada em um equipamento do tipo *Malvern Mastersizer MicroPlus, MAF 5001*, para determinação do tamanho médio das partículas.

O ensaio de difração de raios-x foi realizado pelo método do pó, e o equipamento utilizado foi o difratômetro para amostras policristalinas modelo DMAXB – Rigaku gerador de RaiosX de 2kW, com radiação de tubo de Cobalto (Cu), CuK α 1 e CuK α 2, operando a 40kV e 30mA. Os padrões de difração foram obtidos no intervalo $2\theta = 5^\circ$ - 120° e passo de $0,02^\circ$ (2θ). A identificação das fases cristalinas presentes ocorreu mediante o uso do catálogo International Centre for Diffraction Data (ICDD) e do programa X'Pert High Score Plus.

O ensaio de fluorescência de raios-x foi executado com pastilhas prensadas, confeccionadas pela mistura e homogeneização na proporção de 3 g do aglutinante para 9 g de amostra previamente seca. Essas pastilhas foram prensadas com uma força de 15 toneladas. As medidas de fluorescência de raios-x (FRX) foram realizadas em um espectrômetro Rigaku, modelo ZSX mini II, equipado com tubo de Rh.

As observações de MEV foram realizadas em microscópio Jeol, modelo JSM 6460 LV, com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado, da Coppe/UFRJ. As amostras do resíduo bruto, após secagem em estufa a 110°C por 24 horas, foram recobertas com ouro em metalizador Shimadzu modelo IC-50.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

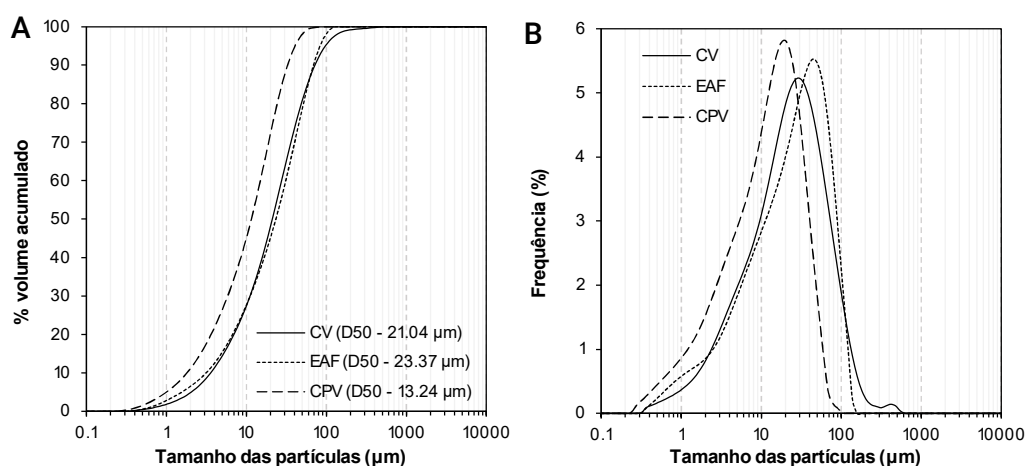
3.1 GRANULOMETRIA A LASER

As Figuras 5a e 5b apresentam, respectivamente, a variação percentual do volume acumulado e a frequência acumulada, obtidas no ensaio de granulometria a laser das amostras analisadas. Pelos resultados apresentados, observa-se que o cimento CPI possui diâmetro de grãos inferior aos das amostras CV e EAF, que por sua vez apresentam distribuição granulométrica muito semelhantes. Ademais, todas as amostras analisadas apresentaram um volume de partículas retidas na peneira de malha de $45\ \mu\text{m}$, inferior a 34%, conforme recomenda a NBR 12653 (ABNT, 2014) para que um material possa ser considerado pozolânico.

Em relação a amostra de escória de alto-forno, observou-se que este material é semelhante a escória granular que foi descrita por Madrid, Garcia e Borges (2016), cujas dimensões, após a moagem, eram menores que $45\ \mu\text{m}$ e área de superfície de 400 a $600\ \text{m}^2/\text{kg}$. A cinza volante, por sua vez, apresenta resultados diferentes do que foi detectado por Pagio *et al.*, 2022 já que os resíduos analisados por estes autores, apresentavam finura superior à do cimento Portland. No entanto, é válido destacar que na referida pesquisa o

material utilizado havia passado pelo processo de calcinação, ao passo que as cinzas utilizadas no presente estudo foram apenas peneiradas.

Figura 5 – Granulometria laser com os volumes volume acumulado (a) e frequências acumuladas (b) das amostra de cimento Portland (CPV), cinza volante (CV) e escória de alto forno (EAF).

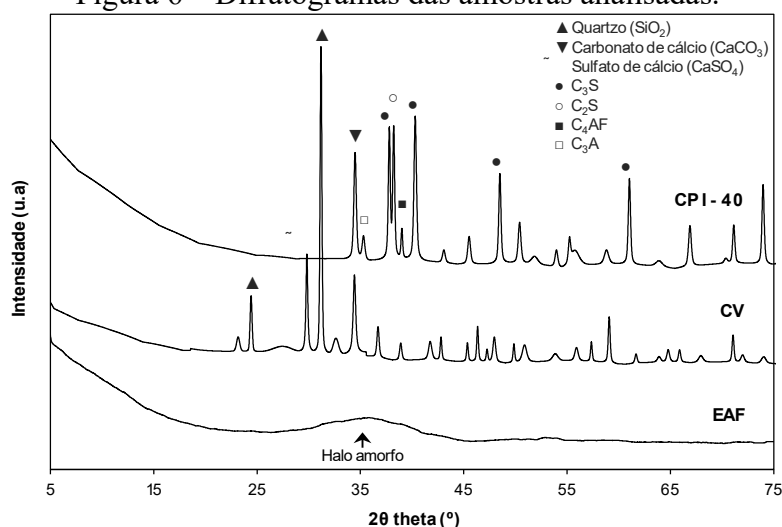


Fonte: Os Autores (2023)

3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 6 apresenta os difratogramas das amostras de EAF, CV e CPI-40. Observa-se que o cimento CPI-40 apresenta as principais fases cristalinas presentes no clínquer Portland – alita (C_3S), belita (C_2S) e aluminato tricálcico (C_3A), além de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e, ferrita (C_4AF).

Figura 6 – Difratogramas das amostras analisadas.



Fonte: Os Autores (2023).

A escória de alto-forno é caracterizada como um material amorfo, com fase vítrea de escória básica, o que indica a presença de um material sem estrutura cristalina definida, fruto do resfriamento brusco durante a formação do material, conforme identificado, anteriormente, no trabalho de Costa *et al.*, (2019).

Estes resultados vão de encontro ao que foi encontrado por Souza (2021), que verificou que a escória de alto-forno por ele estudada apresentava fases cristalinas, com maior predominância de Quartzo (SiO_2), em relação aos picos de calcita (CaCO_3) e hematita (Fe_2O_3).

Esta diferença de resultados verificada na literatura existente sobre o assunto pode ser explicada pela forma de obtenção da escória. Conforme Michianski e Santos (2019), quando a escória de alto-forno é resfriada rapidamente, através de um choque térmico, com água fria, seus átomos ficam desordenados, resultando em um material amorfo, com características básicas.

Por outro lado, quando o resfriamento se dá lentamente, em temperatura ambiente, ocorre a geração de átomos bem-ordenados, caracterizando um material cristalino, com características ácidas.

A cinza volante também se apresenta como substância cristalina, com picos cristalinos referentes ao quartzo (SiO_2), cuja presença é justificada pela obtenção do produto a partir do carvão vegetal, haja vista que não ocorre a fundição nas condições de queima das usinas termoeletricas, conforme explica Medeiros (2015).

3.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A Tabela 1 apresenta os resultados de FRX das amostras analisadas, pelos quais é possível verificar que a amostra de CV possui um valor do somatório dos teores de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ maior que 50%, atendendo às especificações da NBR 12653 (ABNT, 2014) para ser considerado um material pozolânico pertencente a classe E. Por outro lado, a amostra de EAF atingiu um percentual de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ de apenas 35,9%, enquanto o CPI-40 atingiu um somatório de 14,45%.

Tabela 1 - Resultados obtidos por meio da Fluorescência de Raios-X das amostras analisadas.

Elemento	Amostra		
	EAF	CV	CPI-40
SiO ₂	22%	23,16%	7,07%
Al ₂ O ₃	5,49%	7,57%	1,16%
Fe ₂ O ₃	8,41%	20,29%	6,22%
P ₂ O ₅	-	0,16%	0,16%
SO ₃	0,26%	7,31%	2,23%
K ₂ O	1,50%	2,40%	0,60%
CaO	55,20%	36,47%	81,10%
TiO ₂	1,59%	2,11%	0,77%
MnO	5,17%	0,22%	0,25%
ZnO	-	0,12%	-
SrO	0,34%	0,15%	0,406

Fonte: Os Autores (2023)

Os resultados aferidos para a EAF são semelhantes ao que foi encontrado em outros estudos como o de Anjos (2021), no qual foi detectado que a escória é composta, em sua maioria, por óxidos de silício (SiO₂), em concentrações de aproximadamente 42,15%.

Conforme Silva (2023), a escória granulada de alto-forno é um exemplo de adição cimentante que, misturada ao cimento Portland, é ativada pelo CH e pelos álcalis produzidos pelo cimento, formando, por sua vez, seus próprios subprodutos de hidratação. Alguns desses combinarão com os subprodutos do cimento Portland para formar hidratos secundários em um efeito bloqueador de poros. O resultado é uma pasta cimentícia endurecida onde se encontrarão poros pequenos em maior quantidade que os poros grandes da matriz cimentícia, ainda que o volume combinado dos poros permaneça o mesmo.

Verificou-se também que a relação CaO/SiO₂ obtém valor de 2,51 maior que 1, que segundo John (1995) classifica a EAF estudada como básico, com valores muito próximos a considerados para o cimento.

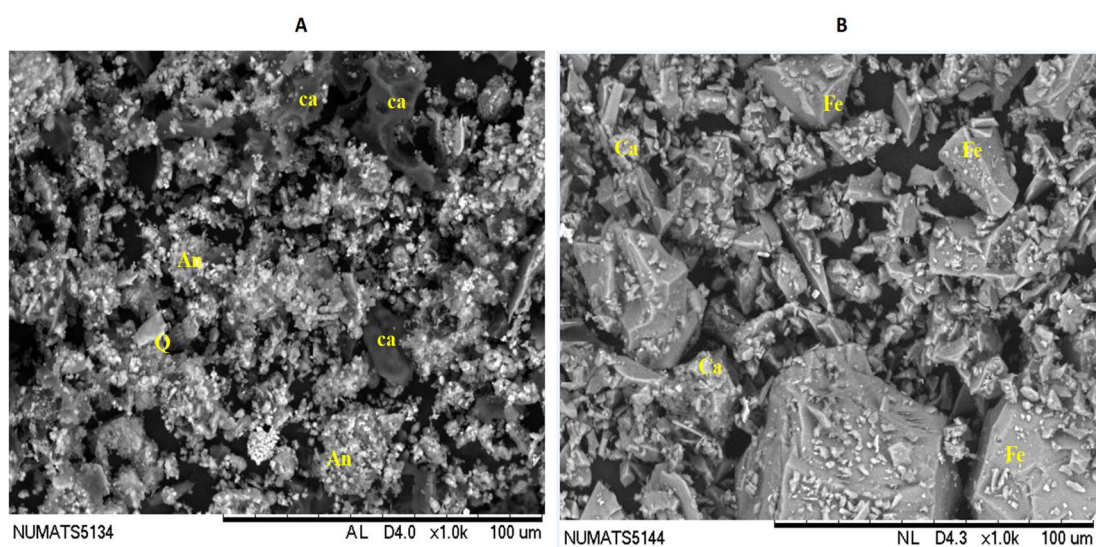
Segundo Christ, Tutikian e Helene (2022), materiais que possuem elevado teor de dióxido de silício SiO₂ reagem com Ca(OH)₂, formando produtos hidratados que melhoram o desempenho mecânico e a durabilidade dos compósitos cimentícios. Neste sentido, os percentuais elevados dos óxidos de alumina (Al₂O₃) e sílica (SiO₂), detectados nas amostras

de EAF e CV, indicam que estes materiais possuem características interessantes para serem utilizados como adições minerais do tipo cimentante e pozzolânica, respectivamente. Por isso, foi dada continuidade à presente pesquisa, executando-se outros tipos de testes nas amostras, como por exemplo, a análise do índice de atividade pozzolânica, descritos pelas normas NBR 5752 (ABNT, 2014) e NBR 5751 (ABNT, 2015), que serão apresentados mais adiante, a fim de verificar a aplicabilidade dos materiais como adições minerais.

3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 7a representa a microscopia eletrônica de varredura da cinza volante, na qual é possível observar a presença de partículas de carbono residual (Ca), provenientes do processo de combustão do carvão mineral. Também é verificada a presença grãos de quartzo (Q), o que condiz com as informações obtidas no DRX da amostra. De forma geral, a cinza volante é formada por partículas irregulares com grande heterogeneidade das partículas, que é descrito por Rocha Jr *et al.*, (2012) como cristais prismáticos ortorrômnicos de anidrita (An). A Figura 7b ilustra a microestrutura da amostra de EAF, pela qual é possível que semelhantemente a CV, existe uma grande variabilidade do tamanho e formato das partículas, podendo ser observada a presença de ferrita de cálcio hidratada (Fe) e carbonato de cálcio (Ca).

Figura 7 – Microestrutura da CV (a) e EAF (b)

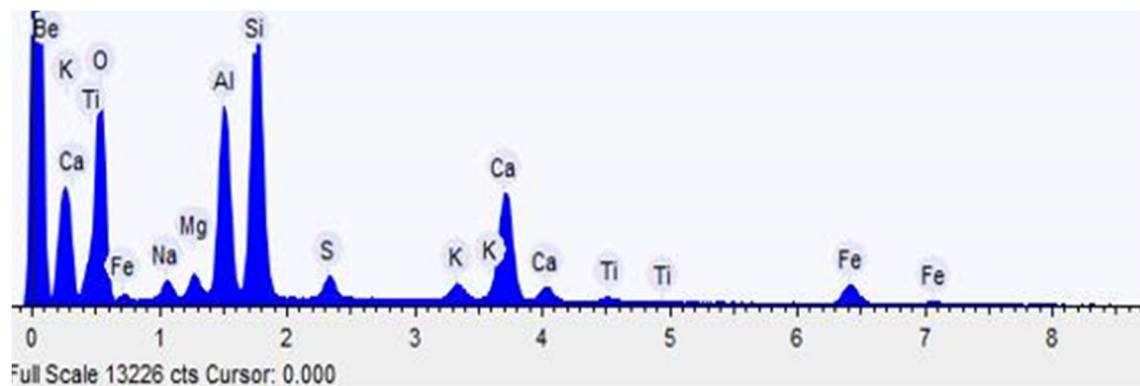


Fonte: Os Autores (2023)

Segundo Azevedo *et al.*, (2017), a morfologia da cinza volante é um material composto de partículas esféricas e tamanho submicrométrico, possuindo tamanho aleatório, podendo ser ocas ou conter partículas de menor dimensão no seu interior. No trabalho realizado por Maia (2016) foi verificado através das imagens do MEV, nos artefatos de argamassa, que a substituição do clínquer por escória e alto-forno proporciona às misturas cimentícias uma redução da quantidade de monossulfatos hidratados, o que pode ser considerado uma condição favorável à melhora da durabilidade do concreto, haja vista que a presença de monossulfatos e etringita é considerada deletéria aos compósitos cimentícios.

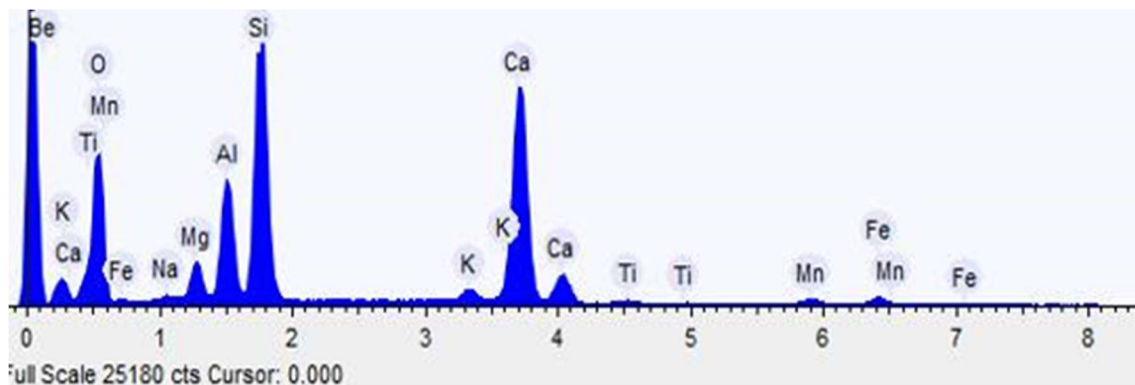
Na espectroscopia de energia dispersiva (EDS), apresentada nas Figuras 8 e 9, verificou-se que os elementos presentes nas duas amostras CV e EAF, são característicos da constituição de argilominerais tais como ferro (Fe), oxigênio (O), potássio (K), silício (Si), Alumínio (Al) e cálcio (Ca). O enxofre (S) está intimamente ligado ao processo de dessulfuração interna aplicado durante a queima do carvão mineral. Os resultados mostram que os elementos presentes estão de acordo com estudos previamente realizados por Ferreira (2020).

Figura 8 – Espectroscopia de energia dispersiva da CV.



Fonte: Os Autores (2023).

Figura 9 – Espectroscopia de energia dispersiva da EAF.

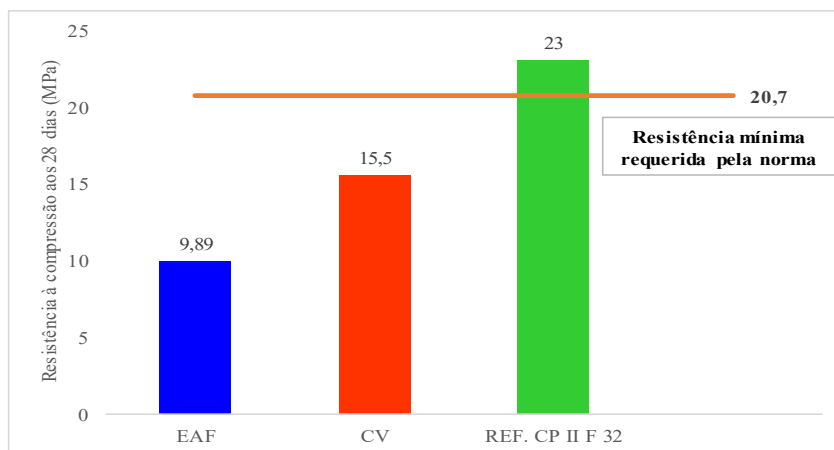


Fonte: Os Autores (2023).

3.4 ÍNDICE DE ATIVIDADE POZOLÂNICA COM CIMENTO NBR 5752 (ABNT, 2014)

A Figura 10 ilustra os resultados obtidos no ensaio de determinação do índice de atividade pozolânica do material em argamassa de cimento Portland.

Figura 10 – Índice de Atividade Pozolânica com cimento das amostras analisadas.



Fonte: Os Autores (2023)..

A NBR 5752 (ABNT, 2014), fixa a consistência desejada para a argamassa em (225 ± 5) , o que implica diferentes quantidades de água de amassamento, em decorrência das características físico-mecânicas das adições minerais. Além do que, a NBR 12653 (ABNT, 2014) limita o volume máximo de água a ser incorporado na mistura para a obtenção da consistência estipulada. Tais especificidades do ensaio inviabilizam a comparação dos resultados. Por isso, a classificação da adição como material pozolânico está condicionada a obtenção de um índice de percentual mínimo de resistência à compressão de 90%, em relação a argamassa de referência.

Dito isso, verificou-se que as amostras analisadas nesta pesquisa não conseguiram alcançar o índice descrito, haja vista que seria necessário atingir uma resistência de 20,7 MPa para a idade de 28 dias.

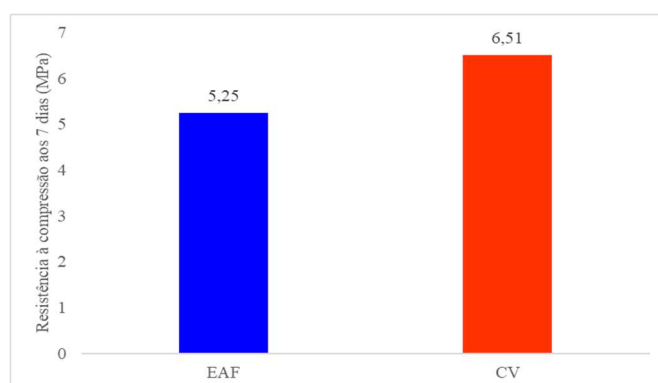
A amostra EAF obteve um índice de apenas 43%, ao passo que a argamassa com CV atingiu 67,4%. No entanto, conforme explicam Mehta e Monteiro (2008), cimentos com cinza volante em percentuais de substituição de até 30% desenvolvem resistência um pouco mais lentamente do que cimentos de tradicionais, tendendo em grandes períodos a atingir resistência final superior aos cimentos sem adições. Este fato já foi comprovado em alguns

trabalhos como o de Costa (2015), que observou que o cimento com adição de cinza volante obteve um aumento na resistência à compressão para a idade de 63 dias de 83,5%.

3.5 ÍNDICE DE ATIVIDADE POZOLÂNICA COM CAL NBR 5751 (ABNT, 2015)

A Figura 11 apresenta os resultados aferidos no ensaio de determinação do índice de atividade pozolânica com cal realizado nas argamassas com CV e EAF. Segundo a NBR 12653 (ABNT, 2014), para ser considerado como adição pozolânica o material precisa atingir uma resistência à compressão de 7 MPa, aos 7 dias de cura. Neste sentido, verifica-se que apenas a amostra contendo CV não se enquadraria neste parâmetro, já que a argamassa com EAF obteve uma resistência de apenas 5,25 Mpa e a com CV obteve 6,51 Mpa. Contudo faz-se necessário considerar os números de variáveis relativos ao ensaio que influenciam bastante no resultado de resistência mecânica.

Figura 11 – Índice de Atividade Pozolânica com cal das amostras analisadas



Fonte: Os Autores (2023).

Os resultados verificados neste ensaio são condizentes com o que foi verificado anteriormente através da análise química realizada nas amostras, uma vez que a EAF possui características mais voltadas a utilização como adição cimentante, ao passo que a CV possui composição condizente para aplicação como adição pozolânica, mesmo não atingindo o resultado de resistência a compressão estabelecido por ABNT, levantando a discussão se o resultado mecânico pode se estabelecer como a referência para descarte de material como não pozolânico.

A diferença verificada entre o este ensaio e o teste prescrito pela NBR 5752 (ABNT, 2014) pode ser explicada por variação do próprio ensaio, processo de moldagem e/ou adensamento realizado nas argamassas, além do que, fenômeno semelhante já foi visualizado

em outros estudos como o de Cirino *et al.*, (2021), no qual uma das cinzas volante por eles avaliada atendeu os requisitos prescritos pela NBR 5751 (ABNT, 2015), porém, não obteve a classificação química especificada pela NBR 12653 (ABNT, 2014).

4. CONCLUSÃO

O Presente trabalho alcançou o objetivo inicial a que se propôs, conseguindo caracterizar a escória-de-alto-forno e a cinza volante, de forma a indicar uma forma de reutilização para os dois tipos de resíduo. Foi observado que a EAF possui características indicadas para ser utilizada como adição cimentante, ao passo que a CV, atendeu a boa parte dos requisitos necessários para ser indicada para o uso como adição pozolânica. Todavia, é necessário a continuidade do estudo, com aplicação de novos testes indiretos como o ensaio de termogravimetria, para a análise das propriedades pozolânicas do material. De forma geral, obteve-se as seguintes informações isoladas por meio dos ensaios realizados:

- I. Em relação a distribuição granulométrica dos materiais, tanto a CV quanto a EAF possuem diâmetro médio de partículas maiores que a do cimento CPI. Todavia, ambas as amostras apresentaram volume de partículas retidas na peneira de malha de 45 μm , inferior a 34%, conforme os parâmetros especificados pela NBR 12653 (ABNT, 2014), para que um material seja considerado pozolânico e devido o maior tamanho de grãos das amostras em relação ao cimento, podemos inferir que em uma mistura com cimento os materiais não contribuirão com a resistência por efeito filé;
- II. Em relação a composição química das amostras, foi verificado que a EAF possui estrutura amorfa, com fase vítrea de escória básica, sendo composta basicamente por óxido de cálcio (CaO) e silício (SiO_2), ao passo que a CV, possui estrutura cristalina, com picos referentes ao quartzo. Além disso, a amostra de CV possui um percentual de teores de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ maior que 50%, podendo ser classificada como adição pozolânica da classe E, conforme as especificações da NBR 12653 (ABNT, 2014), diferentemente da amostra de EAF, que atingiu um somatório dos óxidos de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ de apenas 35,9%, ficando a margem do que especifica a norma para material pozolânico porém com excelentes características de basicidade.
- III. A microestrutura das amostras de CV e EAF, de forma geral, é formada por partículas irregulares, com grande heterogeneidade de tamanho de partículas, o que pode contribuir para a redução da quantidade de monossulfatos hidratados presentes nas

misturas cimentícias, contribuindo assim, para o aumento da durabilidade das estruturas de concreto e argamassa.

- IV. Por meio dos ensaios de índice de atividade pozolânica com cimento e cal, foi constatado que a CV, apesar de não atingir o índice de resistência prescrito pela NBR 5752 (ABNT, 2014), atende aos requisitos descritos pela Norma para ser considerada adição pozolânica classe E. A EAF, no entanto, não apresentou atividade pozolânica, todavia, possui características que indicam o seu potencial uso como adição cimentante.

O uso dos subprodutos CV e EAF como adições minerais empregadas ao cimento Portland representa uma alternativa para a logística reversa destes materiais, contribuindo também para a redução dos danos ambientais decorrentes do processo de produção do clínquer. O método empregado para o beneficiamento dos materiais se mostrou adequado, permitindo a produção de adições minerais com menores custos e dispêndio de energia. Por isso, sugere-se a continuidade do estudo, visando a aplicação, em conjunto, dos dois tipos de resíduos, como adições minerais para formar um cimento híbrido de misturas ternárias.

5. REFERÊNCIAS

ANJOS, J. C. S. **Reaproveitamento de resíduos do processo siderúrgico do ferro-gusa (escória de alto-forno) na elaboração de argamassa não estruturais**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Pará (UFPA), Belém/PA, 2021.

ARRUDA, E. S.; BRAGA, N. T. S.; BARATA, M. S. *Life cycle assessment to produce LC3 cements with kaolinitic waste from the Amazon region, Brazil*. Case Studies in Construction Materials. Disponível em: www.elsevier.com/locate/cscm. Acessado em: 07/08/2023.

AZEVEDO, A. G. S. **Produção de geopolímeros à base de cinza volante usando soluções ativadoras com diferentes composições de Na_2O e Na_2SiO_3** . Revista cerâmica, 63 (2017) 143-15.

CIRINO, M. A. G. **Caracterização e avaliação da atividade pozolânica das cinzas provenientes da queima de carvão mineral das termelétricas do Pecém, Ceará, Brasil**. Revista Matéria. v. 26, n. 04, ISSN 1517-7076, 2021.

CHRIST, R.; TUTIKAN, P.; HELENE, P. **Concreto de Ultra Alto Desempenho – UHPC: Fundamentos, propriedades e dosagem**. 1ª Ed. São Paulo/SP. Editora Leud. 2022.

COSTA, A. B. **Potencial pozolânico da cinza volante como material de substituição parcial de cimento. Trabalho de Conclusão de Curso** – Centro Universitário (UNIVATES), Lajeado, 2015.

COSTA, A. *et al.*, **Caracterização de escórias de aciaria e de alto-forno produzidas em usinas ao longo da estrada de ferro carajás para aplicação industrial**. In: XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa Belo Horizonte-MG, 4 a 8 de Novembro de 2019.

DHANDAPANI, Y., SANTHANAM, M., *Assessment of pore structure evolution in the limestone calcined clay cementitious system and its implications for performance*, *Cement and Concrete Composites*, v. 84, pp. 36–47, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.08.012>>. Acessado em: 25/07/2023.

FERREIRA, V. U. M. M. **Cinzas volantes: uma alternativa para compósitos reforçados com partículas**. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Pará (UFPA), Ananindeua/PA, 2020.

HOPPE, Filho, J. *et al.*, **Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte II): Índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG/DTG)**. Revista Matéria. v. 22, n. 03, ISSN 1517-7076, 2017.

MAIA, A. L. F. **Escória granulada como material cimentício para melhoria dos parâmetros de durabilidade**. Trabalho de Conclusão de Curso – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte/ MG, 2016.

MADRID, C. J. A.; GARCIA, E. J. I.; BORGES, C. P. **Resistência à compressão de concreto com escória de alto-forno**. Revisão do estado da arte. Revista ALCONPAT, Volume 6, Número 1, Enero - Abril 2016, p. 64 – 83.

MEDEIROS, F. K. **Obtenção de zeolitas sintéticas a partir de cinza volante ativada alcalinamente, tratada organicamente para uso como agente de adsorção de óleo e viscosificante.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa/PB, 2015.

MENEGATTI, L. C.; CALDAS, L. R.; TOLEDO FILHO, R. D. (2023). **Projetar para desmontar: revisão sobre a avaliação do ciclo de vida (ACV) de estruturas de concreto: design for disassembly: a review of concrete structures life cycle assessment (LCA).** IX Sustentável, 9 (2), 157–170. <https://doi.org/10.29183/2447-3073.MIX2023.v9.n2.157-170>.

MICHIANSKI, S. T.; SANTOS, A. P. **Utilização de escória de alto-forno produzida na cidade de Pato Branco-PR para a produção de cimento supersulfatado.** Revista Técnico-Científica do CREA-PR - ISSN 2358-5420 – edição especial – agosto de 2019 – p. 1-41.

PAGIO, M. Z. *et al.*, **Caracterização de resíduos siderúrgicos visando à aplicação em matrizes cimentícias.** Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 22, n. 2, p. 167-186, abr./jun. 2022. ISSN 1678-8621 Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído.

PIMENTEL, M. *et al.*, **Caracterização da escória de alto-forno proveniente de resíduos industriais visando seu uso na construção civil.** In: Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC'2017 8 a 11 de agosto de 2017 – Belém-PA, Brasil.

ROCHA Junior, C. A. F *et al.*, **Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica.** Revista Cerâmica 58, p. 43-52, 2012.

SILVA, A. *et al.*, (2021). *Valorization of kaolin mining waste from the Amazon region (Brazil) for the low-carbon cement production. Case Studies in Construction Materials.* Disponível em: www.elsevier.com/locate/cscm. Acessado em: 07/08/2023.

SILVA, L. S. **Estudo da viabilidade técnica de utilização do resíduo de caulim da Amazônia como adição mineral do cimento Portland para aplicação em argamassa de revestimento.** Tese de Doutorado – Universidade Federal do Pará (UFPA), Belém/PA, 2023.

SILVA, L.; PIKANÇO, M. S. (2023). **Análise investigativa sobre o uso de resíduo de caulim para a produção de compósitos cimentícios**. Revista Caribeña De Ciencias Sociales, 12 (3), 1397–1426. Disponível em: <<https://doi.org/10.55905/rcssv12n3-023>>. Acessado em: 12/09/2023.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT, NBR 5752. 2014: Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT, NBR 5751. 2015: Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cal aos 7 dias. Rio de Janeiro.

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

5 RESÍDUOS INDUSTRIAIS DA AMAZÔNIA COMO MATERIAL SUPLEMENTAR PARA PRODUÇÃO DE CIMENTO HÍBRIDO DE MISTURAS TERNÁRIAS

Mike da Silva Pererira¹
Marcelo de Souza Picanço²

¹Autor correspondente – Universidade Federal do Pará – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Rua Augusto Corrêa, nº01, Guamá – Belém/PA, CEP:66075-110, mike@ufpa.br

²Universidade Federal do Pará – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, marcelosp@ufpa.br

Resumo: O uso dos chamados materiais cimentícios suplementares tem sido amplamente difundido na indústria cimenteira, com o intuito de reduzir os danos ambientais causados pela produção do cimento Portland. Os principais materiais utilizados para este fim são os resíduos industriais, entre eles a Cinza Volante (CV) e a Escória de Alto Forno (EAF). Neste sentido, o presente trabalho objetivou avaliar o emprego dos resíduos de CV e EAF, de forma conjunta, em substituição ao clínquer, para a formulação de um cimento híbrido de misturas ternárias. Para tanto, foram elaboradas quatro (4) formulações de cimento composto com misturas ternárias, cujas propriedades físico-químicas e mecânicas foram comparadas com as de um cimento Portland comercial. As formulações de cimento foram submetidas a ensaios de calorimetria, realizado nas pastas nas primeiras horas após o preparo; TG/DTG, efetuado nas pastas que tiveram sua reação de hidratação paralisada aos sete dias de idade; DRX, que foi aplicado nas pastas com paralisação das reações também aos sete dias; tempo de pega, de acordo com a metodologia disposta na NBR 16607 (ABNT, 2018) e; resistência à compressão, conforme o procedimento descrito pela NBR 7215 (ABNT, 2019). Os resultados demonstraram que o teor ótimo de incorporação verificado, correspondeu à composição com 30% de EAF e 40% de CV. Este tipo de cimento é capaz de proporcionar a redução de 70% de clínquer por resíduos, o que além de reduzir significativamente as emissões de CO₂ provocadas pela produção do clínquer ainda contribuiria para dar uma destinação nobre aos subprodutos industriais, sem a necessidade de altos custos para a sua transformação em adições minerais, tendo em vista que o tratamento empregado para a produção contou apenas com o processo de moagem do material. Os Resultados se mostraram satisfatórios com a mistura obtendo valores de resistência a compressão de até 83% aos 28 dias e 86% aos 60 dias em relação ao cimento de referência sendo mostrando viabilidade no uso dos resíduos industriais estudados para composição de cimento de misturas ternárias.

Palavras-chave: Adições Minerais; Escória de Alto Forno; Cinza Volante; Cimento Portland Composto.

Abstract: The use of so-called supplementary cementitious materials has been widespread in the cement industry, with the aim of reducing environmental damage caused by the production of Portland cement. The main materials used for this purpose are industrial waste, including Fly Ash (CV) and Blast Furnace Slag (EAF). In this sense, the present work aimed to evaluate the use of CV and EAF residues, jointly, in replacement

of clinker, for the formulation of a hybrid cement of ternary mixtures. To this end, four (4) composite cement formulations were prepared, whose physicochemical and mechanical properties were compared with those of a commercial Portland cement. The cement formulations were subjected to calorimetry tests, carried out on the pastes in the first hours after preparation; TG/DTG, carried out on pastes that had their hydration reaction stopped at seven days of age; DRX, which was applied to the pastes with reactions stopping after seven days; setting time, according to the methodology set out in NBR 16607 (ABNT, 2018) and; compressive strength, according to the procedure described by NBR 7215 (ABNT, 2019). the results demonstrated that the optimum incorporation content found corresponded to the composition with 30% EAF and 40% CV. This type of cement is capable of providing a 70% reduction in clinker waste, which in addition to significantly reducing CO₂ emissions caused by clinker production would also contribute to giving industrial by-products a noble destination, without the need for high costs. for its transformation into mineral additions, considering that the treatment used for production included only the material grinding process.

Keywords: Mineral Additions; Blast Furnace Slag; Flywheel Gray; Composite Portland Cement.

1 INTRODUÇÃO

O cimento detém papel fundamental entre os materiais empregados para atender as necessidades globais tanto de habitação como de infraestrutura, notadamente pelo fato de ser o principal ingrediente do concreto. Contudo, a exemplo de vários outros materiais construtivos, a produção do cimento demanda o consumo de grandes quantidades de energia, tanto na queima de combustíveis fósseis quanto na utilização de energia elétrica para mistura dos elementos constituintes desse material (SILVA, 2024). Desse modo, a indústria do cimento enfrenta o desafio de reduzir suas emissões de CO₂, considerando que responde por 5% de todas as emissões de origem humana, onde para cada tonelada de cimento, pode ser produzida quase a mesma quantidade de dióxido de carbono (CHATZIARAS *et al.*, 2015; CEMBUREAU, 2013; BAPAT, 2013).

A fim de lidar tanto com os desafios de sustentabilidade e custos relativos à produção e utilização do cimento, quanto com as particularidades de cada aplicação do material, a indústria mundial de cimento tem lançado mão do uso de adições minerais produzidas a partir de materiais alternativos. Os chamados “cimentos modificados de baixo impacto ambiental”, que são formados a partir da combinação de argilas calcinadas e calcário, denominados LC³ (*calcined clay limestone cement*) têm sido aplicados na indústria da construção civil, ostentando resultados promissores. Os compósitos cimentícios, produzidos com este tipo de cimento, apresentam melhorias em suas propriedades tais como: boa proteção às armaduras, excelente resistência à penetração de cloretos, melhor mitigação da reação álcali-agregado, com agregados reativos e, bom desempenho frente a presença de

sulfatos (DHANDAPANI, SANTHANAM, 2017; MARAGHECHI *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2021; ARRUDA JR, BARATA, 2023).

Conforme documentado por Kanamarlapudi *et al.*, (2020), os materiais utilizados como adição mineral são, primariamente, subprodutos de outras indústrias, e são também denominados materiais cimentícios suplementares (SCMs) quando utilizados em substituição parcial do cimento Portland em misturas cimentícias. De acordo com estes autores, os principais materiais utilizados como adições em compósitos cimentícios são cinzas volantes de carvão mineral, escória granulada de alto-forno, cinzas de casca de arroz, fumo de sílica, metacaulim e cinzas de queima de óleo de palma.

A substituição parcial de cimento por cinzas volantes de carvão mineral, melhora algumas das principais propriedades do concreto, e o torna mais resistente ao ataque químico que o concreto convencional, ao passo que a escória granulada de alto-forno aumenta sua resistência à flexão e à ruptura por tensão (SILVA, 2024).

Quando o carvão mineral sofre combustão, dois tipos de cinzas são produzidos: cinzas pesadas e cinzas volantes. Enquanto as cinzas pesadas, que escorrem em condição de derretimento do fundo das fornalhas, são o subproduto mais óbvio que restará da queima do carvão, as cinzas volantes são um material que se precipita a partir dos exaustores de usinas termelétricas, na forma de um aluminossilicatos amorfo e finamente dividido. Cinzas volantes são um material pozzolânico, capaz de combinar com a cal, na presença de água, a fim de formar materiais com propriedades cimentícias, o que foi notado desde o início do século XIX. No ano de 2019 foram gerados, 4,4 milhões de toneladas desse tipo de resíduo no Brasil (DAY, 2006; ARIFF *et al.*, 2019; DARWIN *et al.*, 2016; BAPAT, 2013; CHAKRABORTY, BANERJEE, 2016).

Em paralelo, escória granulada de alto-forno é um produto não-metálico, basicamente silicato de cálcio, gerado em condição de derretimento concomitantemente ao ferro-gusa em um alto-forno da indústria de siderurgia. Geralmente a produção de uma tonelada de ferro-gusa resulta na criação de 250 a 350 kg de escória como subproduto. Esse material se classifica com adição cimentante, e, devido à grande presença de silicatos de cálcio, assemelha-se ao cimento Portland, razão pela qual esta adição mineral pode ser empregada em proporções maiores que as adições pozzolânicas. Contudo, para a ativação de suas propriedades cimentícias latentes, faz-se necessária a ativação pela presença de clínquer ou material semelhante (SILVA, 2024).

Lima *et al.*, 2022 explicam que para os compósitos fabricados com cimentos à base de cinza volante é recomendado a utilização de cura térmica nas primeiras idades, devido

este aglomerante possuir um baixo teor de cálcio. Esse procedimento contribui para acelerar a reação química e otimizar o desenvolvimento da resistência mecânica.

Todavia, para aplicações *in loco*, como argamassas para contrapiso, revestimentos ou reparos, a cura térmica é inviabilizada. Por isso, recorre-se a utilização de adições suplementares de fontes de cálcio como escória de alto-forno e cimento Portland. Neste sentido, o presente trabalho busca estudar a viabilidade técnica do emprego conjunto de adições formadas por cinza volante e escória de alto-forno para a produção de um cimento Portland composto. O ineditismo desta pesquisa reside no tipo de tratamento proposto para a produção do material suplementar – que não utiliza sinterização térmica - e nos tipos e proporções utilizadas de cada adição mineral para a composição do novo cimento híbrido de misturas ternárias.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Para a etapa experimental da presente pesquisa utilizou-se os materiais caracterizados no estudo de Pereira e Picanço (2024), sendo estes: cimento Portland do tipo CPI-40, Escória de Alto Forno – EAF e Cinza Volante – CV. As características químicas dos materiais estão apresentadas na Tabela 1. Pereira e Picanço (2024) também detectaram que em relação a granulometria do material, as adições CV e EAF possuem diâmetro de grãos maiores que o cimento Portland, com dimensões de 21,04mc e 23,37mc, respectivamente.

Após a coleta, as amostras de CV e EAF passaram pelo processo de beneficiamento para a produção das adições minerais, conforme descrito por Pereira e Picanço (2024), cujo diferencial em relação a outros processos, até então utilizados, é a ausência da utilização de calcinação, o que reduz o consumo energético e facilita o preparo das adições. Tomando como base as características dos materiais, descritas no estudo dos referidos autores, utilizou-se a EAF como material cimentante, ao passo que a CV foi aproveitada como adição pozolânica.

Tabela 1 - Resultados obtidos por meio da Fluorescência de Raios-X das amostras analisadas.

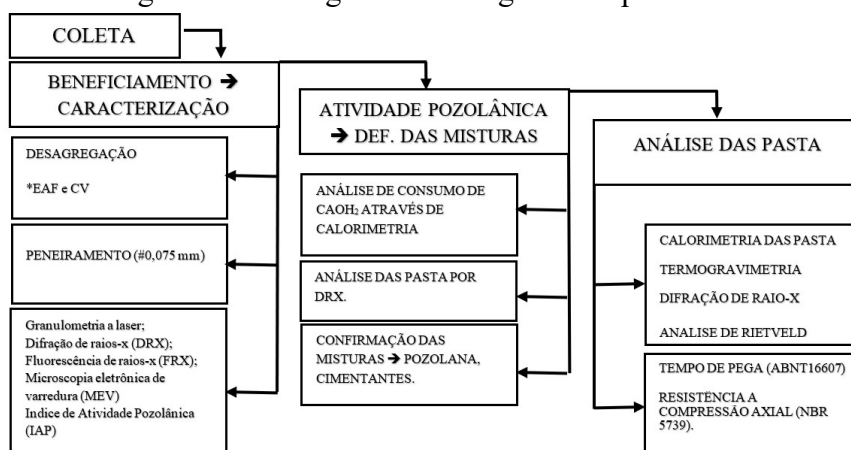
Elemento	Amostra		
	EAF	CV	CPI-40
Al ₂ O ₃	5,49%	7,57%	1,16%
SiO ₂	22%	23,16%	7,07%
Fe ₂ O ₃	8,41%	20,29%	6,22%
SO ₃	0,26%	7,31%	2,23%
K ₂ O	1,50%	2,40%	0,60%
CaO	55,20%	36,47%	81,10%
TiO ₂	1,59%	2,11%	0,77%
MnO	5,17%	0,22%	0,25%
SrO	0,34%	0,15%	0,406

Fonte: Os Autores (2024).

2.2 MÉTODOS

Para melhor fluidez de desenvolvimento da pesquisa, a sua parte experimental foi dividida em 03 (etapas) etapas (beneficiamento, caracterização dos materiais quanto a atividade pozolânica e análise físico-química das pastas), de modo a melhorar a análise das variáveis envolvidas e de maior interesse a pesquisa. Seguem no fluxograma abaixo as etapas.

Figura 1 – Fluxograma do Programa Experimental.



Fonte: Os Autores (2024).

Após a produção e caracterização das adições minerais de acordo com Pereira e Picanço (2024), foram elaboradas as misturas para a formulação do cimento ternário, sendo

executadas 5 diferentes composições, conforme ilustrado na Tabela 2. Utilizou-se a amostra de referência, composta apenas pelo cimento do tipo CPI-40 e para as demais, variou-se o percentual de substituição do clínquer (em massa) por até 80% de material suplementar, o qual é composto pelo *blend* de EAF e CV.

As pastas cimentícias foram executadas com relação água/cimento fixada em 0,5. Os percentuais de substituição utilizados foram baseados na norma regulamentadora NBR 16697 (ABNT, 2018), com o intuito de inserir a maior quantidade possível de material suplementar, a fim de reduzir o consumo de clínquer e possibilitar a criação de um cimento mais ecológico. Segundo a referida norma, os materiais pozolânicos podem ser empregados no cimento em um percentual que varia de 5% a 50%, dependendo da nomenclatura do aglomerante, ao passo que, a escória de alto-forno deve ser incorporada em porções que variam de 6% a 75%, a depender do tipo de cimento produzido. O novo cimento proposto aqui busca aliar a máxima quantidade possível dos dois tipos de adição em uma única formulação.

Tabela 2 – Programa Experimental - Proporções utilizadas para as pastas.

	CPI	EAF	CV	a/c	Nomenclatura
CPI	100%	--	--	0,5	CPI – REF
MISTURAS TERNÁRIAS	30%	30%	40%	0,5	T1
	30%	40%	30%	0,5	T2
	20%	50%	30%	0,5	T3
	20%	40%	40%	0,5	T4

Fonte: Os Autores (2024).

2.2.1 Ensaios realizados nas amostras

Posteriormente a formulação das pastas, foram executados os ensaios de calorimetria, realizado nas pastas nas primeiras horas após o início da hidratação, para a verificação da energia liberada e retardo de hidratação pelo deslocamento dos picos; TG/DTG, efetuado nas pastas que tiveram sua reação de hidratação paralisada aos sete dias de idade, para verificação do consumo de Portlandita; DRX, que foi aplicado nas pastas com paralisação das reações também aos sete dias; tempo de pega, de acordo com a metodologia disposta na NBR 16607 (ABNT, 2018) e; resistência à compressão, conforme o procedimento descrito pela NBR 7215 (ABNT, 2019).

2.2.2 Ensaio de calorimetria

Para o ensaio de calorimetria foi utilizado um microcalorímetro isothermal, fundamentado no princípio da condução de calor, cujo mecanismo de ação resulta em uma voltagem, medida por um multímetro digital. Os dados adquiridos em nV ou μ V foram gravados, instantaneamente, por um computador e então convertidos para unidades de fluxo de calor através da calibração do equipamento (mW/g). As amostras foram dispostas em cadinhos de aço e colocadas em porta-amostras acoplados aos termopares. Para melhorar o contato térmico entre os cadinhos e os porta-amostras foi aplicada uma pasta térmica na superfície inferior do cadinho de policarbonato.

2.2.3 Análises térmicas

Para as análises térmicas (TG/DTG) foi empregado um equipamento modelo PL *Thermal Science* com analisador térmico simultâneo STA1000/1500, da *StantonRedcroft* Ltda. O equipamento possui um forno cilíndrico vertical e conversor digital acoplado a um microcomputador, utilizando uma faixa de temperatura entre a ambiente e 1100 °C, com taxa de aquecimento de 5 a 20 °C/min e alumina calcinada como referência. A taxa de calcinação adotada foi de 10 °C /minuto.

2.2.4 Ensaio de difração de Raios-X e Análise quantitativa pelo Método de Rietveld.

O ensaio de difração de Raios-X foi realizado pelo método do pó, e o equipamento utilizado foi o difratômetro modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANALYTICAL, com goniômetro PW3050/60, tubo com Raios-X com ânodo de Cu ($K\alpha=1,5406$ Å), modelo PW3373/00, foco fino longo (2200 W-60 kV), filtro de K de Ni. Os padrões de difração foram obtidos no intervalo de 5°- 70° e passo de 0,02° (2 θ).

A identificação das fases foi feita através do Software High Score Plus, também da Panalytical, por comparação do padrão difratométrico com fichas/padrões do Banco de Dados do ICDDPDF (Internacional Center for Diffraction Data, PowderDiffraction File). A análise quantitativa foi realizada pelo Método de Rietveld por intermédio do software HighScore (Plus) – versão 5.2.0.

2.2.4 Tempo de Pega, Segundo NBR 16697 (ABNT, 2018).

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.

O ensaio foi realizado no Matest Vicatronic, Aparelho Vicat Automático E044N do Laboratório de Tecnologia dos Materiais – LabTec/UFPA.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados dos ensaios realizados nas composições de cimento estudadas. O intuito é verificar qual o teor ótimo de adição de cada material suplementar, de forma a utilizar a maior quantidade possível de resíduos sem que isso prejudique de forma drástica as propriedades dos compósitos cimentícios produzidos com este tipo de cimento composto.

3.1 CALORIMETRIA

A Figura 2 ilustra a evolução do fluxo de calor na amostra de referência (com cimento Portland CPI-40), bem como nas amostras T1, T2, T3 e T4, com substituição variando entre 70% e 80% de aglomerante por adições minerais de cinza volante e escória de alto-forno.

Observa-se que a incorporação das adições minerais ocasionou a diminuição significativa das reações de hidratação dos compostos do cimento, C_3S e C_3A , ocasionada pela composição granulométrica dos materiais cimentícios suplementares que apresentam menor finura em relação ao cimento de referência, bem como baixa reatividade.

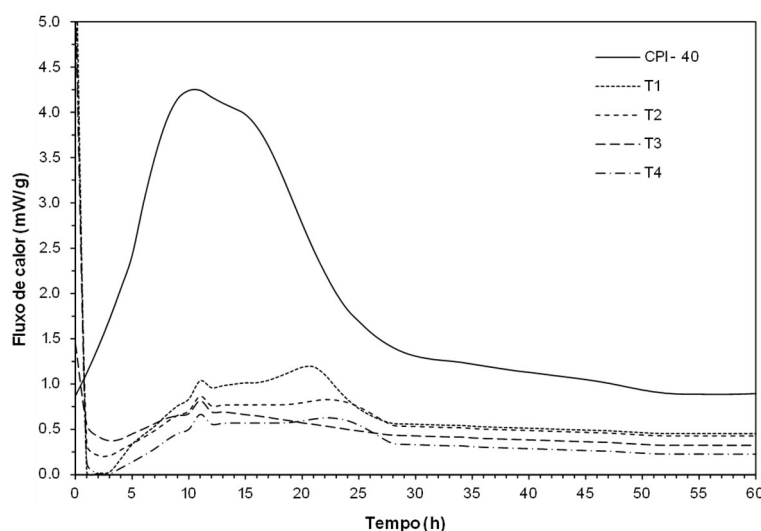
A amostra com maior teor de incorporação de cinza volante (T1) apresentou um maior calor de hidratação em comparação à amostra com maior percentual de escória (T3) dada a reatividade mais elevada da CV. No entanto, em ambas as composições é possível constatar uma redução drástica no calor de hidratação em relação ao cimento CPI-40, em percentuais acima de 300%.

A redução no pico exotérmico principal indica que as amostras com incorporação das adições minerais têm uma hidratação mais lenta, com consequente diminuição da geração de C-S-H e CH, fato este constatado pelo retardo de cerca de 3 horas para a formação do primeiro pico em relação ao cimento de referência.

Tais resultados indicam que estes cimentos apresentam uma pega e endurecimento inicial mais lento, estando em conformidade com estudos como o de Gonçalves *et al.*, (2019).

Estes autores explicam que essa redução de calor liberado está associada ao fato de que reação de hidratação do cimento é termoativada, isto é, o calor gerado pela reação é utilizado para potencializar a sua cinética. Uma vez que a termoativação acelera as reações de hidratação, a maior inclinação da curva de calorimetria da pasta de referência, entre 8 e 11 horas, é justificada por esse fenômeno.

Figura 2 – Resultado do ensaio de calorimetria.



Fonte: Os Autores (2024).

3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA

Por meio dos ensaios de termogravimetria foi possível analisar a decomposição e a estabilidade térmica e cinética dos processos físico-químicos que ocorreram nas amostras de cimento. Os resultados estão apresentados em forma de gráfico, ilustrado na Figura 3 a e 3b, cujas variáveis são: massa/temperatura (TG) e sua derivada (DTG).

Na Figura 3 é possível observar a redução do hidróxido de cálcio a partir da temperatura de 500 °C, associada ao crescimento proporcional da quantidade de CaCO_3 , com um pico bem mais acentuado para a amostra de cimento Portland, onde é possível observar o consumo da portlandita. Nesta imagem também é possível identificar que entre as amostras

analisadas a que apresentou a maior perda de massa foi a do cimento de referência (17,41%), ao passo que a amostra T3 foi a que apresentou a menor perda com 10,65%.

Por meio dos dados obtidos foi investigada a influência da granulometria das adições no tempo e na temperatura de desidratação das pastas, de forma a identificar as condições de tratamento que garantam uma maior desidratação dos compostos.

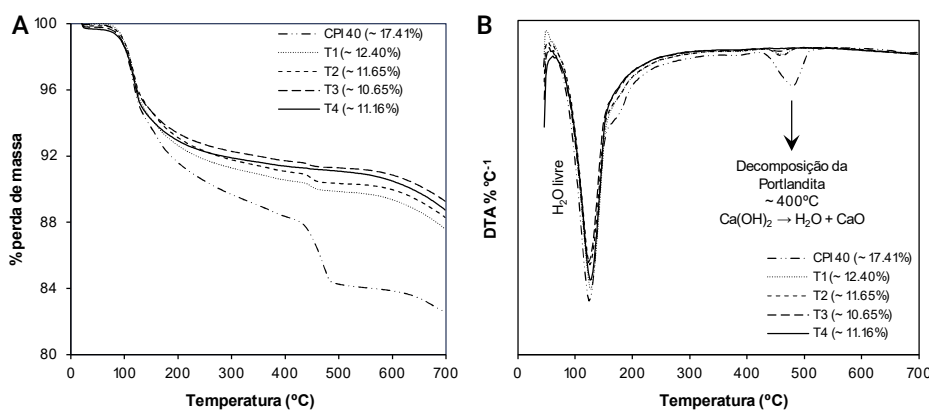
Nota-se que as curvas verificadas são similares às descritas na literatura que versa sobre o assunto (MENEZES, 2018; FERREIRA, 2017; BARROS, 2022). Nos referidos estudos é destacado que existem três temperaturas críticas, nas quais ocorrem maiores perdas de massa, que sintetizam o processo de desidratação.

A primeira perda de massa, situada entre 100 °C e 200 °C, é o resultado de reações de desidratação de vários hidratos (C-S-H, carboaluminatos, etringita, etc.). Esta perda de água se deve, principalmente, à desidratação do C-S-H. A segunda maior perda de massa, observada entre 450 °C e 550°C corresponde à desidratação da Portlandita.

A terceira perda de massa ocorre em torno de 750°C e trata-se da descarbonização do carbonato de cálcio. Os resultados obtidos neste trabalho mostram que a finura dos aglomerantes da pasta não afetaram de maneira significativa a composição dos produtos obtidos por desidratação, demonstrando que o beneficiamento empregado nas adições minerais de CV e EAF foi suficiente para gerar certa atividade pozolânica no material, verificada pelo consumo de portlandita na temperatura entre 400 °C e 500 °C.

Bentz *et al.*, (2008) e Chen *et al.*, (2014) relatam que a granulometria do cimento influencia na cinética de hidratação e mostram que esta influência existe sobre hidratação do cimento comum e ultrafino, mas não é tão significativa com partículas de ordem micrométrica.

Figura 3 – (a) Perda de massa; (b) Derivada DTA.



Fonte: Os Autores (2024).

Verifica-se que a perda de massa da Portlandita ocorreu nas temperaturas entre 400°C e 520°C confirmando o encontrado Arruda Jr e Barata (2023).

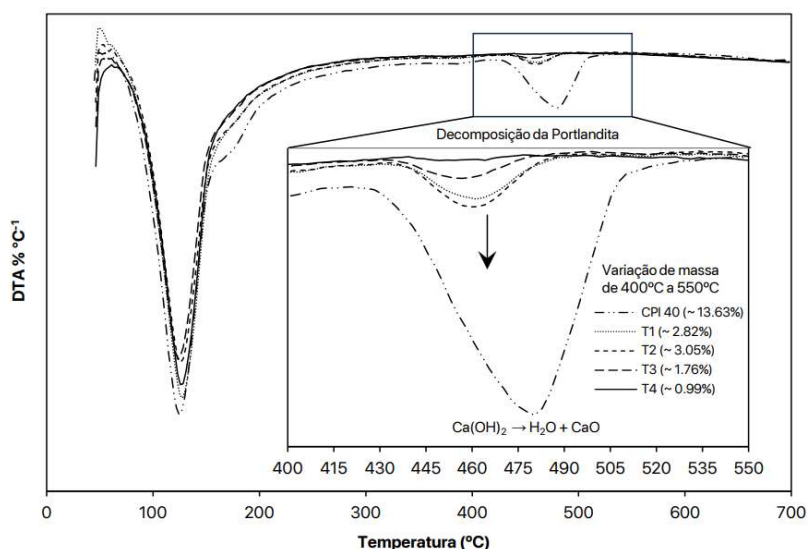
Realizando a aplicação da fórmula de cálculo da perda de massa na temperatura específica:

$$CH = \frac{W_{400} - W_{520}}{W_{520}} * 74/18$$

Onde Wx é a percentagem de perda de massa na temperatura específica.

A figura 4 mostra o consumo de portlandita nos intervalos especificados, de 400°C a 520°C, verificando que as misturas ternárias obtiveram grande consumo no período de hidratação das pastas não havendo elevado percentual de massa de Portlandita para desagregação no ensaio.

Figura 4 – Consumo de Portlandita.



Fonte: Os Autores (2024).

3.3 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 5 ilustra os difratogramas das amostras T1, T2, T3 e T4, analisadas nesta pesquisa. Nota-se que as amostras com adições de CV e EAF apresentaram compostos cristalinos como o quartzo, no entanto, com certo nível de amorfismo, característico de materiais pozzolânicos. As principais fases identificadas nas amostras com cinza volante e escória foram: quartzo, carbonato de cálcio, etringita e monossulfato.

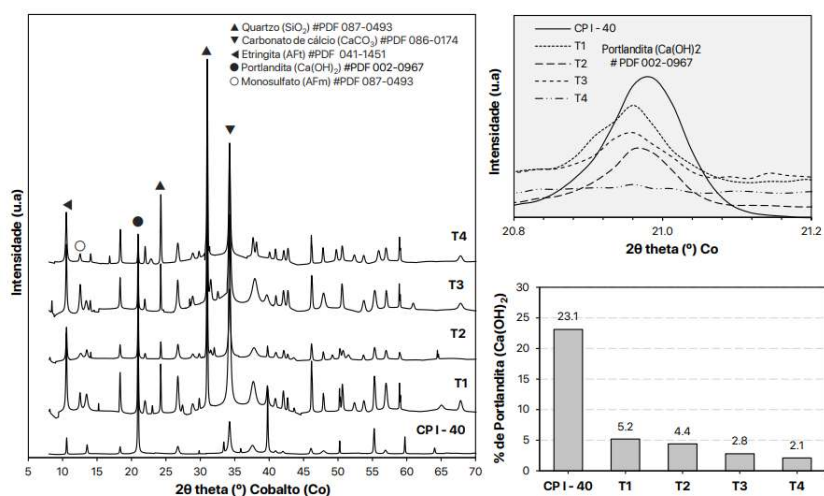
A fase portlandita foi identificada em todas as amostras, aos 20°, indicando a possível presença de pozolanicidade nos materiais visto a variação da intensidade do pico de acordo com a variação do material.

A presença da portlandita se deve à hidratação da cal livre presente no cimento anidro e à parcial hidratação da alita (C_3S) durante a estocagem.

Os resultados obtidos para a CV estão de acordo com o que já havia sido verificado por Silva e Lopes (2022) que observaram que a CV, apesar de apresentar sílica em estado cristalino, indicando baixo amorfismo, possui características de material pozolânico, podendo ser indicada para uso em matrizes cimentícias.

Autores como Matos *et al.*, (2019) também corroboram com a afirmação de que a cinza pode atuar simultaneamente de duas formas: como pontos de nucleação, melhorando a hidratação do cimento e, conseqüentemente, aumentando as quantidades de $Ca(OH)_2$ liberado, e como pozolana, resultando na formação adicional de hidratos.

Figura 5 – Consumo de Portlandita através do difratômetro.



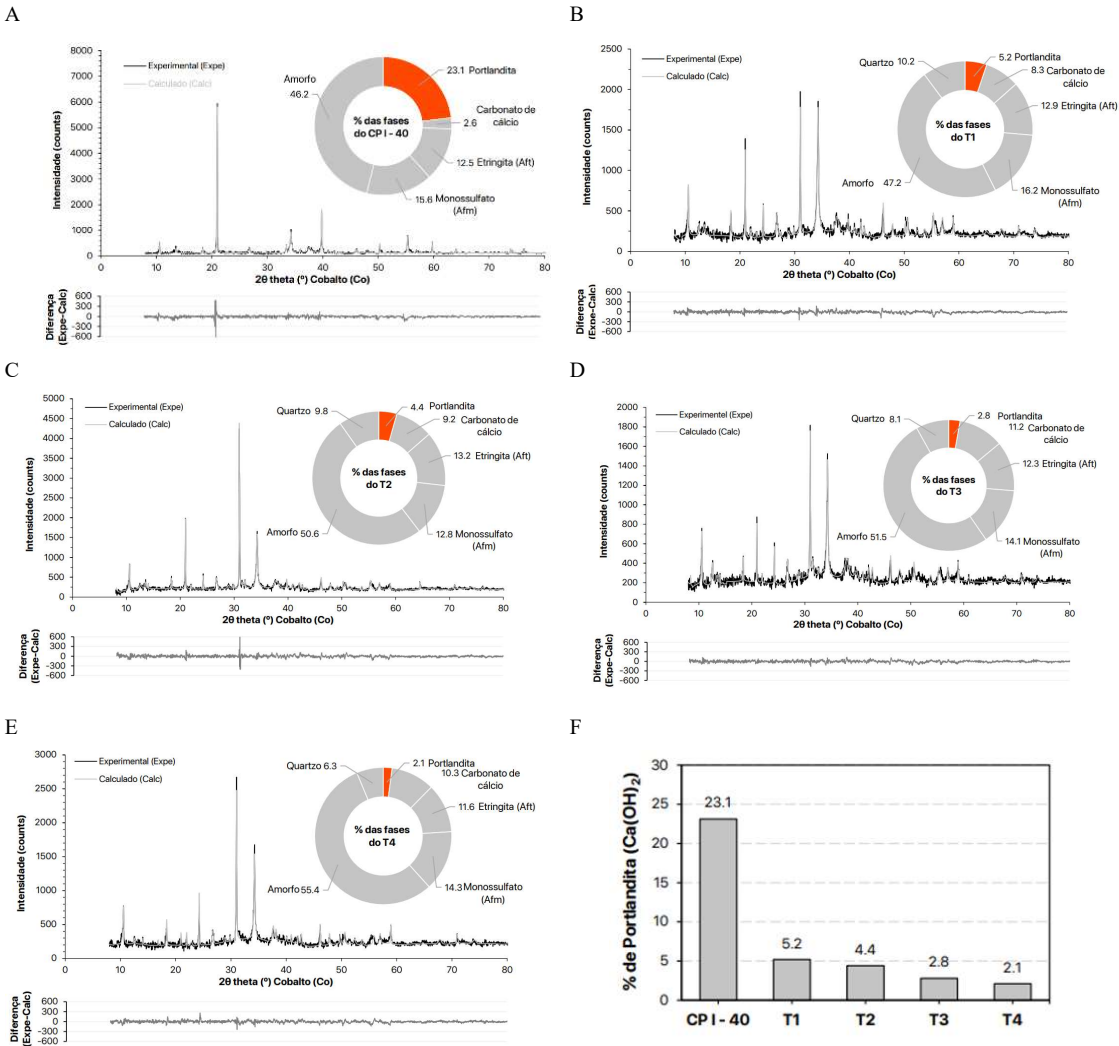
Fonte: Os Autores (2024).

Considerando a análise quantitativa dos componentes das amostras estudadas através do método de Rietveld. As figuras 6B, 6C, 6D, 6E apresentam a proporção percentual de cada cristal nas amostras T1, T2, T3 e T4 respectivamente e verifica-se que a presença de portlandita nos amostra de misturas ternárias foi consideravelmente reduzida em relação a amostra de referência, CPI-40, Figura 6ª, enfatizando a possibilidade de que a Portlandita foi consumida através de atividade pozolânica.

Os resultados estão em consonância aos obtidos através da termogravimetria considerando que a o padrão de redução da portlandita acompanha o padrão do ensaio de tratamento térmico, TG/ATD.

Destaca-se ainda que tanto para o ensaio de termogravimetria quanto para análise quantitativa de Rietveld a amostra denominada T4, composta de 20% de CPI, 40% de EAF e 50% de CV, obteve maior redução quantitativa de portlandita.

Figura 6 – Análise Quantitativa através do Método de Rietveld.



Fonte: Os Autores (2024).

3.4 TEMPO DE PEGA

Ao se observar os resultados apontados na Tabela 3 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

incorporação das adições minerais de CV e EAF apresentaram um maior tempo para o início e fim de pega, o que corrobora com os resultados verificados no ensaio de calorimetria descritos anteriormente neste trabalho.

Este fenômeno, segundo Silva *et al.*, (2021), está relacionado, ao perfil granulométrico dos resíduos que proporciona à composição de blends de cimento um menor grau de finura, gerando um processo de hidratação mais lento, com menor liberação de calor. Em relação a água de consistência, todas as composições se enquadram dentro do limite estipulado pela NBR 16606 (ABNT, 2018). Foi observada diferença significativa entre o percentual de água necessária para a obtenção da consistência normal da pasta do cimento de referência e as misturas estudadas.

Tabela 3 - Início e fim de pega.

Amostra	Água de consistência (g)	Início de pega (min)	Fim de pega (min)
		NBR 16607, (ABNT, 2018) limite normativo ≥ 60 minutos	NBR 16607, (ABNT, 2018) limite normativo ≤ 600 minutos
CPI	286	165	265
T1	193,1	205	350
T2	193,6	195	370
T3	191,3	210	365
T4	191,2	280	360

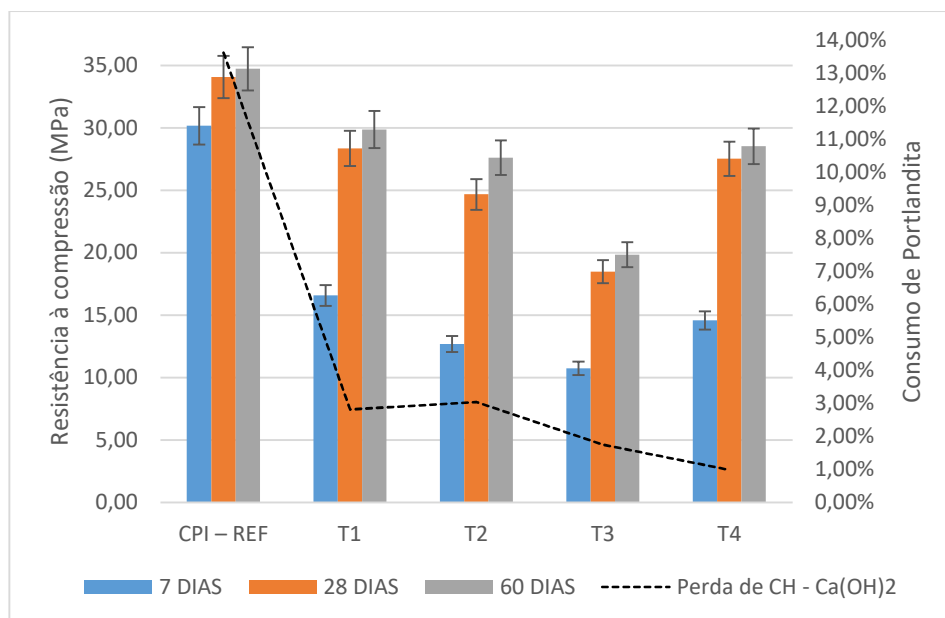
Fonte: Os Autores (2024).

3.5 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A Figura 7 ilustra a evolução da resistência à compressão das amostras ao longo do tempo. Observa-se que aos 7 dias de cura, o cimento de referência apresentava uma resistência mecânica superior às amostras T1, T2, T3 e T4, de 45%, 58%, 64% e 52%, respectivamente. Porém, com o decorrer do tempo e o aumento do processo de hidratação do cimento, foi ocorrendo a diminuição desta diferença, culminando em percentuais de 21%, 28%, 43% e 27%, aos 60 dias. Isso infere que o aumento da resistência ocorre por ação pozolânica das adições, principalmente da CV, visto que pela granulometria laser, foi

descartado efeito filler. As amostras que obtiveram o melhor resultado foram as T1 e T4, com maiores teores de incorporação deste material.

Figura 7 – Evolução da resistência à compressão



Fonte: Os Autores (2024)

O teor ótimo de incorporação verificado neste estudo correspondeu a composição com 30% de EAF e 40% de CV (T1). Este tipo de cimento é capaz de proporcionar a redução de 70% de clínquer por resíduos.

Provavelmente, há redução significativamente as emissões de CO₂ provocadas pela produção do clínquer ainda contribuiria para dar uma destinação nobre aos subprodutos industriais, sem a necessidade de altos custos para a sua transformação em adições minerais, tendo em vista que o tratamento empregado para a produção contou apenas com o processo de moagem do material.

Em trabalhos similares já havia sido verificado o fenômeno da diminuição da resistência mecânica dos compósitos cimentícios com uso de cimentos compostos com substituição do clínquer por EAF e CV. Todavia, em tais trabalhos os percentuais de substituição foram bem inferiores aos utilizados nesta pesquisa, além do que, os resíduos de CV geralmente são submetidos ao processo de tratamento térmico para ativação pozolânica, o que não foi necessário no caso em tela (GONÇALVES, *et al.*, 2019; LOPES, 2023; GÓMEZ-ZAMORANO *et al.*, 2015;). Desta forma, fica nítida a contribuição desta pesquisa para a criação de cimentos híbridos de misturas ternárias.

4. CONCLUSÃO

O presente trabalho conseguiu alcançar o objetivo inicial a que se propôs, por meio dos ensaios realizados foi possível identificar a influência da substituição do clínquer pelas adições minerais de CV e EAF nas propriedades de um cimento híbrido de misturas ternárias. Observou-se que o uso conjunto da CV e EAF proporcionou ao cimento características adequadas para ser utilizado. De forma geral, obteve as seguintes informações isoladas:

- I. Pelo estudo da calorimetria realizado foi constatado que as amostras com incorporação de adições de CV e EAF apresentaram redução no pico exotérmico principal o que ocasionou menor liberação de calor e uma hidratação mais lenta dos cimentos híbridos, com consequente diminuição da geração de C-S-H e CH.
- II. Os resultados da análise termogravimétrica revelaram que a granulometria dos aglomerantes da pasta não afetaram por efeito filler a composição dos produtos obtidos por desidratação, demonstrando que o beneficiamento empregado nas adições minerais de CV e EAF foi suficiente para gerar atividade pozolânica no material, verificada pelo consumo de portlandita na temperatura entre 400 °C e 520 °C, mesmo não sendo.
- III. As amostras de cimento com adições de CV e EAF apresentaram compostos cristalinos como o quartzo, no entanto, com certo nível de amorfismo, característico de materiais pozolânicos. As principais fases identificadas nas amostras com cinza volante e escória foram: quartzo, carbonato de cálcio, etringita e monossulfato e portlandita.
- IV. Verificou-se que os compósitos com incorporação das adições minerais de CV e EAF apresentaram um maior tempo para o início e fim de pega, corroborando com os resultados verificados no ensaio de calorimetria. Todavia, todas as composições conseguiram se enquadrar dentro dos limites normativos pertinentes.
- V. Os resultados de resistência à compressão demonstraram que os cimentos com adições de CV e EAF apresentaram um menor desempenho mecânico à medida que se aumentou o percentual de substituição do clínquer, principalmente para as composições com maior teor de EAF. Todavia, a redução na resistência verificada foi diminuindo ao longo do tempo, enfatizando a ação pozolânica das adições

incorporadas. A EAF apesar de não se enquadrar dentro dos quesitos previstos para ser classificada como adição pozolânica, apresenta características interessantes para ser utilizada como material carbonático, não comprometendo por efeito filler as propriedades das matrizes cimentícias.

Desta forma, conclui-se que o uso dos resíduos de CV e EAF permitem a criação de um novo cimento composto, sendo possível substituir um percentual de até 80% de clínquer por adições recicláveis, sem a necessidade de utilização de tratamento térmico, o que permite, indiretamente, a redução dos níveis de emissão de CO₂, além de colaborar para dar uma destinação ambientalmente adequada para estes subprodutos.

5. REFERÊNCIAS

ARRUDA, E. S.; BRAGA, N. T. S.; BARATA, M. S. *Life cycle assessment to produce LC3 cements with kaolinitic waste from the Amazon region, Brazil. Case Studies in Construction Materials*. Disponível em: www.elsevier.com/locate/cscm. Acessado em: 07/08/2023.

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

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 16606**: Cimento Portland — Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 2018.

DHANDAPANI, Y., SANTHANAM, M., *Assessment of pore structure evolution in the limestone calcined clay cementitious system and its implications for performance, Cement and Concrete Composites*, v. 84, pp. 36–47, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.08.012>>. Acessado em: 25/07/2023.

GONÇALVES, C. S. *et al.*, (2019) Estudo de cinzas volantes de alta temperatura e de leite fluidizado visando a produção de materiais sustentáveis a base de cimento. Anais do 6º Encontro nacional sobre reaproveitamento de resíduos na construção civil. Disponível em: <https://eventos.antac.org.br/index.php/enarc/article/view/3357>. Acessado em: 03/02/2024.

GÓMEZ-ZAMORANO L. Y. *et al.*, (2015) Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland com substituições de escória granulada de alto forno, cinza volante e metacaulim: efeito da utilização de dois aditivos superplastificantes. Rev. ALCONPAT vol.5 no.3 Mérida sep./dic. 2015. Disponível em: www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S2007-68352015000300203&script=sci_arttext&tlng=pt. Acessado em: 03/02/2024.

MARAGHECHI H., AVET, F., WONG, H., *et al.*, *Performance of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) with various kaolinite contents with respect to chloride transport, Materials and Structures*, v. 51, n. 5, 125, pp. 1–17, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1255-3>. Acessado em: 16/10/2023.

SILVA, A. *et al.*, (2021). *Valorization of kaolin mining waste from the Amazon region (Brazil) for the low-carbon cement production. Case Studies in Construction Materials*. Disponível em: www.elsevier.com/locate/cscm. Acessado em: 07/08/2023.

6 CONCLUSÃO GERAL E SUGESTÕES FUTURAS

O presente alcançou seu objetivo inicial, que era caracterizar resíduos industriais da Amazônia, escória-de-alto-forno e a cinza volante, fornecendo informações cruciais para sua reutilização no sistema de fabricação de cimento Portland comercial. A escória-de-alto-forno possui características que a tornam adequada como adição cimentante, enquanto a cinza volante atendeu a muitos dos requisitos para ser considerada uma adição pozolânica.

Embora tenha sido observada uma redução de média de 15% na resistência à compressão aos 28 dias dos compósitos com adições minerais, especialmente para as composições com maior teor de escória-de-alto-forno, ao longo do tempo, a amplitude de diferença de resistência diminuiu ao longo das idades, evidenciando a ação pozolânica das adições.

Em suma, o uso dos resíduos industriais da Amazônia estudados como adições minerais ao cimento Portland representa uma alternativa técnica com efeitos indiretos de sustentabilidade pelo simples consumo deste resíduo em um processo como sub produto. A possibilidade de substituir até 80% do clínquer por adições recicláveis, sem tratamento térmico adicional, oferece uma destinação ecologicamente correta para esses resíduos como subprodutos, provavelmente contribuindo com a redução das emissões de CO₂.

Recomenda-se a continuidade do estudo visando à aplicação conjunta desses resíduos como adições minerais para formar um cimento híbrido de misturas ternárias, o que pode contribuir significativamente para a sustentabilidade ambiental da indústria do cimento.

Para melhor aproveitamento do tema e disposições futuras sobre uso das misturas em produtos consumidores de cimento na construção civil, sugerimos os seguintes trabalhos.

- Análise do consumo de portlandita nas idades superiores aos 7 dias de hidratação (14, 21, 28, 60 e 90 dias);
- Aplicação e verificação das características do cimento em argamassas e concreto;
- Análise da durabilidade de concretos e argamassa moldados com as misturas ternárias;
- Avaliação da alcalinidade do cimento do cimento ternário de baixo consumo e uso em argamassas com fibras vegetais e concreto permeáveis com caroço de açaí - verificação de durabilidade;
- Avaliação do ciclo de vida do compostos para avaliação quantitativa da redução de CO₂.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS GERAIS

ACI Committee 232. (2003). **“Use of Fly Ash in Concrete”**. ACI Manual of Concrete Practice 232.2R-03.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C 618: Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw Calcined Natural Pozzolan For Use in Concrete. Philadelphia, 2008.

ANTUNES, M.L.P., Couperthwaite, S.J., Conceição, F.T., Jesus, C.P.C., Kiyohara, P.K., Coelho, A.C.V., Frost, R.L., 2012. Red Mud from Brazil: Thermal Behavior and Physical Properties. Ind. Eng. Chem. Res. 51, 775-779.

ALONSO J.L., WESCHE K. 1991: **Characterization of fly ash. Fly ash in concrete properties and performance**. Report of technical committee 67-FAB-use fly ash in building (K. Wesche Ed.). RILEM, E&FN SPON.

ASTM C989. **Standard specification for ground granulated blast furnace slag for use in concrete and mortars**, vol. 4.02; 2006

AZEVEDO, A.F.F.L.C. **Betões de elevado desempenho com incorporações de Cinzas Volantes**. 2002. Dissertação de Doutorado em Engenharia Civil-Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Braga, Portugal.

BAGHERI A, R; Zanganeh H; Moalemi, M.M. **Mechanical and durability properties of ternary concretes containing silica fume and low reactivity blast furnace slag**. 2012

BATTAGIN, A. F.; ESPER. M.W. **Contribuição ao conhecimento das propriedades do cimento Portland de alto-forno**. São Paulo: ABCP,1988.

BATTAGIN, I.L.S, SBRIGHI, C. **Precauções e limitações do uso de escória como agregado na construção civil**. [S.l:s,n.], 2002.

BOUZOUBAÂ, N.; ZHANG, M.H.; MALHOTRA, V.M.; Golden, D. M. **Blended fly ash – A review**. ACI Materials Journal, 1999; Detroit.

BOUZOUBAÂ N, Bilodeau A, Sivasudaram V, Fournier B, Golden DM. **Development of ternary blends for high-performance concrete**. ACI Mater J 2004;101(1):19–29.

COLLAZO, A., Fernandez, D., Izquierdo, M., Novoa, X.R., Perez, C. 2005. **Evaluation of red mud as surface treatment for carbon steel painting. Process in Organic Coating**. 52, 351-358.

DARSANASIRI, A.G.N.D; MATAKHAH, F.; RAMLI, S.; AL-JALODE. K. **Ternary alkali aluminosilicate cement based on rice husk ash, slag and coal fly ash**. 2018

DIAMOND, S. and Lopez-Flores, F. **On the Distinction in Physical and Chemical Characteristics Between Lignitic and Bituminous Fly Ashes**, in Proc. Symposium N, Effects of fly Ash Incorporation in Cement and Concrete, Boston, 1981. Ed., Diamond, S., pp. 34–44. Materials Research Society, University Park, PA (1982)

EHRENBERG, A - Hüttensand - Einleistungsfähiger Baustoff mit Tradition und Zukunft - 2 partes, Duisburg-Rheinhausen – **(Um eficaz material de construção, com tradição e com futuro)**.

ESTÉVEZ E GUTIÉRREZ, 1990, Alonso e Wesche, 1991, Malhotra e Ramezaniapour, 1994, ACI Committee 232, 1996).

FIGUEIREDO, B. R., 2000. **Minérios e Ambiente**. Unicamp, Campinas.

GAO, Y.; SCHUTTER, G.D.; ZHUQING, Y.; TAN, Z.; WU, W. **A microscopic study on ternary blended cement based composites**. 2013

GARCÍA, C; SAN JOSÉ, J.T and URRETA, J.I. **Reuse valorization in civil works of electric arc furnace (EAF) slag produced in C.A.P.V**. In: GLOBAL SYMPOSIUM AND RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY, 1999.

GARCIA, M.C.S. **Modificação do resíduo de bauxita gerado no processo Bayer por tratamento térmico**. Dissertação, USP, 2012. SÃO PAULO.

Gil, A. C. **Métodos e técnicas de pesquisa social** - 6.ed.-SãoPaulo:Atlas, 2008.

GOLLOP RS, Taylor HFW. Microstructural and microanalytical studies of sulphate attack: V. Comparison of different slag blends. *Cement Concr Res* 1996;26(7):1029–44.

GOLLOP RS, Taylor HFW. Microstructural and microanalytical studies of sulphate attack: IV reaction of slag cement paste with sodium and magnesium sulphate solution. *Cement Concr Res* 1996;26(7):1013–28.

GORDON, J. N., PINNOCK, W.R., MOORE, M. M., “A Preliminary investigation of strength development in Jamaican red mud composites”, *Cement and Concrete Composites*, n. 18, pp. 371-379, 1996

HOPPE FILHO, J. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto**. São Paulo, 2008.

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas. Caracterização de Escória Granulada de Alto-forno e seu emprego como Aglomerante e Agregado. Boletim 65, São Paulo, 1992.

JACOMINO, V. M. F. et al. **Controle ambiental das indústrias de produção de ferro-gusa em altos-fornos a carvão vegetal**. Belo Horizonte: Projeto Minas Ambiente, 2002. 302 p. ISBN: 85-88669-0566.

JOHN, Vanderley M. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio**. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1995.

JOHN, V.M; AGOPYAN, V. **“Reciclagem de escória de alto forno no Brasil”**. São Paulo, 2016.

JOSHI, R.C., and Lohtia, R.P. (1997). **“Fly Ash in Concrete – Production, Properties and Uses”**. Advances in Concrete Technology Volume 2. Gordon and Breach Science Publishers, Printed in India.

KANDASAMY, S; SHEHATA, M.H. **Durability of ternary blends containing high calcium fly ash and slag against sodium sulphate attack.**2014.

KIHARA, Y.; SCANDIUZZI, L. **Usa de residuos de combustiio de carviio na industria brasileira de cimento.** Sao Paulo, ABCP, 1992. 24p. (ET -98).

LANE DS, Ozyildirim C. **Preventive measures for alkali-silica reactions (binary and ternary systems).**Cem Concr Res 1999;29(8):1281–8.

MANFROI, E.P., **Avaliação da Lama vermelha como material pozolânico em substituição ao cimento na produção de argamassas, In:** Engenharia civil, 2009, Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis. P. 152.

MASSUCATO, C. J. **Utilização de escória de alto forno a carvão vegetal como adição no concreto.** 2005. 122p. Dissertação (Mestrado em engenharia), Faculdade de Engenharia Civil e Arquitetura e Urbanismo/ EUC, 2005.

MASSUCATO, C. J. **Utilização de escória de alto forno a carvão vegetal como adição no concreto.** 2005. 122p. Dissertação (Mestrado em engenharia), Faculdade de Engenharia Civil e Arquitetura e Urbanismo/ EUC, 2005.b

MARQUES, J.C. **Escória de alto forno: estudo visando seu emprego no preparo de argamassas e concretos.** São Paulo, 1994. 175p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and cementitious materials.** **Advances in Concrete Technology**, v. 1, Gordon and Breach Publishers, 1996

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais.** 1.ed. São Paulo: PINI, 1994. 581 p.

MEHTA, P.K. Natural Pozzolans. In: **Supplementary Cementing Materials for Concrete.** Editedby V.M. Malhotra. Canadá, 1987.

MERCURY. J.M., VASCONCELOS, N.S.L.S., PAIVA, A.E.M., CABRAL, A.A., **Estudo do comportamento térmico e propriedades físico-mecanicas da lama vermelha,** In: Revista matéria. 2010. P 485-493.

MINDESS S, Young JF, Darwin D. Concrete. 2nd ed. Prentice Hall; 2002

MOREIRA, C.C; “**Características e desempenho da escória de alto forno como agregado para utilização em camadas granulares de pavimentos**”. Minas Gerais, 2006.

M.H. Shehata, M.D.A. Thomas, R.F. Bleszynski, **The effects of fly ash composition on the chemistry of pore solution**, submitted to CemConcr Res.

NEVILLE, A. M. Propriedades do concreto. 2 ed. São Paulo: Pini, 1997. 828 p.

QUEIROZ, M.T.A.; SANTOS, G.P.P.; CALDEIRA, B.R.; OLIVEIRA, C.L. **Resultados preliminares: utilização da escória de alto-forno a carvão vegetal em estruturas de concreto**. In: SIMPÓSIO DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO E TECNOLOGIA. – SEGET, 2007.

RICHARDSON IG, Groves GW. The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white portland cement/blast-furnace slag blends. J MaterSci 1997;32(18):4793–802.

ROSÁRIO, K.A; FERREIRA, T.N.S; SOUZA, P.S.L. **Utilização de escória de alto-forno na produção de concreto: Análise de influência da substituição do agregado graúdo**. In: Congresso Brasileiro do CONCRETO, 2010, Fortaleza.

SILVA FILHO, E.B; ALVES, M.C; DA MOTA, M. **Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, característica, disposição e aplicações alternativas.**, in: Revista matéria 2007. P 322-338.

SILVEIRA; CÓRDOBA, 2009. **Métodos de pesquisa** – Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2009

SOUZA VILLAR, F., **Estudo do adensamento e ressecamento de resíduos de mineração e processamento de BAUXITA**. In: Departamento de Engenharia civil. 2002. PUC-RIO.

SHEHATA, H.; THOMAS, D.A. **Use of ternary blends containing silica fume and fly ash to suppress expansion due to alkali-silica reaction in concrete**. 2002

SINGH, M, UPADHAYAY, S. N., PRASAD, P. M., “Preparation of iron rich cements using red mud”, Cement and Concrete Research, v. 27, n 7, pp.1037-1046, 1996.

SINGHT, M.; KALRA. M.; KUMAR. M. **Hydration of ternary cementitious system: Portland cement, fly ash and silica fume**. Journal Therm Anal Calorim 119:381–389 2015.

TAO, Yong et al. **Comprehending the occupying preference of manganese substitution in crystalline cement clinker phases: A theoretical study**. Cement and Concrete Research, v. 109, p. 19–29, jul. 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884616311917>>.

THOMAS, M.D.A; SHEHATA, M.H, SHASHIPRAKASH, D.S; HOPKING, K.; CAIL, K. **“Use of ternary cementitious systems containing silica fume and fly ash in concrete**, 1999.

TSAKIRIDIS, P. E., AGATZINI-LEONARDOU, S., OUSTAKADIS, P., **“Red mud addition in the raw meal for the production of cement portland clinker”**, Journal of Hazardous Materials B116, pp. 103- 110, 2004.

VIKLUND-WHITE, C.; YE, G. **Utilization and treatment of steelmaking slags**. In: GLOBAL SYMPOSIUM AND RECYCLING, WASTE TREATMENT AND CLEAN TECHNOLOGY, 1999, Espanha. P. 337-345.

VAGHETTI, M. A. O. - **Efeitos da cinza volante com cinza de casca de arroz ou sílica ativa sobre a carbonatação do concreto de cimento Portland**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1999.

VASCONCELOS, A. L. R. (2016). **Efeito da substituição parcial do agregado graúdo por escória de alto-forno nas propriedades mecânicas de concretos**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém-PA.

WANG, S; ANG, H.M; TADÉ, M.O., 2008. **Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes**. Chemosphere 72, 1621-1635.

WEE TH, SURYAVANSHI AK, WONG SF, ANISUR RAHMAN AKM. **Sulphate resistance of concrete containing mineral admixtures**. ACI Mater J 2000;97(5):536–49.

ZHU, Y.; ZHANG, Z.; YANG, Y.; YAO, Y. **Measurement and correlation of ductility and compressive strength for engineered cementitious composites (ECC) produced by binary and ternary systems of binder materials: fly ash, slag, silica fume and cement**. 2014

APÊNDICES

APÊNDICES A – Tabela de atividade pozolânica.

Índice de Atividade Pozolânica			
Amostra	Índice de Atividade Pozolânica com CAL NBR 5751 2015 Mpa	Índice de atividade pozolânica NBR 5752/2014 Mpa	Índice de atividade pozolânica NBR 5752/2014 (%)
REF. CP II F 32	-----	23	100%
EAF	5,25	9,89	43%
CV	6,51	15,5	67%

APÊNDICES B – Tabela de resistência comparada ao consumo de portlandita.

Resistência à Compressão					
Amostra	7 DIAS	28 DIAS	60 DIAS	Perda de CH - Ca(OH) ₂	Consumo de CH - Ca(OH) ₂
CPI – REF	30,17	34,08	34,73	13,63%	0,00%
T1	16,59	28,36	29,87	2,82%	79,31%
T2	12,70	24,67	27,61	3,05%	77,63%
T3	10,74	18,49	19,85	1,75%	87,13%
T4	14,59	27,53	28,52	0,99%	92,74%

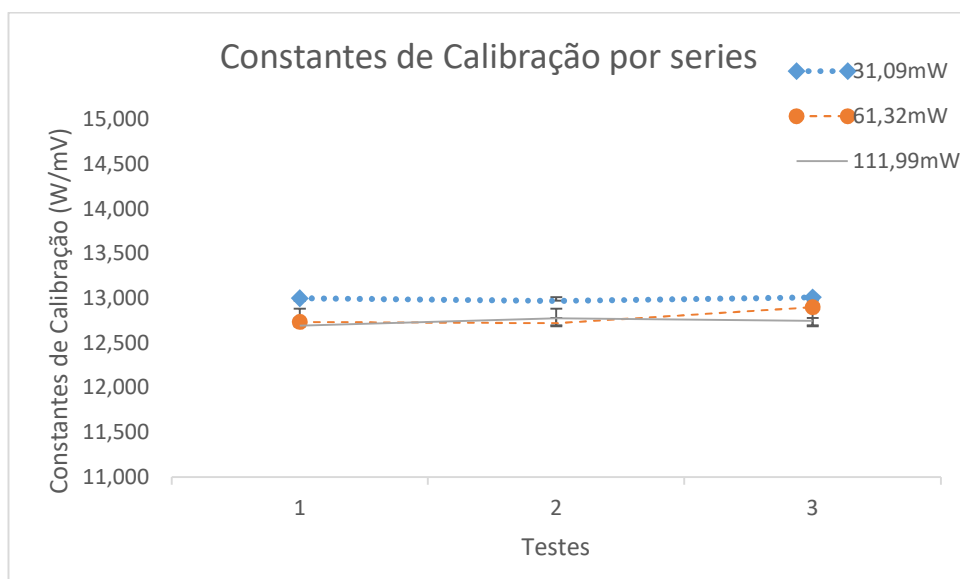
APÊNDICES C – Tabela de aferição do calorímetro isotermal.

Med.1 mV	2,393	Med.2 mV	4,797	Med.3 mV	8,791
K _{1.1} :	13,001	K _{2.1} :	12,737	K _{3.1} :	12,696
K _{1.2} :	12,970	K _{2.2} :	12,722	K _{3.2} :	12,776
K _{1.3} :	13,010	K _{2.3} :	12,901	K _{3.3} :	12,747
K1-médio:	12,994	K2-médio:	12,786	K3-médio:	12,740
Sd:	0,016		0,076		0,029
Sd. Total					0,116
Kmédio 12,840					

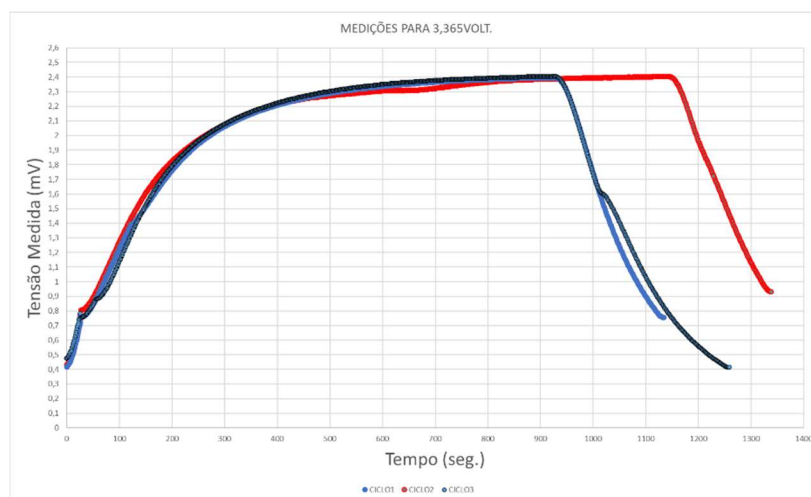
APÊNDICES D - Constante de calibração para diferentes níveis de potência aplicado

Ensaio	Potência aplicada (mW)		
	31,099	61,329	111,995
1	13,001	12,737	12,696
2	12,970	12,722	12,776
3	13,010	12,901	12,747
Média amostral (x)	12,994	12,787	12,740
Desvio Padrão (s)	0,0156	0,0763	0,0291
Média global (K)	12,840		

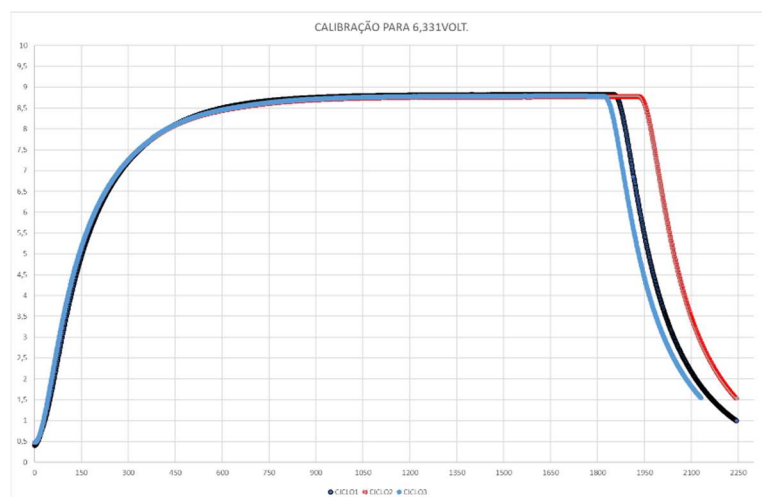
APÊNDICES E – Gráfico das constantes de calibração do calorímetro isothermal.



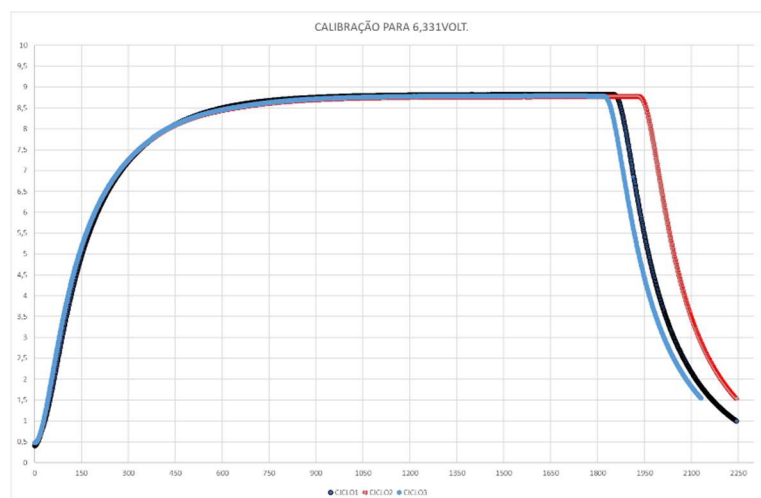
APÊNDICES F – Gráfico de calibração do calorímetro isothermal para 3,365volts.



APÊNDICES G – Gráfico de calibração do calorímetro isothermal para 4,699volts.



APÊNDICES G – Gráfico de calibração do calorímetro isotermal para 6,331volts.



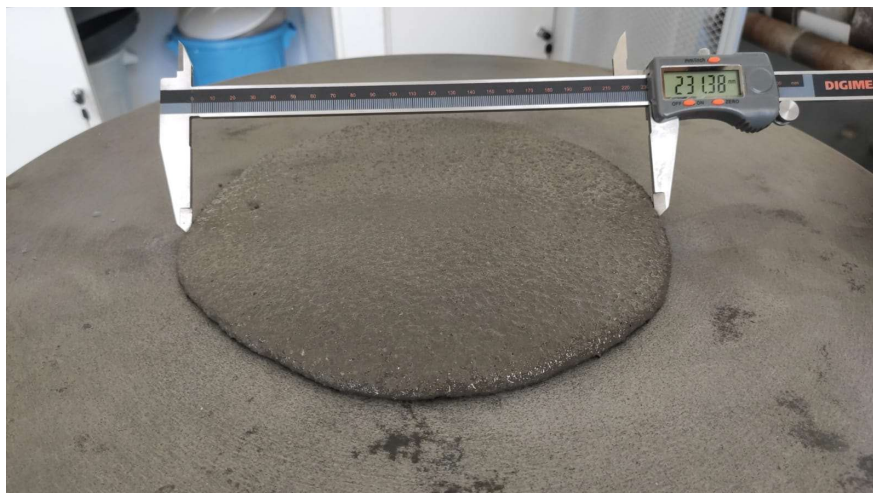
APÊNDICES H – Imagens do Corpos de prova de rompimento



APÊNDICES I – Imagens do Equipamento de Rompimento de corpos de prova



APÊNDICES J – Imagens da consistência da argamassa.



APÊNDICES L – Imagens da câmara de vácuo com as amostra hidratadas.



APÊNDICES M – Imagens das amostras com paralização de hidratação, prontas para ir para análise de Termogravimetria e Drx.



APÊNDICES N – Imagens do difratômetro de Raio-x.



APÊNDICES O – Imagens das amostras nos de aço preparadas para análise de calorímetro.

A



B

