



Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola de Química

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

**AVALIAÇÃO DAS CINZAS DE CARVÃO DE CANDIOTA/RS COMO  
MATERIAL SUPLEMENTAR PARA O CIMENTO PORTLAND DO TIPO II**

**Bruna Beck Simões**

Rio de Janeiro  
Julho, 2020

Bruna Beck Simões

AVALIAÇÃO DAS CINZAS DE CARVÃO DE CANDIOTA/RS COMO MATERIAL  
SUPLEMENTAR PARA O CIMENTO PORTLAND DO TIPO II

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, EPQB, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre Ciências em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Prof. Jo Dweck, D. Eng.  
Prof. Marcelo Mendes Viana, D. Sc.

Rio de Janeiro  
Julho, 2020

## CIP - Catalogação na Publicação

S593a Simões, Bruna Beck  
AValiação DAS CINZAS DE CARVÃO DE CANDIOTA/RS  
COMO MATERIAL SUPLEMENTAR PARA O CIMENTO PORTLAND  
DO TIPO II / Bruna Beck Simões. -- Rio de Janeiro,  
2020.  
98 f.

Orientador: Jo Dweck.  
Coorientador: Marcelo Mendes Viana.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós  
Graduação em Engenharia de Processos Químicos e  
Bioquímicos, 2020.

1. Cimento Portland. 2. Cinzas de carvão. 3.  
Materiais suplementares. 4. Hidratação do cimento.  
I. Dweck, Jo, orient. II. Viana, Marcelo Mendes,  
coorient. III. Título.

AVALIAÇÃO DAS CINZAS DE CARVÃO DE CANDIOTA/RS COMO MATERIAL  
SUPLEMENTAR PARA O CIMENTO PORTLAND DO TIPO II

**Bruna Beck Simões**

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS (EPQB) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS.

Aprovado por:

---

Prof. Jo Dweck, D. Eng. – EPQB/UFRJ

---

Prof. Marcelo Mendes Viana, D. Sc. – EPQB/UFRJ

---

Prof. Bettina Susanne Hoffmann, D. Sc. – EPQB/UFRJ

---

Prof. Roberto Bentes de Carvalho, D. Sc. – PUC/RJ

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
JULHO, 2020

*Para meus pais,*

*Por todo esforço e dedicação.*

## **AGRADECIMENTOS**

Principalmente agradeço a minha família, sempre presente me apoiando e me dando forças para alcançar esse título.

Agradeço aos professores Marcelo Mendes Viana e Jo Dweck por toda orientação ao longo dos últimos meses, dando vida a essa dissertação.

Agradeço a todos do LABAT, pelo convívio e pelos inúmeros auxílios nos experimentos realizados para esse trabalho.

Agradeço aos técnicos do LABTECH e do NUMATS pelas análises realizadas.

O presente trabalho foi realizada com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

*“In Omnia Paratus”*  
*Logan Huntzberger*

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como partes dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

## AVALIAÇÃO DAS CINZAS DE CARVÃO DE CANDIOTA/RS COMO MATERIAL SUPLEMENTAR PARA O CIMENTO PORTLAND DO TIPO II

**Bruna Beck Simões**

Julho, 2020

Orientadores: Prof. Jo Dweck, D. Eng.; Prof. Marcelo Mendes Viana, D. Sc.

O aproveitamento de resíduos sólidos industriais como matérias suplementares para o cimento Portland representa uma alternativa benéfica para as indústrias geradoras de ambos os produtos e para o meio ambiente. A cinza de carvão mineral, resultante do processo de queima do carvão pulverizado nas usinas termelétrica, é um produto abundante, mas pouco explorado. Desta forma, faz-se necessário o estudo de aplicações tecnológicas para este resíduo visando a redução do impacto ambiental causado pelo mesmo. Neste contexto, este trabalho apresenta o estudo da incorporação de cinzas de carvão mineral ao cimento Portland II como material suplementar. Após a caracterização dos reagentes por análise térmica, FRX e DRX, foram realizadas substituições em massa, nos teores de 10, 20, 30 e 40% do cimento por cinzas. A análise das primeiras 40 horas de hidratação foi feita através da técnica de análise térmica diferencial não-convencional (NCDTA). Nesta análise também avaliou-se a influência da razão água:cimento. Análises termogravimétricas, derivadas termogravimétricas foram realizadas nas pastas cimentícias para a determinação dos teores de água livre e combinada, hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio. A influência das cinzas na resistência à compressão também foi avaliada. Após a normalização das curvas NCDTA, considerando-se os calores específicos individuais, pode-se verificar o aumento da geração de calor, especialmente no primeiro estágio da hidratação. Apenas o efeito de preenchimento causado pelas cinzas pode ser verificado nas primeiras horas de cura e aos 28 dias, através dos teores de portlandita e água combinada observou-se a atividade pozolânica. A configuração contendo 40% de cinzas e utilizando proporção água:cimento igual a 0,6 foi a que apresentou os resultados mais satisfatórios.

**Palavras chaves:** Cimento Portland; Cinzas de carvão; Materiais suplementares; Hidratação do cimento.

Abstract of Dissertation presented to Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Chemical and Biochemical Process Engineering.

EVALUATION OF CANDIOTA/RS COAL ASH AS SUPPLEMENTARY MATERIAL  
FOR TYPE II PORTLAND CEMENT

**Bruna Beck Simões**

July, 2020

Advisors: Prof. Jo Dweck, D. Eng.; Prof. Marcelo Mendes Viana, D. Sc.

The use of industrial waste as supplemental materials for Portland cement represents an economical alternative for both product generating industries and the environment. The coal ash, produced in the combustion process of pulverized coal in thermal power plants, is an abundant but little explored product. Thus, it is necessary to study technological applications for this reduced waste, reducing the environmental impact caused by it. In this context, this work presents the study of the incorporation of coal ash to Portland II cement as a supplementary material. After characterization of the reagents by thermal analysis, XRF and XRD, mass substitutions were carried out in the contents of 10, 20, 30 and 40% of the cement by ash. The analysis of the first 40 hours of hydration, was made using the unconventional differential thermal analysis (NCDTA) technique. In this analysis the influence of water: cement ratio was also evaluated. Thermogravimetric analyzes and thermogravimetric derivatives were performed in the cementitious pastes to determine the contents of free and combined water, calcium hydroxide and calcium carbonate. The influence of ashes on compressive strength was also evaluated. After the normalization of the NCDTA curves, considering the individual specific heats, it is possible to verify the increase of heat generation, especially in the first hydration stage. Only the filling effect caused by the ashes can be verified in the first hours of cure and at 28 days, through the contents of portlandite and combined water, the pozzolanic activity was observed. The configuration containing 40% of ash and using water: cement ratio equal to 0.6 presented the most satisfactory results.

**Keywords:** Portland Cement; Coal Ash; Supplementary materials; Cement hydration

## Índice de Figuras

Figura 2.1 – Processo de produção do cimento Portland .....	9
Figura 2.2 – Evolução da taxa de calor na hidratação do cimento Portland.....	14
Figura 2.3 – Representação simplificada do processo de combustão do carvão mineral.....	23
Figura 3.1 – TG/DTG do carvão in natura em ar .....	27
Figura 3.2 – Sistema NCDTA .....	31
Figura 3.3 – Copo reator: (a) Visão Frontal e (b) Corte vertical.....	31
Figura 3.4 – Ilustração do molde utilizado para preparo dos corpos de prova.....	41
Figura 4.1 – Difratoograma do CII F 32 .....	44
Figura 4.2 – Análise térmica CII F não hidratado.....	45
Figura 4.3 – Carvão pulverizado (A) e Cinzas de carvão (B) .....	46
Figura 4.4 – Difratoograma das cinzas de carvão pulverizado.....	47
Figura 4.5 – Análise Térmica Cinza de carvão .....	48
Figura 4.6 – Corpos de prova NCDTA.....	49
Figura 4.7 – Comparação do grau de homogeneização.....	50
Figura 4.8 – Curvas DSC para determinação do calor específico.....	51
Figura 4.9 – Curvas NCDTA originais: (A) w/c 0,7 e (B) w/c 0,6 .....	52
Figura 4.10 – Curvas NCDTA originais: (C) w/c 0,5 e (D) w/c 0,4 .....	53
Figura 4.11 – Curvas NCDTA normalizadas com w/c 0,7 e curvas de energia acumulada.....	53
Figura 4.12 – Curvas NCDTA normalizadas com w/c 0,6 e curvas de energia acumulada.....	54
Figura 4.13 – Curvas NCDTA normalizadas com w/c 0,5 e curvas de energia acumulada.....	54
Figura 4.14 – Curvas NCDTA normalizadas com w/c 0,4 e curvas de energia acumulada.....	54
Figura 4.15 – Análise termogravimétrica – Amostras com 4 horas de hidratação.....	59
Figura 4.16 – Análise termogravimétrica – Amostras com 24 horas de hidratação.....	60
Figura 4.17 – Análise termogravimétrica – Amostras com 28 dias de hidratação.....	60
Figura 4.18 – Percentual mássico de perda de água combinada em base à massa inicial de cimento .....	63
Figura 4.19 – Teor de Portlandita corrigido nas pastas em base à massa inicial de cimento...	66
Figura 4.20 – Corpos de prova após ensaio de resistência à compressão .....	67
Figura 4.21 – Valores médios de resistência à compressão por teor de substituição de cinzas	68

**Índice de Tabelas**

Tabela 2.1 – Características do cimento Portland .....	7
Tabela 2.2 – Notação dos óxidos na química do cimento .....	11
Tabela 2.3 – Notação dos componentes do cimento Portland.....	11
Tabela 2.4 – Requisitos químicos para materiais pozzolânicos .....	22
Tabela 3.1 – Composição das pastas analisadas.....	32
Tabela 3.2 – Composição das pastas produzidas para análise térmica.....	38
Tabela 3.3 – Composição em massa das argamassas produzidas para moldagem dos corpos de prova. ....	41
Tabela 4.1 – Composição química do cimento CII F32.....	43
Tabela 4.2 – Difratoograma do CII F 32 .....	44
Tabela 4.3 – Composição química da cinza de carvão pulverizado .....	46
Tabela 4.4 – Difratoograma das Cinzas de carvão pulverizado .....	47
Tabela 4.5 – Regressão linear dos calores específicos .....	51
Tabela 4.6 – Percentuais calculados em base à massa inicial de cimento.....	62
Tabela 4.7 – Percentuais de Portlandita e carbonato de cálcio nas pastas em base à massa inicial de cimento .....	64

**Abreviações**

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
AT	Análise Térmica
C700	Cinza proveniente da combustão à 700°C
CP	Cimento Portland
CPII	Cimento Portland do tipo II
<i>cp</i>	Calor específico
DRX	Difração de raio X
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria diferencial
$f_c$	Resistência à compressão
FRX	Fluorescência de raio X
LOI	Perda ao fogo
NCDTA	Análise térmica diferencial não convencional
PVC	Policloreto de vinila
$R^2$	Coefficiente de correlação linear
TG	Termogravimetria
w/c	Razão água/cimento

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 INTRODUÇÃO .....	1
1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO .....	3
1.3 OBJETIVOS .....	4
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
2.1 CIMENTO PORTLAND .....	5
2.1.1 <i>Histórico</i> .....	5
2.1.2 <i>Definição e classificação</i> .....	6
2.1.3 <i>Produção de cimento Portland</i> .....	8
2.1.4 <i>Componentes do Clínquer</i> .....	11
2.1.5 <i>Hidratação do cimento Portland</i> .....	13
2.1.6 <i>Componentes do cimento solidificado</i> .....	16
2.1.7 <i>Emissões associadas à produção de cimento Portland</i> .....	17
2.1.8 <i>Panorama econômico</i> .....	18
2.2 MATERIAIS SUPLEMENTARES .....	19
2.2.1 <i>Influência física</i> .....	20
2.2.2 <i>Influência química – Pozolanicidade</i> .....	20
2.2.2.1 <i>Classificação dos materiais pozolânicos</i> .....	21
2.3 CINZAS DE CARVÃO MINERAL .....	23
2.3.2 <i>Cinzas do carvão mineral de Candiota</i> .....	25
<b>CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA.....</b>	<b>27</b>
3.1 MATERIAIS .....	27
3.1.1 <i>Cimento Portland</i> .....	27
3.1.2 <i>Cinzas de carvão pulverizado</i> .....	27
3.2 METODOLOGIA .....	29
3.2.1 <i>Caracterização das Matérias-Primas</i> .....	29
3.2.1.1 <i>Difração de Raio – X (DRX)</i> .....	29
3.2.1.2 <i>Fluorescência de Raio – X (FRX)</i> .....	29
3.2.1.3 <i>Análise Térmica (AT)</i> .....	29
3.2.2 <i>Análise Térmica Diferencial Não-Convencional (NCDTA)</i> .....	30

3.2.1.1	Preparação das pastas .....	32
3.2.1.2	Normalização das Curvas NCDTA .....	33
3.2.3	<i>Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG)</i> .....	36
3.2.2.1	Preparação das Pastas .....	37
3.2.2.2	Mudança de base das curvas termogravimétricas.....	38
3.2.4	<i>Análise da Resistência Mecânica</i> .....	40
3.2.4.1	Preparação dos corpos de prova .....	41
3.2.4.2	Ensaio destrutivo .....	42
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>		<b>43</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	43
4.1.1	<i>Cimento Portland</i> .....	43
4.1.2	<i>Cinzas de carvão pulverizado</i> .....	46
4.2	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL NÃO-CONVENCIONAL (NCDTA).....	49
4.2.1	<i>Curvas NCDTA normalizadas</i> .....	53
4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	59
4.4	RESISTÊNCIA MECÂNICA .....	67
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO E SUGESTÕES.....</b>		<b>73</b>
5.1	CONCLUSÕES .....	73
5.2	SUGESTÕES .....	75
<b>BIBLIOGRAPHY.....</b>		<b>76</b>
<b>APÊNDICES .....</b>		<b>81</b>

## Capítulo 1 – Introdução

### 1.1 Introdução

A geração de subprodutos, resíduos e rejeitos é uma das consequências de qualquer processo. Com o crescimento do setor industrial, tornam-se cada vez maiores as quantidades destes, surgindo a preocupação com o descarte inadequado. Assim, faz-se constante a busca por soluções eficazes para a diminuição dos impactos ambientais causados por esses materiais e a redução dos custos com tratamento e armazenamento.

Nos últimos anos, há um foco na utilização de resíduos inorgânicos na produção de materiais para indústria civil, especialmente no setor cimentício. Tal interesse está relacionado com a alta demanda de recursos naturais não renováveis e a enorme emissão de dióxido de carbono, um dos gases responsáveis pelo efeito estufa, no processo de produção do clínquer.

Utilizado na construção civil de várias maneiras, o cimento Portland comercial é composto por uma mistura do clínquer com diferentes aditivos. A obtenção do principal componente do cimento, o clínquer, consiste na transformação térmica em temperaturas próximas à 1400°C de uma mistura de calcário e argila. Aproximadamente 90% das emissões de CO<sub>2</sub> provenientes da fabricação de cimento ocorrem durante a produção do clínquer, seja na descarbonatação da matéria-prima, seja com a queima de combustíveis no interior do forno. (MATOS, 2015)

Estudos demonstram que dependendo da composição e do tamanho de partícula, diversos resíduos industriais podem ser incorporados em substituição parcial do cimento ou como agregado na produção de argamassas e concretos. Com o controle de qualidade adequado, grandes quantidades de subprodutos e rejeitos podem ser realocados na indústria cimentícia, na forma de cimento Portland composto. (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

Apesar de representar uma pequena parcela da matriz energética brasileira, cerca de 5,8%, a utilização de carvão mineral para geração de energia ainda é utilizada de forma significativa na indústria. Aproximadamente 15% da energia consumida pelo setor industrial é proveniente da combustão do carvão mineral brasileiro. A utilização dessa matriz energética tende a acrescer o problema de gestão dos resíduos gerados no setor industrial, sendo necessário estudar aplicações tecnológicas para essas cinzas. (EPE, 2019)

Acumular os subprodutos do processo de combustão de carvão mineral nas cavas das minas representa uma perda de material e além de causar problemas de poluição ambiental. Quando as propriedades pozolânicas das cinzas são tais que ele pode ser um substituto parcial do cimento Portland, isto resultaria em uma economia significativa de energia e custo. (YAO *et al.*, 2015)

O papel das cinzas de carvão em cimentos e concretos têm sido de grande interesse ao longo dos anos devido às suas propriedades em potencial como material suplementar. A cinza de carvão é comumente usada por causa de sua atividade pozolânica, mas muitos pesquisadores relataram também a existência de um efeito físico. Foi observado que a presença de cinzas de carvão aumenta a reatividade do cimento Portland devido ao chamado "efeito de preenchimento". (DESCHNER *et al.*, 2012)

Neste contexto, a produção de cimento Portland com a utilização de cinzas na situação de substituto parcial, é uma de solução para o problema de disposição final dos resíduos de termelétricas e outros processos que envolvem a queima de carvão mineral e simultaneamente, têm-se a redução do consumo de recursos naturais não-renováveis, de energia e das emissões de CO<sub>2</sub> no processo de clinquerização.

## 1.2 Organização do trabalho

Neste trabalho apresentado temos os capítulos divididos da seguinte forma:

- Este capítulo traz aspectos relevantes ao tema que servem como motivação para a realização do trabalho e os objetivos que se deseja alcançar.
- No capítulo 2, contendo a revisão bibliográfica, aborda-se o estado da arte do cimento Portland, que inclui classificações e normas, processo de produção, características e os panoramas econômicos e ambientais. Neste capítulo também se apresentam as características do resíduo de interesse: as cinzas de carvão; e define-se materiais suplementares.
- No capítulo 3, têm-se as técnicas e metodologias utilizadas neste trabalho.
- Para capítulo 4, os resultados experimentais em conjunto com os cálculos serão analisados e discutidos. Ao final, temos as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

### 1.3 Objetivos

Este projeto de dissertação tem como objetivo principal o estudo da hidratação de pastas cimentícias que utilizam cinzas provenientes da queima de carvão mineral da mina de Candiota/RS como material cimentício suplementar para o cimento Portland do tipo II.

Os objetivos específicos deste trabalho se referem aos ensaios de caracterização, tanto das cinzas de carvão quanto das pastas cimentícias produzidas. Tais ensaios mostrarão indicativos da possibilidade, ou não, de aplicação das cinzas na produção de cimento Portland.

- Caracterizar as cinzas produzidas em situ e o cimento Portland utilizado. Para este fim, faz-se uso de técnicas de Difração de Raios – X (DRX), Fluorescência de Raios – X (FRX) e Análise Térmica;
- Analisar o comportamento dos estágios iniciais da hidratação das pastas de cimento contendo material suplementar utilizando a técnica de Análise Térmica Diferencial Não Convencional (NCDTA);
- Verificar da atividade pozolânica das cinzas por Termogravimetria;
- Avaliar da resistência mecânica dos corpos de prova produzidos com o cimento suplementado e possíveis aplicações do material obtido.

## Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

### 2.1 Cimento Portland

#### 2.1.1 Histórico

Cimento é uma palavra originada do latim *caementu*, que significa pedra natural proveniente de rochedos. Sua história é muito antiga, remontando as pirâmides do Egito que utilizaram em sua concepção uma espécie de gesso calcinado. Na Roma e Grécia antiga, temos a utilização de uma massa obtida pela hidratação das cinzas vulcânicas. (BATTAGIN, 2019)

A evolução moderna do cimento começou com John Smeaton em 1756. Em busca de um aglomerante que resistisse à ação corrosiva da água do mar, Smeaton verificou que a hidratação de uma mistura calcinada de calcário e argila produzia, após secagem, um material de alta resistência. Em 1824, Joseph Aspdin patenteou o processo de queima e moagem de uma mistura artificial de calcário e argila. Para esse ligante hidráulico foi dado o nome de cimento Portland por apresentar cor e solidez semelhantes às rochas da ilha britânica de Portland. Apesar de apontado como o inventor do cimento Portland, o produto obtido por Aspdin ainda era muito inferior ao cimento atual. (ULLMANN *et al.*, 2010)

O cimento Portland ainda passou por outro grande desenvolvimento em 1845, quando Issac Johnson, apontou a importância da etapa de sinterização. Após vários experimentos, Johnson elevou a temperatura de queima para 1400°C e aumentou o grau de moagem do clínquer, obtendo assim um cimento mais fino e de excelente qualidade. (ULLMANN *et al.*, 2010)

Este produto, no entanto, exceto pelos princípios básicos, estava longe do cimento Portland que atualmente se conhece, resultante de pesquisas que determinam as proporções adequadas da mistura, o teor de seus componentes, o tratamento térmico requerido e a natureza química dos materiais

No Brasil, as primeiras iniciativas para a fabricação de cimento ocorreram no final do século XIX. No ano de 1924, houve a implantação de uma fábrica em Perus no Estado de São Paulo pela Companhia Brasileira de Cimento Portland. A partir desse período o cimento começou a ser produzido em escala. A produção nacional foi gradativamente elevada com a implantação de novas fábricas e a participação de produtos importados oscilou durante as décadas seguintes, até praticamente desaparecer nos dias de hoje. (BATTAGIN, 2019)

### 2.1.2 Definição e classificação

O cimento Portland pode ser descrito como um material finamente pulverizado, constituído de silicatos e aluminatos de cálcio complexos com propriedades aglomerantes, que quando misturados com água, hidratam-se havendo um endurecimento da pasta. Após a solidificação, o cimento Portland apresenta resistência mecânica e não se decompõe mais quando submetido à ação da água. Quando há a adição de agregados miúdos ou graúdos como areias, britas e cal, entre outros, à mistura do cimento e água, temos a produção de argamassas e concretos que apresentam as propriedades de resistência e estabilidade volumétrica à longo prazo diferenciado. (LEA; HEWLETT, 1998)

De acordo com a norma ABNT NBR 16697: Cimento Portland: Requisitos, o cimento Portland é constituído pelo clínquer adicionado de sulfato de cálcio e adições minerais. O clínquer é constituído principalmente de óxido de cálcio e sílica. O sulfato de cálcio, de origem natural ou artificial, nas formas de gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), hemi-hidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ ) ou anidra ( $\text{CaSO}_4$ ) é adicionado ao cimento com o objetivo de regular a pega, ou seja, o tempo de endurecimento do cimento.

Os diferentes desenvolvimentos econômicos e industriais, fontes de matérias-primas naturais e condições climáticas e ambientais levaram ao desenvolvimento de diferentes métodos e materiais de construção. O cimento Portland puro não preenche todas as necessidades da indústria de construção. Sendo assim com a necessidade de atender aos diversos aplicações e usos, foram desenvolvidos cimentos Portland especiais que diferem do cimento comum nas quantidades e tipos de *fillers*. As adições minerais ou *fillers* podem ser escórias granuladas de alto-forno, materiais pozzolânicos ou carbonáticos. (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

Os cimentos Portland são designados pelo tipo de adição e propriedades especiais. No Brasil, são identificados por suas siglas seguidas de sua classe de resistência (25, 32, 40 ou ARI) e dos sufixos BS (baixo calor de hidratação) e RS (resistência a sulfatos), quando aplicáveis, conforme a Tabela 2.1. A partir de 2018, todos os tipos de cimento Portland foram reunidos em uma única norma de especificação, a ABNT NBR 16697 que estabelece os limites de composição, também apresentados na Tabela 2.1. (ABNT, 2018)

Tabela 2.1 – Características do cimento Portland

Designação normalizada		Sigla	Classe de resistência	Clínquer + Sulfato de cálcio	Escória granulada de alto forno	Material pozolânico	Material carbonático
<b>Cimento Portland comum</b>	Sem adição	CP I		95 – 100		0 – 5	
	Com adição	CP I - S		90 – 94	0	0	6 – 10
<b>Cimento Portland Composto</b>	Com escória granulada de alto forno	CP II – E		51 – 94	6 – 34	0	0 – 15
	Com material carbonático	CP II – F	25, 32, 40	75 – 89	0	0	11 – 25
	Com material pozolânico	CP II – Z		71 – 94	0	6 – 14	0 – 15
<b>Cimento Portland de alto forno</b>		CP III		25 – 65	35 – 75	0	0 – 10
<b>Cimento Portland pozolânico</b>		CP IV		45 – 85	0	15 – 50	0 – 10
<b>Cimento Portland de alta resistência inicial</b>		CP V	ARI	90 – 100	0	0	0 – 10
<b>Cimento Portland Branco</b>	Estrutural	CP B	25, 32 ou 40	75 – 100	-	-	0 – 25
	Não estrutural		-	50 – 74	-	-	26 – 50

Fonte: Adaptado de ABNT NBR 16697, 2018.

Mesmo com diversas especificações de cimento Portland disponíveis no mercado, a pesquisa para o desenvolvimento de novos tipos de cimentos ainda se mantém presente. Com o foco na incorporação de resíduos agrícolas e industriais. As pesquisas se expandem para concretos e argamassas, onde a utilização de novos materiais pode ainda proporcionar ganhos no desempenho, através da melhora nas propriedades mecânica e a trabalhabilidade.

LEMOS, CUNHA e DWECK (2017), avaliaram a solidificação e estabilização com cimento Portland da fração de finos de catalisador gasto gerado no processo de unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado de uma refinaria de petróleo. Utilizando técnicas de análises térmicas observaram que nas etapas iniciais de hidratação, quanto maior o grau de substituição de cimento pelo resíduo, maiores eram os efeitos de aceleração na hidratação e da atividade pozolânica. Em relação à resistência à compressão, os produtos solidificados apresentaram resistências superiores ao mínimo exigido para disposição em aterro industrial e para utilização em argamassas para assentamento e revestimento de parede e teto.

XI *et al.* (2019) estudaram o comportamento das argamassas quando utilizou dois tipos de lamas: uma contendo finos de cortes de mármore e outra contendo finos de cimento endurecido. Apesar de apresentarem similaridades em termos de composição, as pastas contendo a lama de mármore exibiram melhores resultados em relação à trabalhabilidade enquanto que a pasta contendo lama de cimento teve melhor performance no desenvolvimento de resistência mecânica.

BAEZA-BROTONS *et al.*, (2014) utilizaram cinzas de lama de esgoto para produção de blocos de concreto. Através de análises termogravimétricas e ensaios de resistência mecânica, demonstraram que o material produzido com o resíduo apresentou densidade e resistência mecânica similar à referência (sem resíduo).

ARGIZ, MORAGUES e MENÉNDEZ (2018) mostraram que a utilizando de cinzas pesadas de carvão mineral na produção de concreto resulta em um decréscimo na penetração e difusibilidade do cloreto. O material produzido apresenta uma boa alternativa para aplicação em ambientes com alta concentração de cloreto.

### **2.1.3 Produção de cimento Portland**

A produção do cimento Portland de forma geral, inclui a extração e adequação das matérias primas e produção da farinha crua, produção do clínquer, mistura das adições, moagem e estocagem. (ABCP, 2019)

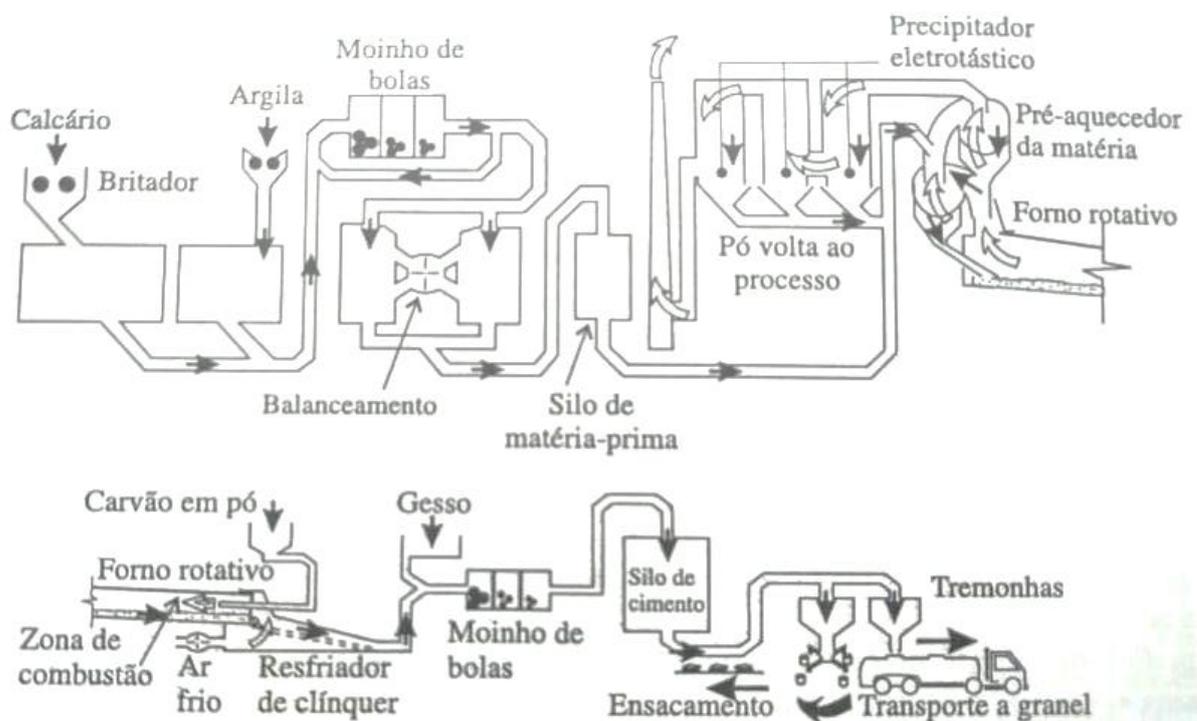
Sendo os silicatos de cálcio os principais constituintes do cimento Portland, as matérias-primas para a produção do cimento devem suprir cálcio e sílica em formas e proporções adequadas. Assim, as matérias primas para produção do clínquer são a pedra calcária, que consiste essencialmente de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) normalmente na forma de calcita, e argilas como fonte de sílica suplementar. (BYE, 1999)

As argilas contêm tipicamente 55-60% de  $\text{SiO}_2$ , 15-25% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 5-10% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , além de  $\text{MgO}$  e álcalis em menores quantidades. A presença de alumina, óxidos de ferro e álcalis na mistura de matérias-primas tem efeito mineralizante na formação dos silicatos de cálcio; isto é, ajudam na formação de silicatos de cálcio a temperaturas consideravelmente mais baixas. Sendo assim, quando não presentes em quantidades suficientes, estes elementos são incorporados à mistura através da adição de materiais secundários como bauxita e o minério de ferro. Consequentemente, além dos silicatos de cálcio, o produto final – clínquer – também

conterá aluminatos e ferroaluminatos de cálcio. (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002; MEHTA; MONTEIRO, 1994)

Após a mineração, as matérias-primas também passam por operações de britagem, moagem e então, são dosadas. A farinha crua, formada pela mistura de calcário e argila é submetida novamente à moagem, em moinho de bolas, onde se processa a homogeneização e a pulverização das matérias primas. A farinha crua é então estocada em silos, como pode ser observado na Figura 2.1. (ABCP, 2019)

Figura 2.1 – Processo de produção do cimento Portland



FONTE: Adaptado de NEVILLE, 1997.

Antes de entrar no forno rotativo, a farinha passa por uma torre de pré-calcinação, que consiste de uma série de ciclones, onde é aquecida pelos gases quentes do forno que passam em contracorrente. Tal etapa assegura que o material entre no forno com uma temperatura de aproximadamente de 900°C. Nestas condições, cerca de 90% do carbonato de cálcio é decomposto no pré-calcinador. (TAYLOR, 1997)

No forno rotativo ocorre a principal etapa do processo de produção do cimento Portland, a clinkerização. Com formato tubular e inclinado 3-4% em relação a horizontal, o material pré-aquecido é alimentado no topo, sendo então escoado em contracorrente aos gases quentes produzidos pela chama localizada próxima à saída do forno tubular, produzindo assim um

gradiente de temperatura ao longo de sua extensão. A farinha atinge temperatura máxima de 1350-1450°C quando atinge a zona de clinquerização, próxima à chama. (TAYLOR, 1997)

No forno, a calcinação do carbonato de cálcio é completada e a primeira reação que se processa, a partir dos 900 °C, é do óxido de ferro com alumina e cal, produzindo o ferro aluminato de cálcio ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Em seguida, tem-se a combinação da alumina com excesso de óxido de cálcio, produzindo aluminato tricálcico ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ). A partir dos 1200°C tem-se o início da formação da fase líquida e da formação dos silicatos de cálcio ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  e  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ). A formação desses silicatos passa a ser dominante e há o crescimento de seus cristais. (LEA; HEWLETT, 1998)

Após a passagem pela chama, o material tem um decréscimo na sua temperatura, ainda no forno rotativo, permitindo assim solidificação da fase líquida com a cristalização do  $\text{C}_3\text{A}$  e do  $\text{C}_4\text{AF}$ . Ocorrem também as transformações polimórficas no silicato tricálcico (alita) e tricálcico (belita). O clínquer sai do forno com temperatura aproximada de 1100°C. (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002)

Para finalizar o processo de produção do clínquer, o material que sai do forno é enviado para um resfriador onde sua temperatura é reduzida para menos de 100°C. Esta etapa tem dois objetivos; reduzir a temperatura para viabilizar o transporte do clínquer para as próximas etapas e para recuperação de calor. (BYE, 1999)

A operação final do processo de produção do cimento Portland consiste na moagem do clínquer em partículas menores que  $75\mu\text{m}$  de diâmetro. A operação é realizada em moinhos de bolas. Aproximadamente 5% de gipsita é moído juntamente com o clínquer. É também nesta etapa que os *fillers* são adicionados. (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

O processo de produção de cimento Portland descrito é denominado via seca, mas também pode ocorrer pela via úmida. Nesta condição, a moagem e homogeneização da mistura são executadas em forma de lama, contendo 30 a 40% de água. Atualmente, o processo por via úmida está em desuso visto que o método por via seca é, em termos de energia, mais eficiente já que não há gastos com a evaporação da água antes da etapa de clinquerização. (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

### 2.1.4 Componentes do Clínquer

Os componentes presentes no cimento Portland geralmente são expressos como a soma dos seus óxidos, embora não existam separadamente nos componentes. Assim, a composição das fases do cimento é apresentada através de fórmulas cujo óxidos individuais são expressos pelas seguintes notações, conforme apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Notação dos óxidos na química do cimento

Óxidos	Fórmula Química	Notação
Alumina	$Al_2O_3$	A
Óxido de cálcio	CaO	C
Óxido férrico	$Fe_2O_3$	F
Água	$H_2O$	H
Dióxido de silício	$SiO_2$	S
Trióxido de enxofre	$SO_3$	$\bar{S}$
Óxido de potássio	$K_2O$	K
Óxido de sódio	$Na_2O$	N

Fonte: Adaptado de TOKYAY, 2016.

As quatro principais fases presentes no clínquer são silicato tricálcico ( $3CaO.SiO_2$ ), silicato bicálcico ( $2CaO.SiO_2$ ), aluminato tricálcico ( $3CaO.Al_2O_3$ ) e ferroaluminato de cálcio, uma solução sólida de que pode possuir diferentes proporções de óxidos de ferro/alumina, mas usualmente considera-se a composição aproximada ( $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ ). As notações dos componentes típicos de um cimento Portland comum são dadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Notação dos componentes do cimento Portland

Componente	Fórmula	Notação
Silicato tricálcico	$3CaO.SiO_2$	$C_3S$
Silicato bicálcico	$2CaO.SiO_2$	$C_2S$
Aluminato tricálcico	$3CaO.Al_2O_3$	$C_3A$
Ferroaluminato de cálcio	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	$C_4AF$
Gipsita	$CaSO_4.2H_2O$	$C\bar{S}H_2$
Hidróxido de cálcio	$Ca(OH)_2$	CH

Fonte: Adaptado de ULLMANN, GERHARTZ, et al., 2010.

Apesar da utilização dessa notação, as principais fases presentes no cimento Portland comercial não existem na forma pura descrita acima, e sim em soluções sólidas. Além disso, também se observa o fenômeno de polimorfismo nas fases acima. (BYE, 1999)

Isto ocorre porque nas altas temperaturas durante a formação do clínquer, os elementos presentes no sistema tais como magnésio, sódio, potássio, enxofre, possuem capacidade de entrar em soluções sólidas com cada um dos principais compostos do clínquer. Em pequenas quantidades, tais impurezas não alteram significativamente a natureza cristalográfica e a reatividade dos compostos com água. (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

Alita é a fase mais importante do clínquer, do qual representa entre 50-70%. Constituído de silicato tricálcico modificado em composição e estrutura devido a substituições iônicas. Íons  $Mg^{+2}$ ,  $Al^{+3}$  e  $Fe^{+3}$  são as substituições mais frequentes. O  $C_3S$  reage rapidamente quando em contato com a água e, no cimento Portland, é o grande responsável pelo desenvolvimento da resistência durante a cura. No clínquer, a alita encontra-se com estrutura monoclinica, mas tal estrutura pode apresentar empacotamento irregular dos íons de cálcio em torno dos íons de oxigênio e este arranjo deixa vazios estruturais, que são os responsáveis pela alta reatividade. (LEA; HEWLETT, 1998)

A forma impura do silicato tricálcico no clínquer aparece na forma de belita. As substituições iônicas responsáveis pela estabilização dessa estrutura cristalina quando ocorre o resfriamento do clínquer são  $K^+$ ,  $Mg^{+2}$  e  $Al^{+3}$ . Representando entre 15 a 30%, o  $C_2S$  reage lentamente com a água, contribuindo pouco com a resistência do cimento nos primeiros 28 dias. A baixa reatividade é explicada devido a quantidade de vazios intersticiais ser menor do que na estrutura do  $C_3S$ . (TAYLOR, 1997)

De 5-10% do clínquer contém aluminato tricálcico. Quando puro, o  $C_3A$  tem estrutura cúbica e não apresenta polimorfismo, mas na presença dos íons  $Fe^{+3}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  e  $Si^{+4}$  forma uma solução sólida e os álcalis promovem a mudança da estrutura para ortorrômbico. A estrutura cristalina complexa é caracterizada pela presença de grandes vazios estruturais. Assim, reage rapidamente na presença de água, causando um endurecimento precoce. Esta reação é controlada com a adição de gipsita, controlando o tempo de pega do cimento. (ULLMANN *et al.*, 2010)

O ferroaluminato de cálcio, representando de 5-15% do clínquer, também apresenta estrutura ortorrômbica devido as substituições iônicas. Assim como o aluminato tricálcico, o  $C_4AF$  apresenta pouca contribuição para a resistência do cimento e reage moderadamente com a água. (TAYLOR, 1997)

Além das quatro principais fases descritas, podem haver outros componentes em menores quantidades como óxido de magnésio, óxido de cálcio livre e compostos alcalinos e sulfatos. Estes últimos são provenientes da argila e da gipsita respectivamente. Geralmente estão presentes  $Na_2O$  e  $K_2O$  e são consumidos na formação de  $C_3A$  e  $C_2S$ . Quando em excesso podem cristalizar juntamente com os sulfatos formando sulfatos solúveis de álcalis. (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

Originado da fonte de calcário, uma parte do óxido de magnésio pode entrar em solução sólida com os vários compostos descritos acima, mas óxidos de magnésio livre podem reagir com a água formando hidróxidos que ocupam mais espaços que os óxidos. Uma grande formação de hidróxidos pode causar uma expansão no cimento endurecido gerando fissuras e imperfeições. Com o mesmo ocorrendo com o  $CaO$  não calcinado, os teores de  $CaO$  e  $MgO$  livres são controlados na produção do cimento. (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

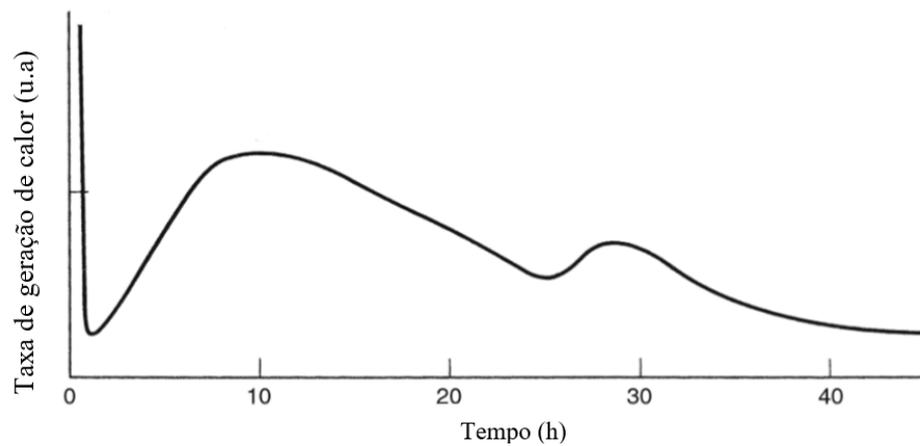
### **2.1.5 Hidratação do cimento Portland**

Os compostos do cimento Portland são produtos de reações de alta temperatura que 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, as reações de hidratação do cimento Portland são exotérmicas. (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

Sendo uma mistura heterogênea de vários compostos, o processo de hidratação do cimento Portland consiste na ocorrência de reações simultâneas e sucessivas. Entretanto, os compostos não se hidratam na mesma a mesma velocidade. Além das quatro principais fases do clínquer, sulfato de cálcio e óxido de cálcio e sulfatos de sódio e potássio também participam das reações de hidratação. (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

A hidratação então ocorre em quatro estágios: período de pré-indução, período de indução, período de aceleração e período de desaceleração. As variações nas taxas de calor liberado pelas pastas de cimento Portland durante os estágios da hidratação podem ser representadas por um gráfico típico ao da Figura 2.2. (BYE, 1999)

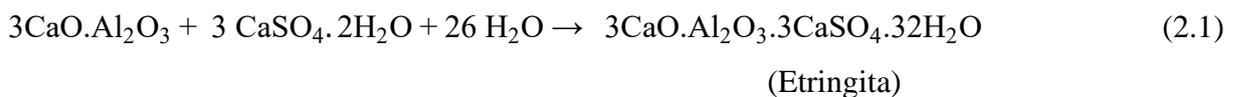
Figura 2.2 – Evolução da taxa de calor na hidratação do cimento Portland



Fonte: Adaptado de BYE, 1999.

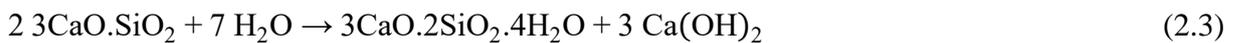
Quando o cimento é disperso em água, o sulfato de cálcio e os compostos de cálcio formados a alta temperatura tendem a entrar em solução e a fase líquida torna-se rapidamente saturada em várias espécies iônicas. Diversas reações contribuem para a primeira evolução da taxa de calor (pré-indução) produzido quando o cimento é misturado com água. O período de pré-indução apresenta a maior taxa de produção de calor mas tem duração de apenas alguns minutos. (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

O  $C_3A$  na presença de gipsita reage segundo a Equação 2.1 formando etringita que precipita na superfície das partículas do cimento, entre 5 – 25% do  $C_3A$  é hidratado neste período. Com o ferroaluminato, a hidratação segue de maneira similar, ocorrendo a reação da Equação 2.2. O  $C_3S$  começa a reagir ainda no período de pré-indução produzindo C-S-H, que também se deposita nas partículas de cimento não hidratado e o hidróxido de cálcio que participa da reação 2.3. (TOKYAY, 2016)



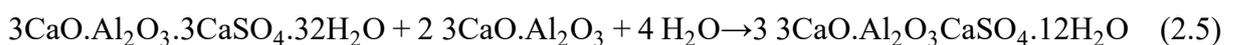
Eventualmente uma desaceleração ocorre devido a deposição de uma camada de produtos de hidratação (etringita e C-S-H) nas partículas do clínquer. Atuando como uma barreira, a continuidade das reações de hidratação dependerá da porosidade e da difusividade dos íons na camada. Têm-se então o período de indução ou dormência, onde todas as reações de hidratação ocorrem de forma extremamente lenta. (BYE, 1999)

No período de aceleração, que tem duração de 10 – 20 horas, as taxas de hidratação voltam a aumentar devido a mudanças na composição/morfologia da camada de precipitados que se torna mais permeável. O calor de hidratação da alita é o principal responsável pela magnitude do segundo pico. Neste período, a reação do C<sub>2</sub>S passa a ser notável, contribuindo assim como a reação das outras fases para o calor de hidratação (equação 2.4). (LEA; HEWLETT, 1998)



A taxa de hidratação então atinge um valor máximo e há então um decaimento conforme a quantidade de cimento não reagido diminui. No período de desaceleração, C-S-H e CH continuam a serem formados, conforme C<sub>3</sub>S e C<sub>2</sub>S continuam a reagir, sendo a contribuição do C<sub>2</sub>S mais significativa nesse estágio. A hidratação continua até todo o cimento ser hidratado ou toda água ser consumida. (LEA; HEWLETT, 1998)

Em alguns casos, se todo o CaSO<sub>4</sub> for consumido antes de todo C<sub>3</sub>A, a etringita produzida pode reagir com C<sub>3</sub>A restante para formar monossulfato de cálcio. Esta reação pode gerar um terceiro pico, mas nem todos os cimentos o produzem e suas características (altura, largura) variam consideravelmente com a composição. Normalmente ocorrem apenas como um “ombro” na largura do segundo pico em cimentos que contém usualmente a quantidade de C<sub>3</sub>A de 5-10%. (BYE, 1999)



É importante ressaltar que a hidratação do cimento Portland pode ser influenciada por uma série de fatores como: (TOKYAY, 2016)

- Composição dos componentes no cimento;
- Quantidade de gipsita presente;
- Presença de íons diferentes;
- Finura do cimento e a distribuição de partículas;
- Proporção água/cimento da mistura;
- Temperatura ambiente;
- Existência e quantidade de aditivos e *fillers*.

### **2.1.6 Componentes do cimento solidificado**

No cimento Portland curado pode-se destacar quatro fases sólidas principais: silicato de cálcio hidratado, hidróxido de cálcio, sulfoaluminatos de cálcio hidratado e grãos de clínquer não hidratados.

A fase de silicato de cálcio hidratado constitui de 50-60% do volume de sólidos de uma pasta após a completa hidratação e com isso é determinante para as propriedades do cimento endurecido. Usa-se o termo C-S-H como denominação para esse sólido devido a sua composição não ser bem definida. Caracterizado por apresentar semelhanças com o mineral natural tobermorita, muitas vezes é citado na literatura como gel de tobermorita. (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002)

A principal fonte de resistência nos produtos sólidos da pasta é a existência de forças de atração de Van der Waals. A adesão entre duas superfícies sólidas pode ser atribuída a estas forças de natureza física, sendo o grau de ação aderente dependente da extensão e natureza das superfícies envolvidas. Os cristais de C-S-H possuem área específica e capacidade de adesão elevadas. Sendo assim, esse produto de hidratação tende a se aderir fortemente, não somente entre si, mas também aos outros sólidos de área específica baixa como o hidróxido de cálcio, grão de clínquer e eventuais agregados para produção de concretos e argamassas. (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

Portlandita, isto é, hidróxido de cálcio cristalino, é o segundo maior produto de hidratação das pastas de cimento Portland. Apresentado na forma de agregados cristalinos, podem ser facilmente distinguidos das outras fases por microscopia óptica. Constituindo de 20

– 25% do volume de sólidos, o hidróxido de cálcio, comparado ao C-S-H, apresenta baixa contribuição para a resistência, mas é responsável por manter o pH elevado que garante a passivação em concretos armado. Além disso, quando presente em grandes quantidades possui efeito desfavorável sobre a resistência química a soluções ácidas, devido a solubilidade do CH ser maior que do C-S-H. (LEA; HEWLETT, 1998; MEHTA; MONTEIRO, 1994)

As fases referentes aos sulfoaluminatos de cálcio hidratados estão presentes em teores que dependem tanto da quantidade de aluminatos e ferro aluminatos no cimento não hidratado quanto do grau de hidratação do sistema. Em média, representam de 15 – 20% do volume de sólidos. Assim como o C-S-H, os sulfoaluminatos possuem área específica e capacidade de adesão elevada, contribuindo para a resistência mecânica. É importante ressaltar que a presença da espécie monossulfato hidratado na pasta endurecida torna o material vulnerável ao ataque por sulfato. (TAYLOR, 1997; MEHTA; MONTEIRO, 1994)

Como mencionado anteriormente, a distribuição do tamanho de partículas do cimento anidro e da proporção água/cimento são alguns dos fatores determinantes para o grau de hidratação da pasta. Caso a hidratação não se complete, outra fase pode ser encontrada na pasta endurecida: grãos de clínquer. (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

### **2.1.7 Emissões associadas à produção de cimento Portland**

A indústria de cimento é uma fonte de emissão do gás do efeito estufa, dióxido de carbono. Cerca de 5% das emissões antropogênicas de CO<sub>2</sub> provém da indústria de cimento. Aproximadamente 50% das emissões de dióxido de carbono na produção de cimento são originadas na reação química de conversão do calcário para óxido de cálcio e outros 40% são resultantes da combustão de combustíveis fósseis durante o processo de produção do cimento. O restante provém das emissões do transporte de matérias-primas (5%) e da queima de combustíveis fósseis requeridos para a produção da eletricidade consumida pela produção do cimento (5%). (WBCSD, 2012)

A necessidade de preservação ambiental e a tendência de escassez dos recursos naturais fazem com que a construção civil passe a adquirir novos conceitos, buscando soluções técnicas que visem a sustentabilidade de suas atividades. A fabricação de cimento implica num elevado consumo de energia térmica e elétrica, devido ao processo ser realizado em altas temperaturas. Com as leis ambientais cada vez mais rigorosas, as indústrias cimenteiras buscam alternativas

para amenizar seus impactos no meio ambiente, buscando o enquadramento nos padrões de emissões de poluentes exigidos.

No intuito de diminuir os custos com o consumo de combustível fóssil (fonte não renovável), a técnica de coprocessamento vem sendo empregada para introduzir combustíveis alternativos como parte do processo de fabricação. Com isso a demanda por aterros e incineradores é reduzida, diminuindo os impactos causados por estas tecnologias, como a contaminação das águas subterrâneas, geração de metano e produção de resíduos perigosos (cinzas provenientes dos incineradores). O coprocessamento permite o aproveitamento da energia contida em diversos resíduos, como pneus, biomassas e resíduos industriais, representando importante papel na gestão ambiental. (MATOS, 2015)

### **2.1.8 Panorama econômico**

A produção mundial de cimento em 2015, totalizou 4.200 milhões de toneladas, uma elevação de aproximadamente 3% em relação ao ano anterior. A Ásia, continente mais populoso do mundo, respondeu por aproximadamente três quartos da produção mundial de cimento. Em 2016, a China produziu uma quantidade que representa 57,4% de toda a produção mundial, sendo o maior produtor, além de maior consumidor. O Brasil permaneceu como o maior produtor da América Latina e em oitava posição no ranking mundial, respondendo por 1,4% da produção global. (DNPM, 2017)

Segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC), em 2016, havia 24 grupos industriais produzindo cimento no Brasil. O parque industrial brasileiro é composto por 100 fábricas com capacidade instalada para produzir aproximadamente 100Mt por ano, distribuídas em 88 municípios, em 24 estados brasileiros. (SNIC, 2016)

A queda de 3,6% do PIB brasileiro em 2016 gerou um impacto significativo na construção civil, setor que teve uma redução estimada em mais de 5%, queda que vem sendo observada no setor desde 2014. Por isso, a indústria brasileira de cimentos, fortemente atrelada ao desenvolvimento da construção civil, na contramão da indústria mundial, também vem sofrendo quedas sucessivas. (DNPM, 2017)

## 2.2 Materiais suplementares

Os materiais suplementares minerais são incorporados no cimento Portland, produzindo cimentos compostos, como por exemplo os tipos CP III e IV – com escória de alto forno e pozolânico, respectivamente. Os materiais suplementares, podendo ser de fontes naturais ou subprodutos de processos industriais, são usualmente caracterizados por sua pozolanicidade e/ou propriedades auto cimentantes (RAMACHANDRAN, 1996)

Além de razões técnicas como melhora da trabalhabilidade e durabilidade do cimento endurecido, os motivos econômicos e ambientais são igualmente ou até mais significantes na justificativa para a utilização de adições na produção do cimento Portland. Como mencionado anteriormente, o processo de produção é muito custoso em termo de gastos energéticos e na emissão de CO<sub>2</sub>. Sendo assim, o uso de adições no cimento resulta em redução do consumo energético e de recursos minerais e diminuição das emissões de gases do efeito estufa. (TOKYAY, 2016)

Ademais, significativa parcela das adições utilizadas são subprodutos ou resíduos de processos industriais sem valor agregados que seguiriam para aterros conseqüentemente causando problemas ambientais. As cinzas de combustão de carvão e de alguns resíduos agrícolas como casca de arroz, a sílica volatilizada de processos metalúrgicos e a escória granulada da indústria metalúrgica são os principais subprodutos indústrias adequados ao emprego como aditivos minerais. (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

A compreensão do mecanismo e da cinética da hidratação dos aditivos minerais incorporados ao cimento Portland são de grande importância. Contudo, as informações acumuladas na literatura neste tópico ainda são poucas e de natureza ampla. Os efeitos das adições minerais e dos *fillers* podem ser de natureza física ou química. Os materiais que apresentam efeitos de natureza física são classificados como inertes ou de baixa reatividade e os de química, como materiais hidráulicos ou pozolânicos. (TOKYAY, 2016)

Contudo, não se deve considerar estas classificações como mutuamente independentes. Isto porque as modificações nas reações de hidratação produzidas pelos materiais suplementares possuem influência de ambos os grupos sendo em muitos casos difíceis de dissociá-los. (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003)

### 2.2.1 Influência física

De acordo com TOKYAY (2016) e DESCHNER *et al.* (2012), a influência física dos materiais suplementares na hidratação do cimento pode ser observada considerando aspectos:

- Efeitos de diluição do cimento;
- Efeitos de dispersão;
- Modificação da distribuição do tamanho de partículas;
- Efeitos de nucleação;

As partículas do clínquer são propensas a formar aglomerados quando misturadas com água. Assim, a incorporação de adições finamente divididas na matriz cimentícia produz um efeito dispersivo nas partículas e, portanto, reduzindo a tendência de floculação e expondo mais área superficial das partículas de clínquer para a hidratação. Além disso, o efeito dispersivo também gera uma pasta cimentícia com maior uniformidade na distribuição de água, facilitando a hidratação. (TOKYAY, 2016)

O efeito relacionado com a modificação da distribuição do tamanho de partículas é observado na redução da camada de precipitado formada nas partículas de clínquer nas primeiras horas de hidratação. Esta redução na espessura faz com que o período de dormência seja menor, devido a facilidade de ruptura desta camada e assim, acelerando a hidratação. (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003)

LAWRENCE, CYR e RINGOT (2003) e HAN *et al.* (2019) também afirmam que a presença de adições facilita as reações que ocorrem nas primeiras horas de hidratação, por fornecer sítios para a precipitação dos produtos de hidratação. Esta propriedade está relacionada com o grau de finura e de afinidade com os compostos hidratados.

### 2.2.2 Influência química – Pozolanicidade

Os materiais suplementares podem ter propriedades pozolânicas ou auto cimentantes, considerando que as cinzas de carvão são reportadas extensivamente na literatura como material pozolânico, nos próximos tópicos são apresentados apenas informações referentes somente a esta característica.

Pozolanas são definidas como materiais silicosos ou silico-aluminosos que em si mesmo possuem pouca ou nenhuma propriedade cimentante, mas em uma forma finamente dividida e na presença de umidade, reagem quimicamente com hidróxido de cálcio para formar compostos com propriedades cimentantes. (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

Produtos da reação pozolânica são principalmente os silicatos de cálcio hidratado (C-S-H), *que* são os componentes responsáveis pelas propriedades de resistência mecânica. Além da sílica reativa, os materiais com propriedades pozolânicas podem contribuir com alumina reativa, que em presença de hidróxidos de cálcio e íons sulfatos, produzem aluminatos de cálcio hidratados, como etringita e monossulfato. (ULLMANN *et al.*, 2010)

A importância técnica dos cimentos pozolânicos deriva principalmente de três aspectos da reação pozolânica. Primeiro, a reação é lenta e, portanto, a taxa de liberação de calor e de desenvolvimento da resistência serão conseqüentemente lentas. Segundo, a reação consome óxido de cálcio ao invés de produzi-lo, o que representa uma contribuição importante para a durabilidade da pasta enrijecida de cimento frente a meios ácidos. Por último, os produtos da reação são eficientes no preenchimento dos espaços capilares, melhorando assim a resistência e impermeabilidade do sistema. (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

O termo atividade pozolânica refere-se a todas as reações ocorrendo entre os compostos reativos da pozolana, a portlandita e água. Contudo existe a dificuldade de acompanhar a evolução da atividade das fases reativas durante o processo de hidratação do cimento. O progresso das reações pozolânicas é comumente avaliado em termos de consumo de hidróxido de cálcio ou de acréscimo de C-S-H no sistema. (LEA; HEWLETT, 1998)

### **2.2.2.1 Classificação dos materiais pozolânicos**

De acordo com a norma ABNT NBR 12653 – Materiais pozolânicos: Requisitos, os materiais pozolânicos são classificados dentre as três categorias: Classe N, Classe C e Classe E. Essa classificação está relacionada com a origem do material, composição química e requisitos físicos.

A classe N contempla as pozolanas naturais e artificiais, como alguns materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido, *cherts* silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas. Na classe C, estão inclusas as cinzas volantes produzidas pela queima de carvão mineral em usinas termelétrica, desde que atendam aos requisitos da norma. Por último, a Classe

E engloba todos os materiais que atendam aos requisitos químicos e físicos, mas que não contemplam as categorias N e C. (ABNT, 2014)

Nos requisitos físicos descritos na norma mencionada, tem-se a avaliação da granulometria do material, que em todas as classes, o material retido na peneira (mesh) (45 $\mu$ m) deve ser menor que 20%; Em seguida avalia-se o índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, um ensaio de resistência mecânica, cujo resultado do índice deve ser maior ou igual a 90% em relação ao ensaio controle. Os materiais pozolânicos devem estar em conformidade com os requisitos químicos informados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Requisitos químicos para materiais pozolânicos

Propriedades	Classe		
	N	C	E
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	≥ 70	≥ 70	≥ 70
SO <sub>3</sub> (%)	≤ 4	≤ 5	≤ 5
Teor de umidade (%)	≤ 3	≤ 3	≤ 3
Perda ao fogo (%)	≤ 10	≤ 6	≤ 6
Álcalis disponíveis em Na <sub>2</sub> O (%)	≤ 1,5	≤ 1,5	≤ 1,5

Fonte: Adaptado de ABNT NBR 12653, 2015.

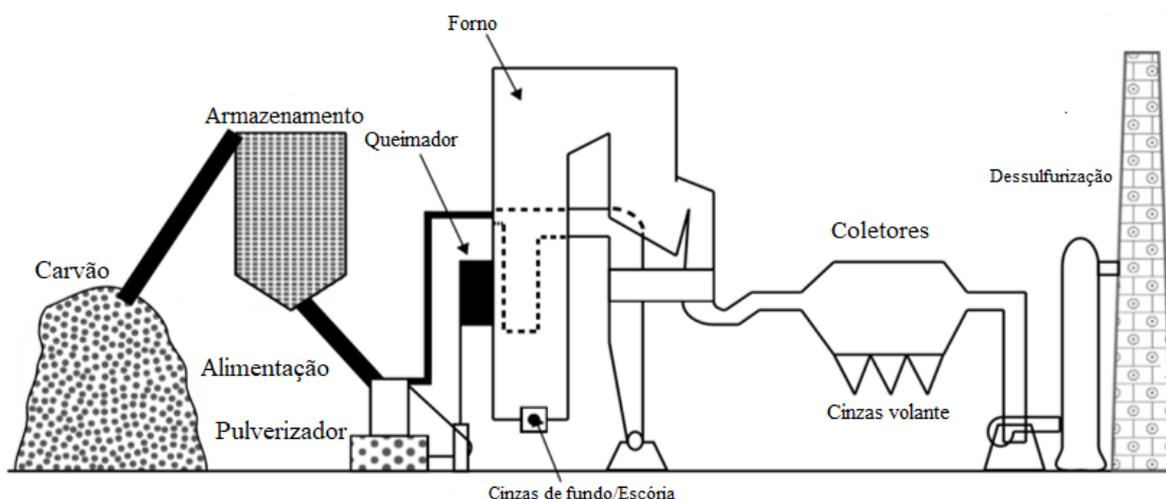
Ressalta-se que há materiais que apesar que não se enquadrarem nas classes descritas acima, apresentam atividade pozolânica e com isso, podem ser considerados materiais pozolânicos. De acordo com a norma, são indicados como “outros materiais”.

## 2.3 Cinzas de carvão mineral

O carvão é um material complexo e heterogêneo, amplamente utilizado como fonte de energia em todo o mundo. É o produto final de uma série de processos biológicos e físico-químicos que resultaram na grande variedade de materiais mineráveis atualmente utilizados na indústria. A matéria mineral presente no carvão é principalmente composta por argilas, pirita, quartzo e feldspato. (RAMACHANDRAN, 1996)

Em usinas termoeletricas modernas, quando o carvão atravessa a zona de alta temperatura do forno, a matéria volátil e o carbono são queimados. A maior parte das impurezas minerais fundem-se a alta temperatura. Assim, o material fundido, quando nas zonas de temperatura mais baixa, se solidifica. Parte da matéria mineral aglomera formando a cinza de fundo, mas a grande maioria é arrastada pela corrente de exaustão do gás devido a sua granulometria e é denominada cinza volante. Esta cinza é subsequentemente removida do gás por precipitadores eletroestáticos. (MEHTA; MONTEIRO, 1994; TOKYAY, 2016)

Figura 2.3 – Representação simplificada do processo de combustão do carvão mineral



Fonte: Adaptado de TOKYAY, 2016.

As características e propriedades das cinzas de carvão são variáveis e dependem da natureza da fonte de carvão e do tamanho do forno utilizado. Mas a similaridade de algumas cinzas volantes com as pozolanas naturais de origem vulcânica, encorajou o estudo da aplicação das mesmas na indústria cimentícia, especialmente na produção de concreto. Visto que a utilização de pozolanas melhora diversas propriedades do cimento, como descrito no capítulo anterior.

As cinzas de carvão são usualmente classificadas em uma das duas categorias, que estão relacionadas com a sua origem e composição química e mineralógica. Combustão de carvão antracito ou betuminoso geralmente produzem cinzas de baixo teor de cálcio, contendo menos de 10% de CaO total. Cinzas com alto teor de cálcio, de 15% a 30% de CaO, podem ser obtidas através da queima de carvão lignito ou sub-betuminoso. Em ambas as categorias, as cinzas contêm predominantemente vidro amorfo. (WESCHE, 1991; TAYLOR, 1997)

Em termos de composição mineralógica, as cinzas de baixo teor de cálcio são caracterizadas pela presença de quartzo, mulita, hematita e magnetita. Enquanto as cinzas de alto teor de cálcio contêm quartzo, calcário, mulita, gehlenita, anidrita e alguns minerais cimentícios como  $C_3A$  e  $C_2S$ . Assim, os dois tipos de cinzas podem possuir propriedades pozolânicas, mas as de alto de teor de cálcio também podem apresentar propriedades cimentantes. (WESCHE, 1991)

Os constituintes químicos das cinzas comumente relatados, em termos de óxidos, incluem sílica ( $SiO_2$ ), alumina ( $Al_2O_3$ ), óxidos de cálcio (CaO), ferro (FeO), sódio ( $Na_2O$ ), magnésio (MgO), titânio ou rutilo ( $TiO_2$ ), enxofre ( $SO_3$ ) e potássio ( $K_2O$ ). O carbono não queimado é outro constituinte importante presente em todas as cinzas. (RAMACHANDRAN, 1996; TOKYAY, 2016)

Pulverização de combustíveis sólidos em grandes fornos, como os utilizados em termelétricas, geram um problema imediato e urgente: as cinzas de carvão devem ser removidas dos gases de exaustão e terem um armazenamento adequado e seguro.

Ao longo dos anos, diversos estudos têm sido realizados na área de utilização de cinzas de carvão em materiais cimentícios. ARGIZ, SANJUÁN e MENÉNDEZ (2017), avaliaram as diferenças entre o uso de cinzas volantes e cinzas pesadas como material suplementar do cimento portland. Observaram que em ambos os casos, a demanda de água aumenta com o crescimento de cinzas e também apresentaram comportamento similares nos testes de resistência à compressão.

MOGHADDAM, SIRIVIVATNANON e VESSALAS, (2019) avaliando a influência da granulometria das cinzas nas pastas cimentícias, observaram que quanto menor o tamanho de partícula das cinzas, maior o calor gerado na hidratação. A finura não apresentou influência na trabalhabilidade, mas apresentou resultados positivos na resistência à compressão. Através de análises DRX, não se observou variação no consumo de portlandita nos primeiros 7 dias, apenas com 28 dias puderam observar aumento no consumo utilizando partículas menores.

### **2.3.2 Cinzas do carvão mineral de Candiota**

Localizada no município de Candiota, a 400 quilômetros ao sul de Porto Alegre, está inserida na maior jazida de carvão mineral do Brasil. Na mesma região encontra-se o complexo termoeletrico Presidente Médici – UTPM, que atualmente possui uma capacidade instalada de 796 MW. O carvão consumido é fornecido pela CRM - Companhia Rio-grandense de Mineração, que é extraído da jazida de Candiota e depois de simples britagem é fornecido diretamente à referida usina. (ELETROBRAS, 2019)

No Brasil, as principais reservas de carvão mineral estão localizadas na região sul do País, notadamente no Estado do Rio Grande do Sul, que detém mais de 90% das reservas nacionais. Somente a Jazida de Candiota (RS) possui 38% de todo o carvão nacional. O carvão é classificado como sub-betuminoso com alto teor de cinzas. Como se trata de um carvão de qualidade inferior, é utilizado apenas na geração de energia termoeletrica e no próprio local da jazida. (EPE, 2019)

No entanto, segundo o Balanço Energético Nacional (2018), o uso energético do carvão mineral ainda é bastante restrito, representando apenas 5,7% da matriz energética brasileira. Entre outras restrições, os altos teores de cinza e enxofre (da ordem de 50% e 2,5%, respectivamente) são os principais responsáveis pelo baixo índice de aproveitamento do carvão no Brasil. (EPE, 2019)

Muitos produtos da combustão de carvão pulverizado são obtidos em uma termoeletrica como por exemplo cinzas volantes, cinzas de fundo, escória do forno e o gás da combustão. Cerca de 80% das cinzas produzidas são do tipo volante e 20% são pesadas. Atualmente apenas uma pequena parcela das cinzas leves é comercializada e o restante, em conjunto com as pesadas, são encaminhadas às cavas da mina de carvão. (ELETROBRAS, 2019)

Quanto aos gases de combustão, emprega-se um sistema de dessulfurização do tipo semi-seco contendo cal virgem como agente dessulfurizante. As vantagens do processo de dessulfurização, integrado ao sistema de coleta de pó, são sua alta eficiência, com mais de 80% de redução das emissões de SO<sub>2</sub> e mais de 99% de abatimento de material particulado, além do baixo consumo de água e ainda, não geram efluentes líquidos. (ELETROBRAS, 2019)

## Capítulo 3 – Metodologia

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Cimento Portland

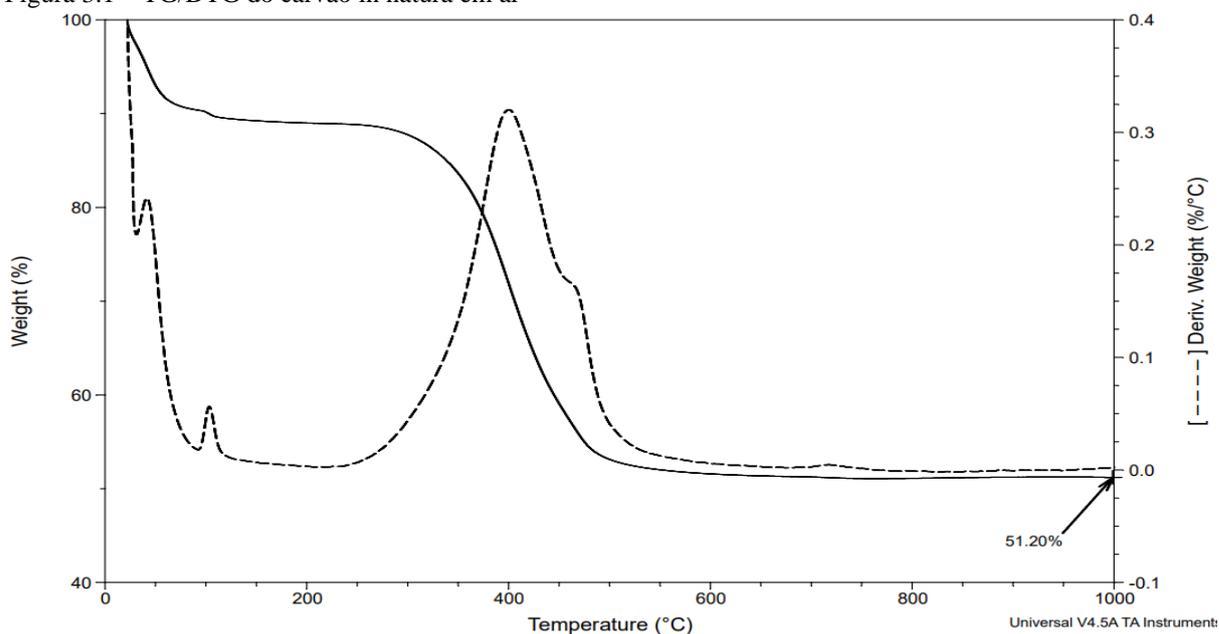
Neste estudo foi utilizado o cimento Portland Tipo II fabricado no Brasil pela Lafarge, denominado CII F32. Este cimento contém como aditivos o sulfato de cálcio, que atua como retardante do tempo de pega e carbonato de cálcio que melhora a trabalhabilidade da pasta. O CII F32 não apresenta nenhuma adição de material pozzolânico, o que permite a avaliação dos possíveis efeitos pozzolânicos causados pela substituição parcial do cimento por cinzas de carvão. (ABNT, 2018)

#### 3.1.2 Cinzas de carvão pulverizado

O carvão utilizado provém da mina de Candiota, maior jazida da região sul do Brasil. Este carvão é empregado na Usina Presidente Médici onde sua combustão é realizada em leito pulverizado. A calcinação das amostras de carvão foi realizada em forno tubular sendo o aquecimento programado, da temperatura ambiente até a almejada, a uma taxa de 10°C/min.

A temperatura de queima das amostras de carvão pulverizado foi determinada a partir da análise termogravimétrica realizada em um equipamento da *TA instruments*, modelo SDT Q600, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, de 35 até 1000°C, utilizando ar como gás de purga em uma vazão de 100 mL/min.

Figura 3.1 – TG/DTG do carvão in natura em ar



A partir do resultado da análise TG/DTG apresentado na Figura 3.1, pode se observar que a partir dos 600°C não há mais perda de massa, indicando a combustão completa. Levando-se em consideração que a quantidade de massa utilizada na análise térmica é muito menor do que a inserida no forno tubular, determinou-se então a temperatura de queima de 700°C para garantir que a combustão no forno também seja completa.

Para a utilização das cinzas como material suplementar nas pastas produzidas, estas foram submetidas um processo de classificação granulométrica onde apenas o material passante na peneira com abertura de malha de 200 mesh foi utilizado. O material retido foi novamente pulverizado até ser passante. No processo de cominuição, utilizou-se um pulverizador de disco localizado no Laboratório de Processos Inorgânicos da Escola de Química.

A utilização do material com tamanho de grão menor ou igual a 200 mesh está relacionado com a norma ABNT NBR 16697 – Cimento Portland: Requisitos (2018), onde uma das especificações é a finura. A caracterização dos cimentos frente a essa propriedade é feita usando o percentual de material retido na peneira de 75µm, isto é, 200 mesh. Assim, para se ter compatibilidade nos tamanhos de partículas do cimento Portland e das cinzas de carvão, determinou-se a utilização apenas do material passante na peneira de 200 mesh.

Ademais, um maior grau de finura é um fator benéfico e relevante quando relacionado com o efeito *filler* das adições minerais. ZHAO *et al.* (2015) afirmam que para as cinzas de carvão, o tamanho de partícula utilizado deve ser similar à distribuição granulométrica do cimento Portland ou mais fino, visto que partículas menores apresentam maiores taxas de hidratação.

## **3.2 Metodologia**

Na avaliação dos efeitos da substituição parcial do cimento por cinzas de carvão nas etapas de hidratação do cimento utilizou-se as técnicas de NCDTA, análise termogravimétrica (TG) e ensaios de resistência à compressão. Para melhor juízo dos resultados realizou-se a caracterização dos materiais utilizados através das técnicas de DRX, FRX e análise térmica.

### **3.2.1 Caracterização das Matérias-Primas**

#### **3.2.1.1 Difração de Raio – X (DRX)**

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Tecnologia do Hidrogênio da Escola de Química da UFRJ, utilizando um difratômetro da *Rigaku*, modelo Miniflex II, com tubo de raio X de Cu e monocromador, para análise de estrutura cristalina. O ensaio foi realizado pelo método do pó (Powder Diffraction), operando com as seguintes condições: raio X de 40 kV e 20 mA. A varredura foi de 5° a 90°, com passo angular de 0,02°.

A interpretação qualitativa do difratograma gerado por esta análise foi efetuada no software *X'Pert HighScore Plus*, usando a base de dados PDF-2 (ICDD, 2006) para comparação com o resultado obtido. As amostras caracterizadas por essa técnica foram o cimento CPII F32 não hidratado e a cinza de carvão pulverizado.

#### **3.2.1.2 Fluorescência de Raio – X (FRX)**

As análises de FRX foram realizadas no Laboratório Microlab do NUMATS, utilizando um Espectrômetro de Fluorescência de raio – X *Shimadzu EDX 720* com tubo de Rh aplicando o método *Qualitative Analysis* para a determinação dos elementos químicos presentes na forma de óxidos. Em ambiente de vácuo, fez-se uso dos dois canais de leitura do equipamento: o primeiro de Sódio ao Escândio e o segundo canal do Titânio ao Urânio. Os mesmos materiais avaliados no DRX foram analisados no FRX.

#### **3.2.1.3 Análise Térmica (AT)**

As análises térmicas das matérias primas foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica da Escola de Química, utilizando um equipamento da *TA Instruments*, modelo SDT Q600. Os parâmetros de análise foram: razão de aquecimento de 20°C/min da temperatura ambiente até 1000°C, atmosferas de N<sub>2</sub> na vazão de 100 mL/min, massa de amostra em torno

de 10 mg e cadinhos de alumina. Antes desta taxa de aquecimento, as amostras foram submetidas a um período de secagem no próprio equipamento, de temperatura ambiente até 35°C com taxa de 1°C/min seguido de uma isoterma em 35°C por 1h, para eliminação da água livre residual.

O equipamento utilizado permite realização de análises termogravimétricas (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA) simultaneamente. Assim, serão apresentadas as três curvas correspondentes, para análise quantitativa e qualitativa. Para a análise quantitativa dos resultados obtidos utilizou-se o software *TA Universal Analysis*.

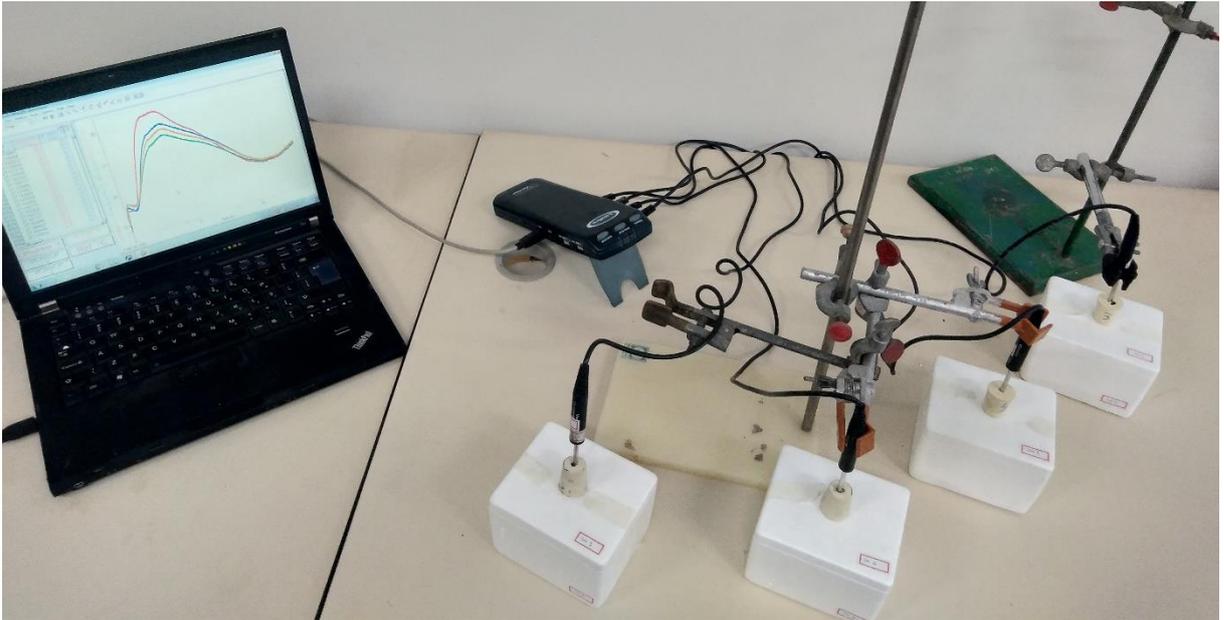
### 3.2.2 Análise Térmica Diferencial Não-Convencional (NCDTA)

Análise térmica diferencial não-convencional (NCDTA) tem sido uma importante ferramenta para a avaliação dos efeitos na matriz cimentícia que os *fillers* e os agregados adicionados possuem e suas influências nas principais reações durante as primeiras horas de hidratação. O sistema utilizado neste trabalho foi desenvolvido por Dweck *et al.* (2003) e consiste em avaliar a hidratação do cimento pela análise da diferença entre a temperatura da amostra ( $T_a$ ) e a temperatura da referência ( $T_{ref}$ ) como uma função do tempo. Essa técnica segue os mesmos princípios da análise térmica diferencial (DTA) mas sem fazer uso de uma fonte externa de aquecimento.

As variações de temperatura da amostra ocorrem devido aos efeitos exotérmicos das reações de hidratação na pasta cimentícia. O NCDTA permite avaliar os efeitos retardantes ou acelerantes dos compostos adicionados e verificar se há a existência de novas reações promovidas pelos novos elementos, comparando as curvas obtidas com uma curva controle, de uma pasta contendo apenas cimento utilizando uma mesma proporção água/cimento (w/c). (DWECK *et al.*, 2003)

Um esquema do sistema NCDTA está apresentado na Figura 3.2. Consiste de termistores (com resolução de 0,03°C) que acoplados a uma interface analógico-digital e um computador, permitindo a aquisição dos dados das temperaturas em tempo real. O equipamento permite a realização de análises simultâneas, onde pelo menos duas fontes de dados são utilizadas: a primeira sendo a referência, uma pasta cimentícia pura já hidratada com mais de 28 dias na mesma razão w/c que a amostra, que descontará os efeitos de variação da temperatura ambiente e a segunda, a amostra que será analisada.

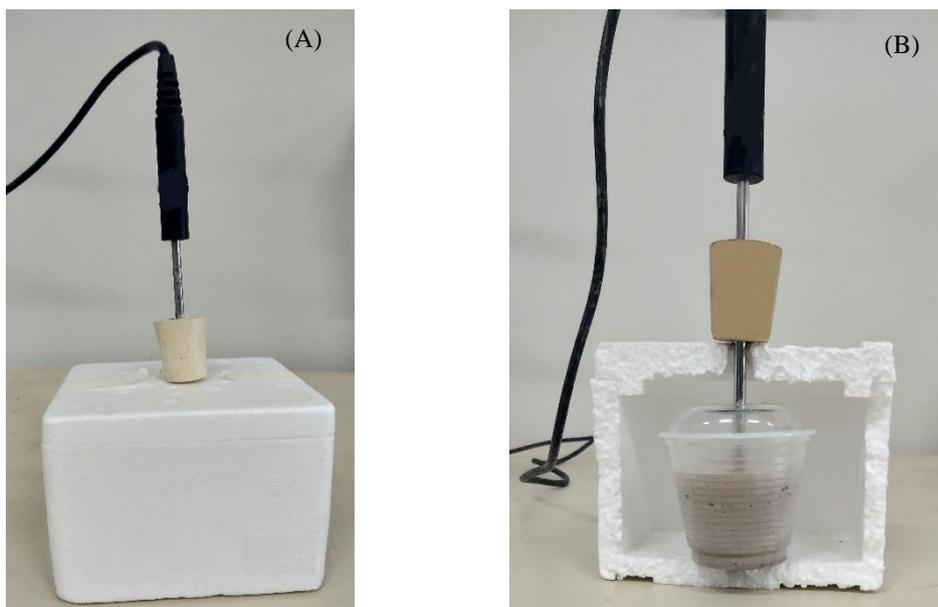
Figura 3.2 – Sistema NCDTA



FONTE: Próprio autor, 2019.

Como pode ser observado na Figura 3.3, a pasta é inserida nos copos de polipropileno e após serem tampados estes são inseridos em caixas de poliestireno, permitindo uma condição semi-adiabática ao sistema. Os termistores antes de inseridos são envoltos por um filme fino de polietileno. Os ensaios desta pesquisa tiveram 40 horas de duração utilizando uma taxa de coleta de 6 medições por minuto, controlado pela interface *Vernier Software & Technology*. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Figura 3.3 – Copo reator: (a) Visão Frontal e (b) Corte vertical



FONTE: Próprio autor, 2019.

### 3.2.1.1 Preparação das pastas

As pastas foram preparadas utilizando a cinza produzida no laboratório com a queima do carvão pulverizado, C700, o cimento Portland tipo II F e água destilada. As substituições em massa de cimento por cinzas ocorreram nas proporções de 10 a 40%. Produziu-se também uma pasta controle onde não houve substituição por cinzas. A quantidade de massa final para a realização dos ensaios foi estabelecida como 30g de material seco (cimento e cinzas). A Tabela 3.1 detalha a composição das pastas produzidas e analisadas.

Tabela 3.1 – Composição das pastas analisadas

Amostras	Cinzas	w/c	Cimento (g)	Cinzas (g)	Água (g)
Controle_0,4		0,4	30	-	12
Controle_0,5		0,6	30	-	15
Controle_0,6		0,6	30	-	18
Controle_0,7		0,7	30	-	21
C700_10_0,4			27	3	
C700_20_0,4		0,4	24	6	12
C700_30_0,4			21	9	
C700_40_0,4			18	12	
C700_10_0,5			27	3	
C700_20_0,5		0,5	24	6	15
C700_30_0,5			21	9	
C700_40_0,5			18	12	
C700_10_0,6	C700		27	3	
C700_20_0,6		0,6	24	6	18
C700_30_0,6			21	9	
C700_40_0,6			18	12	
C700_10_0,7			27	3	
C700_20_0,7		0,7	24	6	21
C700_30_0,7			21	9	
C700_40_0,7			18	12	

De acordo com GLASSER (1998), no processo de hidratação do cimento uma ampla variedade de razões água/aglomerante (w/c) podem ser utilizadas. A demanda química de água para a hidratação do cimento reside próxima à 0,25. Este valor é menor que o limite inferior para que se obtenha uma pasta fluida, valor este igual à 0,4. LEA e HEWLETT (1998), afirmam que o aumento da razão w/c, de 0,35 até 0,55 acarreta no aumento do grau de hidratação. Com isso, este trabalho utiliza razões de 0,4 até 0,7 como forma de avaliar a influência deste parâmetro na hidratação.

A preparação das pastas para utilização no sistema NCDTA seguiu as recomendações de DWECK (2019) e consistiu, de forma geral, das seguintes etapas:

1. Pesagem e homogeneização dos componentes sólidos;
2. Pesagem da água, no copo de polipropileno;
3. Repouso dos sólidos e líquidos por pelo menos 30 min para estarem na temperatura ambiente;
4. Adição da mistura de sólidos ao copo reator com água e homogeneização constante por aproximadamente 1 min;
5. Inserção do copo tampado na caixa de poliestireno e em seguida, a inserção do termistor verticalmente encapado pelos furos das tampas.

### 3.2.1.2 Normalização das Curvas NCDTA

Como mostrado na Figura 3.2, a interface obtém as temperaturas das amostras ( $T_a$ ) e da referência inerte ( $T_{ref}$ ). Os dados obtidos são exportados e a diferença ( $T_a - T_{ref}$ ) em função do tempo foi calculada em uma planilha para obtenção da curva NCDTA.

Considerando a análise realizada em pressão constante, a diferença de temperatura é diretamente proporcional à taxa de calor gerada em função do tempo. O calor gerado pelas reações de hidratação nas pastas varia a temperatura da mesma de acordo com a Equação 3.1, onde  $\Delta Q$  é o calor gerado pelas reações e  $C_p$  é a capacidade calorífica da pasta. (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007)

$$\Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (3.1)$$

Pela equação acima, temos que para uma mesma quantidade de calor gerado, quanto maior a capacidade calorífica do meio, menor será a temperatura ( $T_a - T_{ref}$ ) atingida. Como as pastas possuem composição com diferentes proporções de substituição, para uma correta comparação, torna-se necessária a normalização das curvas em relação aos seus respectivos calores específicos e massas iniciais.

Para a estimativa da capacidade calorífica de uma dada amostra, considera-se que a mesma será equivalente à soma das capacidades caloríficas dos componentes utilizados na temperatura da amostra durante análise. A capacidade calorífica de cada componente equivale ao produto do calor específico do componente com a massa do mesmo na amostra, conforme a Equação 3.2.

$$C_p = \sum_{i=1}^n C_{pi} = \sum_{i=1}^n m_i c_{pi} \quad (3.2)$$

Desta forma, as curvas NCDTA normalizadas foram obtidas aplicando a Equação 3.3 nas curvas originais.

$$(Ta-Tref)_{norm} = (Ta-Tref)_{med} \times \frac{\sum (m_i \cdot c_{p,i})_{amostra}}{\sum (m_j \cdot c_{p,j})_{controle}} \times \frac{m_{cim_{controle}}}{m_{cim_{amostra}}} \quad (3.3)$$

Onde:

$(Ta-Tref)_{norm}$  = diferença de temperatura normalizada, em °C;

$(Ta-Tref)_{med}$  = diferença de temperatura medida, em °C;

$\sum (m_i \cdot c_{p,i})_{amostra}$  = capacidade calorífica estimada da amostra, considerando a massa e o calor específico de cada componente i (cimento, cinzas e água), em J °C<sup>-1</sup>;

$\sum (m_j \cdot c_{p,j})_{controle}$  = capacidade calorífica estimada da pasta controle, considerando a massa e o calor específico de cada componente j (cimento e água), em J °C<sup>-1</sup>;

$m_{cim_{controle}}$  = massa de cimento da pasta controle, em g;

$m_{cim_{amostra}}$  = massa de cimento da amostra, em g.

O objetivo da normalização da curva NCDTA é estimar qual seria a diferença de temperatura que seria medida, se as amostras com diferentes composições tivessem a mesma massa de cimento que a amostra controle, na mesma proporção de água/cimento. Desta forma, se existir diferenças entre as curvas das amostras e a curva controle, significa que esta variação foi causada pela presença do material suplementar. Com isso, a avaliação da influência deste material adicionado pode ser realizada de forma correta. (JUNIOR *et al.*, 2017)

A metodologia normalizada para a determinação dos calores específicos das espécies estudadas está descrita na norma ASTM E1269-11: *Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry*. Este método consiste no aquecimento do material à uma taxa controlada em atmosfera também controlada, dentro da faixa de temperatura de interesse. No DSC, o fluxo de calor medido é diretamente proporcional ao calor específico, permitindo assim o cálculo direto pelas curvas DSC. Para isso, as curvas devem ser subtraídas do branco e as massas dos cadinhos de platina devem ser as mais semelhantes possível. (ASTM, 2018)

As análises foram realizadas em um equipamento da *TA instruments*, modelo SDT Q600, aparelho simultâneo de TG/DTA/DSC. Para a estabilização do sistema e alcance do estado estacionário na faixa de temperatura de interesse (25 – 30°C), a câmara do equipamento foi resfriada até uma temperatura próxima à 19°C e depois aquecida a uma taxa de 2°C/min e com nitrogênio à 100 mL/min.

Para alta acurácia na determinação do resultado, escolheu-se utilizar o método da safira frente ao método direto. Esse método consiste na utilização da curva DSC da safira como referência, em conjunto com os seus valores de calor específico encontrados na literatura em função da temperatura. (TA INSTRUMENTS, 2019)

Assim, aplica-se a Equação 3.5, para cada temperatura, usando os valores obtidos nas curvas DSC obtidas. Em sequência, realiza-se uma regressão linear dos dados para obtenção das equações dos calores específicos em função da temperatura. (ASTM, 2018)

$$c_{p_{amostra}} = \frac{(\Phi_{amostra} - \Phi_{vazio})}{m_{amostra}} \frac{m_{safira}}{(\Phi_{safira} - \Phi_{vazio})} c_{p_{safira}} \quad (3.5)$$

Onde:

$c_{p_{amostra}}$  = calor específico da amostra, em J/g.°C;

$c_{p_{safira}}$  = calor específico da safira, em J/g.°C;

$\Phi_{amostra}$  = fluxo de calor da amostra, em mW;

$\Phi_{safira}$  = fluxo de calor da safira, em mW;

$\Phi_{vazio}$  = fluxo de calor do cadinho vazio, em mW;

$m_{amostra}$  = massa da amostra, em g;

$m_{safira}$  = massa da amostra, em g.

Por integral numérica das curvas normalizadas do NCDTA, foi estimada em unidades arbitrárias, a energia gerada acumulada ao final do tempo de análise. Assim, com o aumento na quantidade de energia gerada indica-se que houve o aumento no grau de reação.

### 3.2.3 Análise Termogravimétrica (TG) e Derivada Termogravimétrica (DTG)

Análise termogravimétrica é definida como sendo a técnica experimental em que a variação de massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto a mesma é submetida a um ambiente com programação de temperatura controlada. (HAINES, 2012)

Para a avaliação da possível atividade pozolânica do material suplementar utilizado e acompanhamento da evolução do processo de hidratação do cimento, realizou-se análise térmica das pastas produzidas após diferentes períodos de hidratação (4 horas, 24 horas e 28 dias).

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento da *TA instruments* modelo SDT Q600, aparelho simultâneo de TG/DSC, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, de 35 até 1000°C com nitrogênio como gás de purga em uma vazão de 100 mL/min. Antes desta taxa de aquecimento, as amostras foram submetidas a um período de secagem no próprio equipamento, de temperatura ambiente até 35°C com taxa de 1°C/min seguido de uma isoterma em 35°C por 1h.

O período de secagem tem como objetivo eliminar e ao mesmo tempo, determinar a água livre não combinada nas pastas. Com essa etapa, a determinação do teor de água quimicamente combinada, referente aos produtos hidratados (principalmente etringita, tobermorita e sulfato de cálcio) pode ser estimada a partir da temperatura de 35°C até 350°C, início da decomposição do hidróxido de cálcio. (DWECK *et al.*, 2017)

A partir da análise das pastas, determina-se a quantidade de hidróxido de cálcio e, devido aos intervalos de tempo selecionados, entre as amostragens, é possível avaliar o processo de hidratação do material cimentício. O acompanhamento da variação do teor de portlandita é utilizado por muitos autores para qualificar e quantificar a atividade pozolânica dos resíduos, uma vez que a reação pozolânica implica no consumo do hidróxido de cálcio para formação de compostos com propriedades cimentantes. (LEMOS; CUNHA; DWECK, 2017)

Sendo assim, com as curvas termogravimétricas e os valores obtidos nas mesmas, determinou-se diretamente os teores de água livre e combinada e partir da estequiometria das reações, os teores de hidróxido de cálcio e de carbonato de cálcio. A avaliação da atividade pozolânica foi realizada pelo consumo de hidróxido de cálcio ao final dos 28 dias de hidratação.

### **3.2.2.1 Preparação das Pastas**

Todas as amostras foram preparadas e conservadas em embalagens plásticas com fechos herméticos até momento da análise. As pastas foram mantidas à temperatura ambiente durante período de cura.

As pastas foram produzidas com as mesmas proporções de substituição em massa de cimento por cinzas das amostras utilizadas na análise NCDTA, de 10 a 40%. Diferentemente da análise NCDTA, a quantidade de massa final para a realização dos ensaios foi estabelecida como 5g de material seco (cimento e cinzas). A Tabela 3.3 detalha a composição das pastas produzidas e analisadas. Apenas a razão w/c de 0,6 foi utilizada nesta análise devido ao comportamento diferenciado observado nas curvas NCDTA.

O preparo das amostras consistiu na pesagem dos sólidos dentro da própria embalagem seguido de sua homogeneização. Verteu-se a água, previamente pesada em outro vasilhame, e selou-se então a embalagem. A homogeneização da pasta foi realizada manualmente e por um período de 20 segundos. Espalhou-se então a pasta cimentícia pela embalagem e deixou-se em repouso, em ambiente com temperatura de 25°C, até o momento da análise. A embalagem hermética somente foi aberta durante os períodos necessários para amostragem.

Tabela 3.2 – Composição das pastas produzidas para análise térmica

Amostra	Cinzas	Cimento (g)	Cinza (g)	Água (g)
Controle_0,6	-	5,0	-	3,0
C700_10_0,6		4,5	0,5	3,0
C700_20_0,6	C700	4,0	1,0	3,0
C700_30_0,6		3,5	1,5	3,0
C700_40_0,6		3,0	2,0	3,0

### 3.2.2.2 Mudança de base das curvas termogravimétricas

As curvas obtidas nas análises termogravimétricas são plotadas por padrão na base de suas respectivas massas iniciais. Ou seja, os percentuais de variação de massa são expressos em relação porcentagem da massa inicial da amostra. Sendo assim as comparações quantitativas das curvas TG e DTG de pastas com diferentes razões água/cimento e graus de hidratação não podem ser realizadas diretamente. Para um correto confronto das diferenças e semelhanças das curvas, estas devem ser convertidas para uma base de referência de composição comum. (DWECK *et al.*, 2013)

Na presente situação, a base comum, ou seja, a de mesma composição, é a base de cimento calcinado (composta pelos óxidos de cimento). Podemos observar, em qualquer análise termogravimétrica de cimento Portland, que existe uma direta e constante razão entre a massa inicial de cimento e sua respectiva massa calcinada. Assim, para facilitar a avaliação dos resultados obtidos, DWECK *et al.* (2009) recomendam que, após a conversão para base de cimento calcinado, as curvas sejam transformadas para a base inicial de cimento.

A transformação da curva TG original, na base de massa inicial de amostra para a base à massa inicial de cimento seguiu a metodologia de LEMOS, CUNHA e DWECK (2017), descrita a seguir.

A partir das curvas TG dos componentes (cimento Portland e cinzas de carvão) em suas formas puras, obteve-se os valores percentuais de suas respectivas massas calcinadas à 1000°C, que correspondem a suas massas percentuais de óxidos residuais, em base de massa inicial. Em seguida determinou-se a massa percentual de óxidos de cimento e de cinzas de carvão para cada pasta produzida de acordo com as Equações 3.6 e 3.7.

$$m_{\text{oxiCP}} = \frac{m_{\text{calCP}} \cdot (100 - m_{\text{subst}})}{100} \quad (3.6)$$

$$m_{\text{oxiC700}} = \frac{m_{\text{calC700}} \cdot m_{\text{subst}}}{100} \quad (3.7)$$

Para cada grau de substituição utilizado, determinou-se a fração mássica de óxidos de cimento na massa de óxidos totais, no resíduo obtido em 1000°C, através da Equação 3.8.

$$f_{\text{oxiCP}} = \frac{m_{\text{oxiCP}}}{(m_{\text{oxiCP}} + m_{\text{oxiC700}})} \quad (3.8)$$

Onde:

$m_{\text{calCP}}$  = percentual de massa calcinada do cimento Portland não hidratado;

$m_{\text{calC700}}$  = percentual de massa calcinada das cinzas de carvão;

$m_{\text{oxiCP}}$  = percentual de óxidos de cimento na mistura de sólidos de cada pasta;

$m_{\text{oxiC700}}$  = percentual de óxidos de cinzas de carvão na mistura de sólidos de cada pasta;

$m_{\text{subst}}$  = percentual de substituição de cimento por cinzas de carvão;

$f_{\text{oxiCP}}$  = fração mássica de óxidos de cimento no produto residual da pasta;

Para a conversão da curva TG, em base massa inicial de amostra para a base calcinada, realiza-se uma divisão pela própria massa calcinada da curva e multiplica-se por  $100/f_{\text{oxiCP}}$ . Para a conversão para base à massa inicial de cimento, realiza-se mais uma etapa multiplicando pelo percentual de massa calcinada do cimento não hidratado e dividindo por 100. Em resumo, aplica-se a Equação 3.9.

$$[\text{curva base à massa inicial de cimento}] = [\text{curva original}] \cdot \frac{m_{\text{calCP}}}{\text{massa calcinada na curva original}} \cdot \frac{1}{f_{\text{oxiCP}}} \quad (3.9)$$

### 3.2.4 Análise da Resistência Mecânica

A norma ABNT NBR 7215:2019 – Cimento Portland: Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos, explicita que as análises de resistências devem ser realizadas produzindo corpos de provas de argamassa, isto é, uma mistura homogênea de cimento Portland, areia normalizada e água destilada. (ABNT, 2019)

Uma das formas de avaliação da atividade pozolânica pode ser feita através de análises da resistência à compressão das amostras, uma vez que o efeito pozolânico proporciona a formação adicional de cristais de silicatos e aluminatos de cálcio que conferem maior resistência mecânica. (NEVILLE, 1997)

Uma das características do uso de materiais suplementares pozolânicos é a baixa velocidade das reações pozolânica. Sendo a atividade pozolânica evidente a partir dos 14 dias de cura, mas especialmente após 28 dias. Assim, determinou-se períodos para avaliação da resistência mecânica da argamassa produzida, como sendo 7, 14 e 28 dias. (WESCHE, 1991)

Apesar das análises anteriores terem sido realizadas através da produção de pastas cimentícias (cimento e água), afim de comparação com outros resultados da literatura e com a própria norma, foram produzidos para este experimento corpos de prova de argamassa. Considerando as limitações em termos de equipamentos e de material, foram realizadas adaptações com relação ao tamanho do corpo de prova, frente ao modelo descrito pela norma.

### 3.2.4.1 Preparação dos corpos de prova

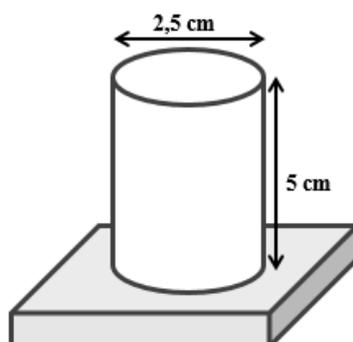
Os corpos de prova foram elaborados com argamassa composta de cimento e areia normalizada na proporção de 1:3, em massa, e com relação água:material aglomerante de 0,6, também em massa, seguindo os resultados anteriores obtidos na análise NCDTA. Mantendo a linha de avaliação do trabalho, foram produzidos corpos de prova com teores de substituição por cinzas de carvão, de 10% até 40%, além da amostra controle onde não houve substituição. Na Tabela 3.4, estão detalhadas as composições das argamassas produzidas.

Tabela 3.3 – Composição em massa das argamassas produzidas para moldagem dos corpos de prova.

Amostra	Cinzas	Cimento (g)	Cinza (g)	Água (g)	Areia (g)
Controle_0,6	-	100	-	60	300
C700_10_0,6	C700	90	10	60	300
C700_20_0,6		80	20	60	300
C700_30_0,6		70	30	60	300
C700_40_0,6		60	40	60	300

Após a mistura manual do material aglomerante (cimento e cinzas) com água durante 30 segundos, prosseguiu-se com a adição da areia normalizada de forma gradual misturando manualmente por um período de 60 segundos, de forma que toda a areia tenha sido incorporada na massa. A moldagem dos corpos de prova foi realizada imediatamente após a produção da argamassa. Compactou-se o material em molde cilíndrico de PVC de dimensões igual 2,5 cm de diâmetro e 5 cm de altura, como demonstrado na Figura 3.4. Preparou-se o molde envolvendo o mesmo com fita “veda rosca” para evitar escapamento do material. Na superfície interna houve a aplicação de desmoldante sintético.

Figura 3.4 – Ilustração do molde utilizado para preparo dos corpos de prova



Após o adensamento dos corpos de prova, estes foram conservados em câmara fechada na presença de umidade para a cura da argamassa. As amostras foram desmoldadas 5 dias após o seu preparo, sendo novamente em conservadas na câmara úmida até o tempo determinado de hidratação antes do ensaio destrutivo. Todo este procedimento descrito foi realizado no Laboratório de Cimentação do LABEST – COPPE.

### 3.2.4.2 Ensaio destrutivo

Para o ensaio de um corpo de prova cilíndrico à compressão, as superfícies dos topos devem estar em contato total com os pratos da prensa de ensaio. Assim, realizou-se o faceamento das amostras, para a remoção das irregularidades, promovendo a uniformidade das faces superior e inferior.

Com de ensaios de compressão simples, realizou-se o teste da carga máxima. Utilizou-se a configuração da velocidade de deslocamento da haste como sendo 0,3 milímetro por minuto na Máquina de Ensaio da *Shimadzu Coporation*, cuja faixa de resolução é de zero a 100 kN.

O cálculo da carga máxima envolveu a obtenção do diâmetro dos corpos de prova. Para tanto, foram realizadas duas medições ortogonais em ambas as faces, utilizando-se ao final a média aritmética para a determinação da área dos topos.

O ensaio consistiu em posicionar o corpo de prova em uma prensa que aplica um carregamento a uma velocidade constante até que haja uma queda de força indicando sua ruptura. A resistência à compressão é calculada conforme a Equação 3.10.

$$f_c = \frac{F}{A} \quad (3.10)$$

Em que  $f_c$  é a resistência à compressão (MPa),  $F$  é a força máxima alcançada (N) e  $A$  é a área da seção transversal do corpo de prova (mm<sup>2</sup>).

## Capítulo 4 – Resultados e Discussão

### 4.1 Caracterização dos materiais

#### 4.1.1 Cimento Portland

A composição química obtida por análise de fluorescência de raio – X são apresentadas na Tabela 4.1. Dentre os requisitos químicos da norma NBR 16697 – Cimento Portland – Requisitos (2018), para o cimento composto CII F destaca-se as exigências do teor de trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ) e da perda ao fogo (LOI) serem menores ou igual a 4,5 e 12,5 respectivamente. Pode-se observar que o cimento utilizado satisfaz a norma.

Tabela 4.1 – Composição química do cimento CII F32

Composição (%)	CII F 32
CaO	67,33
SiO <sub>2</sub>	14,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,15
SO <sub>3</sub>	4,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,78
K <sub>2</sub> O	0,52
SrO	0,30
TiO <sub>2</sub>	0,27
MnO	0,07
ZnO	0,03
LOI*	5,47

\* Informação obtida por análise TG.

Combinando os resultados com a análise de difração de raio – X, verificou-se a presença das quatro principais fases apresentadas na anteriormente: silicatos tricálcico e tricálcico, ferroaluminato de cálcio e óxido de ferro e cálcio, conforme mostra o difratograma na Figura 4.1 e sua respectiva Tabela 4.2. Observa-se também a presença de sulfato de cálcio na forma de hemi-hidrato ao invés da di-hidrato (gipsita).

Figura 4.1 – Difratoograma do CPII F 32

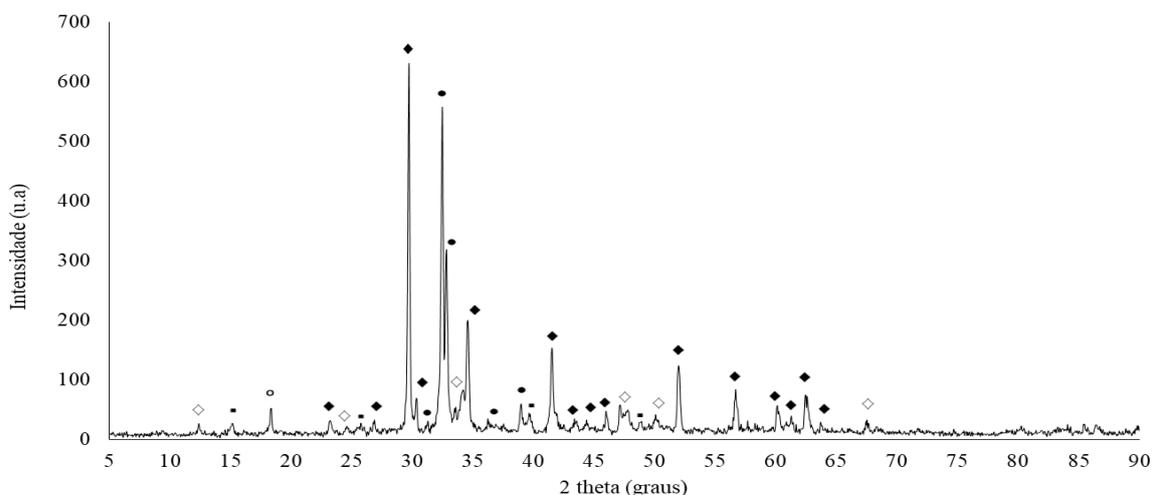


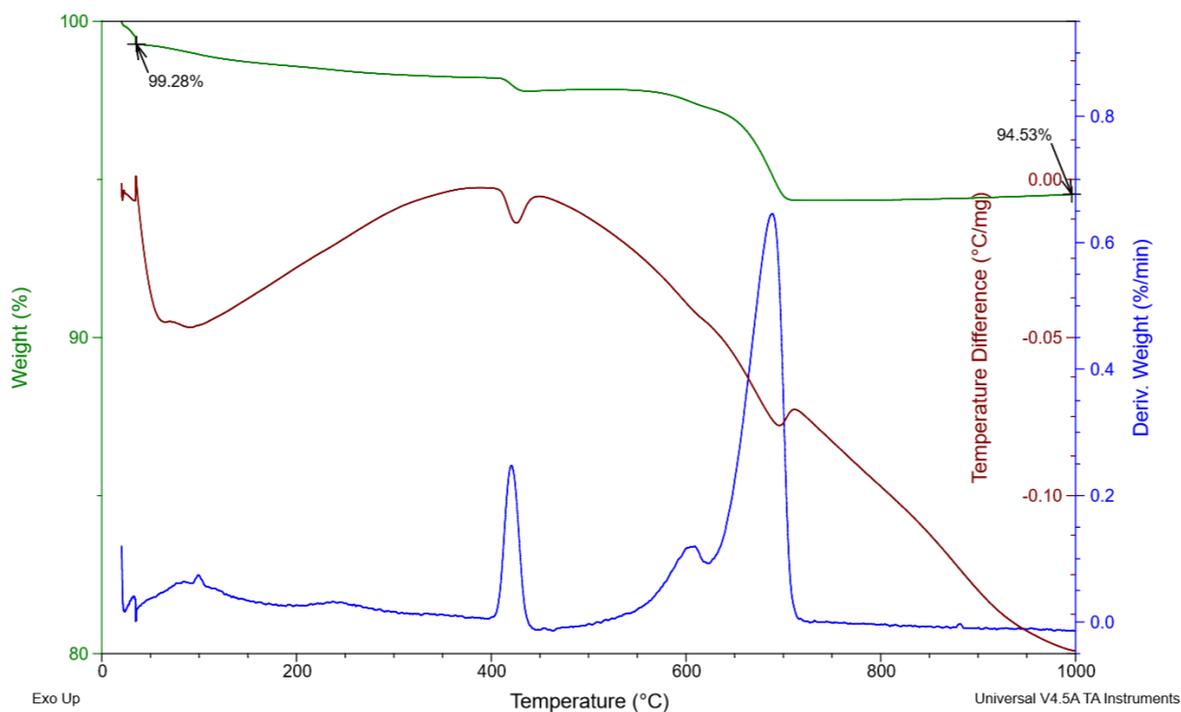
Tabela 4.2 – Difratoograma do CII F 32

Legenda	Referência	Composto	Fórmula Química	Score
♦	00-042-0551	Silicato tricálcico	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	49
●	00-024-0234	Silicato tricálcico	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	32
◊	00-042-1469	Ferroaluminato de cálcio	$\text{Ca}_2\text{Al}_{1,38}\text{Fe}_{0,62}\text{O}_5$	29
○	00-021-0916	Óxido de Ferro e Cálcio	$\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$	29
■	00-033-0310	Bassanite	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	15

Cimentos Portland são adicionados de gipsita para prevenção do *flash set* causado pela rápida reação do aluminato tricálcico. Durante o processo de moagem, o sulfato de cálcio é adicionado, originalmente na forma de dihidrato, ao clínquer recém saído do forno rotativo. Assim, com o clínquer não totalmente resfriado e o calor produzido pelo atrito das partículas, pode ocorrer a decomposição parcial de parte da gipsita com a perda de água. (DWECK *et al.*, 2000)

A Figura 4.2, apresenta as curvas TG/DTG e DTA do cimento não hidratado. A mesma curva com os valores utilizados destacados pode ser encontrada no Apêndice A. Através dos picos característicos nas curvas pode-se realizar uma análise qualitativa das fases presentes. Até a temperatura de 35°C, temos a etapa de secagem da amostra, sendo o toda a perda desta faixa correspondente a eliminação da água livre e adsorvida, correspondendo a 0,72% em massa. Em seguida, na faixa até 350 °C, temos desidratação de produtos hidratados, gerando um pico endotérmico correspondente na curva DTA. Sendo o principal componente decomposto, o sulfato de cálcio hemi-hidratado. A perda de massa desta etapa é igual a 1,03%. (DWECK *et al.*, 2017)

Figura 4.2 – Análise térmica CII F não hidratado



Entre 350 – 500°C temos a desidroxilação do hidróxido de cálcio, também uma reação endotérmica, representando uma perda de 0,40% de água. Através da estequiometria da reação, calcula-se que 1,67%, em massa do cimento é  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . A presença do hidróxido de cálcio indica um pequeno grau de hidratação, que ocorre devido à absorção da umidade do ar durante manuseio e estocagem do material. (DWECK *et al.*, 2017)

A maior perda, de 3,51%, está associada a liberação de  $\text{CO}_2$  na descarbonatação. Na região de 500 – 800°C, podemos observar o pico endotérmico da curva DTA e na curva DTG temos a perda de massa ocorrendo em duas etapas. Esta ocorrência está relacionada com a presença do  $\text{CaCO}_3$  na forma cristalina e amorfo. Esta última decompõe em temperaturas mais baixas e por isso a perda de massa ocorre em duas etapas. (DWECK *et al.*, 2000)

Na avaliação total desta etapa, a perda de massa caracteriza o cimento Portland utilizado com aproximadamente 8% de  $\text{CaCO}_3$ , valor menor do que a faixa de 11 – 25% especificada na norma ABNT NBR 16697 para o CII F. A perda total de massa do cimento até 1000°C obtida pela curva TG foi de 5,47%, inferior ao limite de perda ao fogo imposto pela NBR 16697 (2018).

### 4.1.2 Cinzas de carvão pulverizado

A composição química da cinza de carvão pulverizado obtida com a queima até 700°C, obtida a partir da análise de fluorescência de raio – X, está discriminada na Tabela 4.3. Como esperado, o resíduo apresenta altos teores de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A presença do óxido de ferro pode ser facilmente identificada através da coloração alaranjada característica deste composto, como pode ser observado na Figura 4.3.

Figura 4.3 – Carvão pulverizado (A) e Cinzas de carvão (B)



Tabela 4.3 – Composição química da cinza de carvão pulverizado

Composição (%)	C700
SiO <sub>2</sub>	59,71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,98
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,62
K <sub>2</sub> O	1,92
SO <sub>3</sub>	1,96
CaO	1,77
TiO <sub>2</sub>	0,97
BaO	0,35
MnO	0,06
ZrO <sub>2</sub>	0,04
SrO	0,03
Rb <sub>2</sub> O	0,02
ZnO	0,02
CuO	0,02
LOI*	4,51

\* Informação obtida por análise TG.

Como apresentado na revisão bibliográfica, as cinzas podem ser classificadas através do percentual de CaO. Com os resultados acima, temos que a cinzas de carvão utilizadas nesta pesquisa são do tipo de baixo teor de CaO. Com esse tipo de cinzas, espera-se encontrar minerais que contenham essencialmente  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na sua estrutura. De fato, a análise por difração de raios - X, apresentada na Figura 4.4 e Tabela 4.4, confirmou que os principais minerais cristalinos nas cinzas são o Quartzo; Haloisita – um argilomineral do grupo da caulinita –, Sanidina - mineral silicato de potássio do grupo dos feldspatos –, Hematita e Montmorrillonita – uma argilomineral de sílica e alumina.

Figura 4.4 – Difratoograma das cinzas de carvão pulverizado

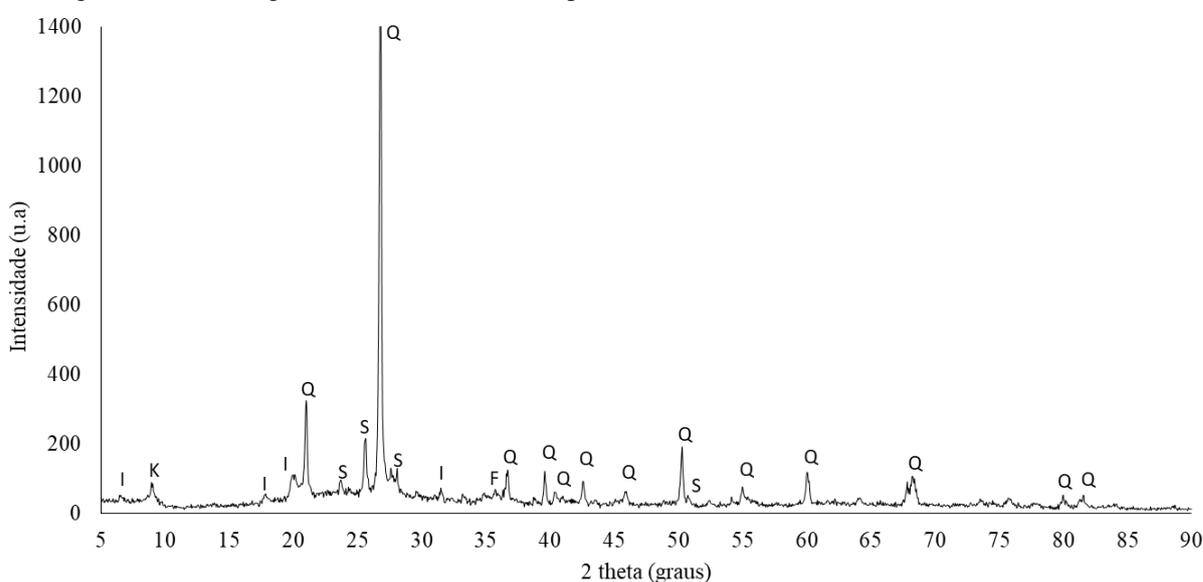
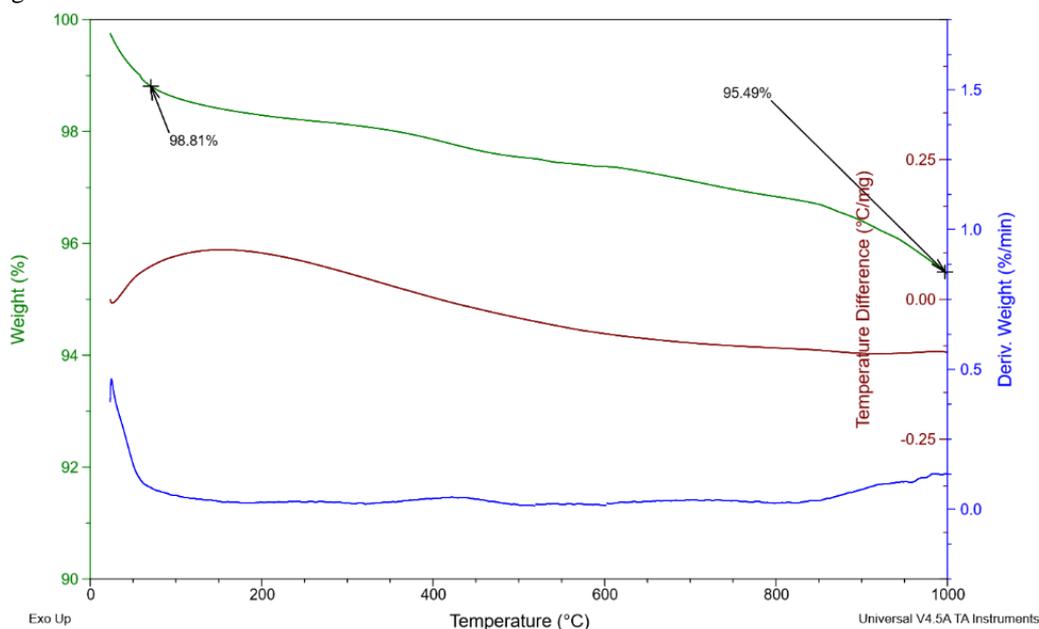


Tabela 4.4 – Difratoograma das Cinzas de carvão pulverizado

Legenda	Referência	Composto	Fórmula Química	Score
Q	01-078-2315	Quartzo	$\text{SiO}_2$	76
K	00-029-1489	Haloisita hidratada	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	29
S	00-019-1227	Sanidina	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	29
F	01-073-0603	Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	23
I	00-007-0330	Montmorillonita	$\text{K-Al}_4(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{4 \cdot x} \text{H}_2\text{O}$	12

Na Figura 4.5 temos a curva TG/DTG e DTA para completar a caracterização das cinzas de carvão. É de conhecimento comum e observado nas análises anteriores que as cinzas são compostas de óxidos de metais. Com isso, era esperado que não houvesse variações de mássicas ou térmicas que se destacassem. Nas temperaturas mais baixas temos a etapa de secagem, havendo uma perda de aproximadamente 1,2% em massa. Em sequência temos pequenas perdas ao longo da análise, referente à pirólise do carvão não queimado.

Figura 4.5 – Análise Térmica Cinza de carvão



De acordo com MEHTA e MONTEIRO (1994), as cinzas, de baixo e alto teor de cálcio, contém até cerca de 10% de carvão não queimado. Em condições normais de operação, os fornos modernos não produzem cinzas contendo mais de 5% de carbono. Assim, a partir da análise térmica obteve-se o valor referente à perda por ignição igual a 4,51%, considerando que neste valor estão inclusas outras perdas além da combustão do carvão não queimado, o método de queima do carvão mineral utilizado neste trabalho pode ser considerado eficiente.

Maiores quantidades de carvão não queimado nas cinzas destinadas ao emprego na indústria cimentícia são prejudiciais porque as partículas de carbono tendem a aumentar o consumo de água, visto que absorvem umidade. Sendo assim sua presença no processo de hidratação do cimento pode causar efeitos adversos como a redução de água disponível para as reações de hidratação, diminuição da trabalhabilidade. Além da possível aparência de pontos escuros devido a coloração do carvão mineral. (RAMACHANDRAN, 1996)

A partir de todas as análises de caracterização é possível enquadrar as cinzas de carvão produzida em uma das três classes descritas na norma ABNT NBR 12653:2014 – Materiais pozolânicos – Requisitos, apresentadas anteriormente no Tópico 2.2.2.1. Com o somatório dos óxidos  $SO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$  representando 88,3% e o teor de  $SO_3$  sendo menor que 4%, pode-se classificar as cinzas como sendo da classe C. Os percentuais de perda ao fogo e teor de umidade, sendo respectivamente 4,51 e 1,19, também estão dentro do limite imposto pela classe. Ressalta-se que apesar de se enquadrar como material pozolânico, a atividade pozolânica ainda não foi qualificada e quantificada.

## 4.2 Análise Térmica Diferencial Não-convencional (NCDTA)

A análise do comportamento das etapas iniciais da hidratação das pastas contendo material suplementar foi realizado através da técnica de análise térmica diferencial não-convencional (NCDTA).

O processo de preparação das amostras para a realização desta análise foi utilizado também como forma de caracterizar o aspecto físico das pastas produzidas. Em um primeiro momento é pertinente destacar a coloração do material. A substituição do cimento pelas cinzas de carvão produz um material cimentício de coloração alaranjada, especialmente quando com maiores teores de substituição, como pode ser observado na Figura 4.6. Apesar dessa característica não influenciar no desempenho do material, é importante ser destacada visto que o cimento pode ser aplicado em situações em que o cunho estético é relevante.

Figura 4.6 – Corpos de prova NCDTA



Durante o processo de homogeneização das pastas após a adição de água, pode-se observar que as diferentes quantidades de água produzem pastas com consistências bem diferentes. Nos casos onde a cinza substituiu nos teores de 30% e 40%, utilizando razão água:material aglomerante igual a 0,4, assim como no caso de substituição de 40% com razão 0,5, não foi possível produzir pastas. A mistura água – material aglomerante formada nestes casos destacados não gerava uma pasta, apenas um material com aspecto de uma farinha umedecida. Sendo um indicativo que a cinzas de carvão utilizada é um material suplementar que aumentar a demanda de água. As amostras produzidas com w/c 0,6 e 0,7 não apresentaram problemas para homogeneização, sendo a razão 0,7 significativamente mais fluída. Na Figura 4.7 temos uma demonstração do sólido obtido após 28 dias de cura, quando se utilizou as

condições que não formam pasta (C700\_40\_0,4) em comparação com uma condição que forma pasta trabalhável (C700\_40\_0,6).

Figura 4.7 – Comparação do grau de homogeneização



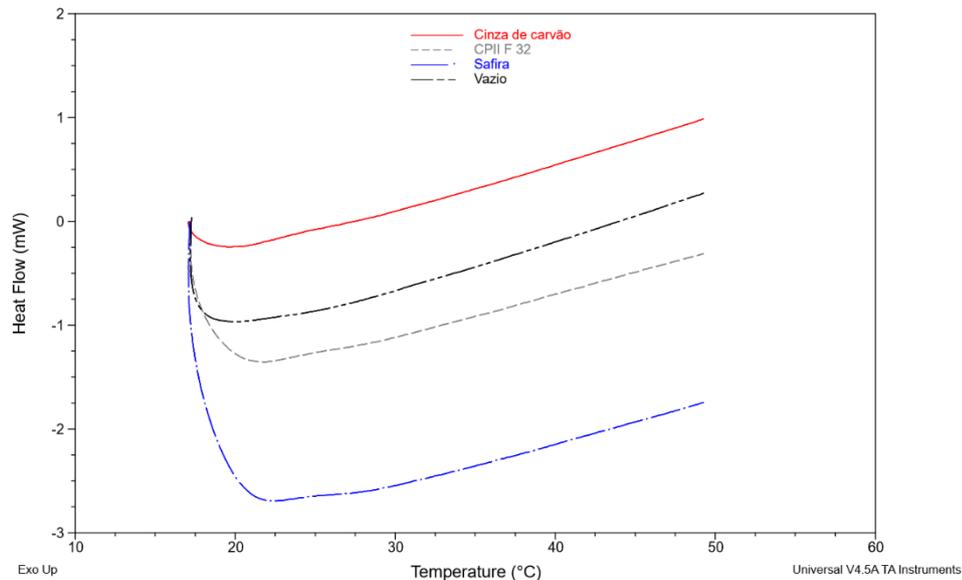
Uma das influências mencionada na literatura com a utilização de adições no cimento Portland é na variação da demanda de água. TOKYAY (2016) afirma que, em sua maioria, os cimentos incorporados com adições minerais apresentam menor trabalhabilidade do que quando comprados com o cimento Portland puro, utilizando um mesmo volume de água. A explicação para o aumento da demanda de água reside no aumento da área superficial.

Mas quando aplicado para cinzas de carvão, os resultados sobre a demanda de água são conflitantes. Assim como observado neste trabalho, ARGIZ, SANJUÁN e MENÉNDEZ (2017) e ZHAO *et al.* (2015) também afirmam que quanto maior o grau de substituição por cinzas de carvão, maior o volume de água necessário para obter-se a mesma consistência.

ELMRABET, EL HARFI e EL YOUNI (2019), no entanto apresenta que dados que indicam o contrário, que as cinzas de carvão podem diminuir a demanda de água e aumentar a trabalhabilidade da pasta cimentícia.

Como descrito no Capítulo 3, para a correta avaliação das curvas NCDTA, estas devem ser ajustadas de modo que o calor específico de cada componente da pasta produzida seja levado em consideração. Assim, realizando as análises necessárias, descritas anteriormente, para determinação do  $c_p$  do cimento utilizado e das cinzas de carvão obteve-se as curvas DSC apresentadas na Figura 4.8.

Figura 4.8 – Curvas DSC para determinação do calor específico



Com os valores de  $c_p$  calculados pontualmente dentro da faixa de temperatura de interesse e com a regressão linear, determinou-se as equações dos calores específicos em função da temperatura. Na Tabela 3.2 estão descritas as equações com seus respectivos coeficientes de determinação. Convém ressaltar que para o calor específico da água utilizou-se o valor igual a  $4,18 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$ , retirado da literatura. (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007)

Tabela 4.5 – Regressão linear dos calores específicos

Material	$c_p(T)$ (J/g·°C)	$R^2$
CP II F 32	$c_p = 0,0076T + 0,2421$	0,9931
C700	$c_p = 4,3352 - 0,0261T$	0,9918

Com as equações descritas acima, podemos observar que, para uma determinada temperatura, o calor específico das cinzas de carvão apresenta valor maior do que o cimento Portland. Assim, fica explícito a importância da normalização das curvas NCDTA, visto que para uma mesma quantidade de calor fornecido os componentes apresentarão variações de temperaturas diferentes.

O objetivo da análise térmica diferencial não-convencional é avaliar o calor produzido pelas reações de hidratação. A redução da quantidade total de calor gerado pelas reações de hidratação é uma importante propriedade a ser considerada quanto se está produzindo volumosas quantidades de concreto para grandes construções, por exemplo. Como a condutividade térmica do concreto é relativamente pequena, ele pode se comportar como um isolante e no, interior de grandes massas de concreto, a hidratação pode resultar em grandes elevações de temperatura. Ao mesmo tempo, o exterior da massa perde calor, de modo que se estabelece um acentuado gradiente de temperatura e, durante o resfriamento subsequente do interior, pode ocorrer fissurações graves. (NEVILLE, 1997)

Na literatura é consenso que a utilização de cinzas de carvão diminui o calor gerado, sendo benéfico para a produção de grandes volumes de concreto. (ELMRABET; EL HARFI; EL YOUNI, 2019; HAN *et al.*, 2019; MOGHADDAM; SIRIVIVATNANON; VESSALAS, 2019). Esta propriedade pode ser claramente observada nas curvas originais das análises realizadas neste trabalho, apresentadas nas Figuras 4.9 e 4.10.

Figura 4.9 – Curvas NCDTA originais: (A) w/c 0,7 e (B) w/c 0,6

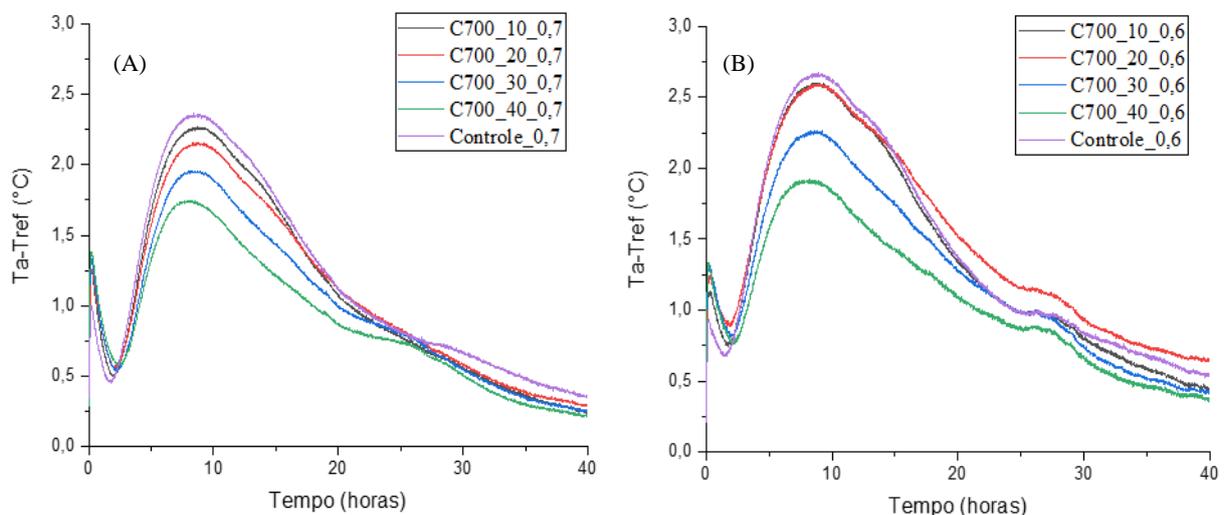
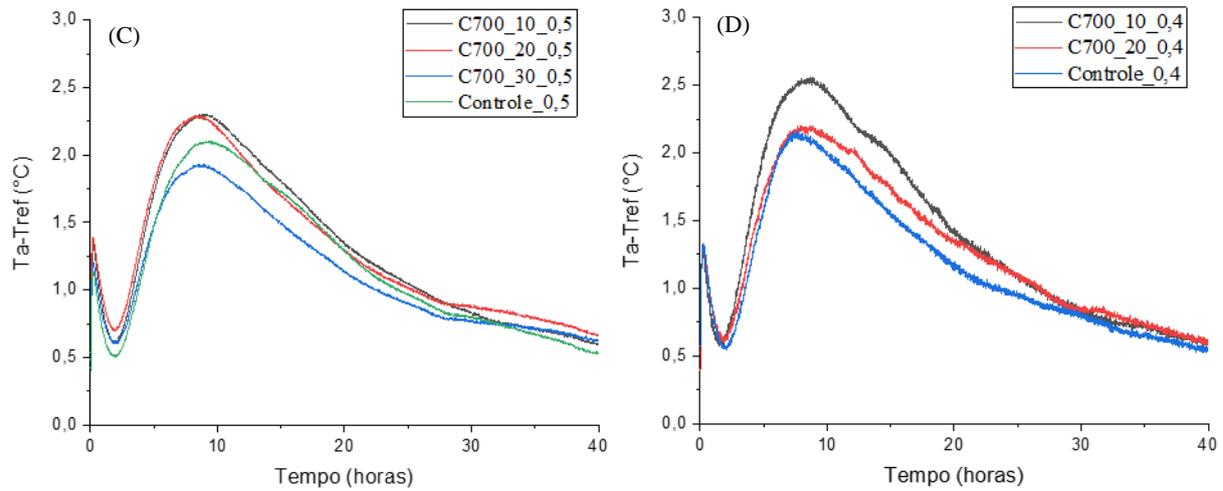


Figura 4.10 – Curvas NCDTA originais: (C) w/c 0,5 e (D) w/c 0,4



#### 4.2.1 Curvas NCDTA normalizadas

As Figuras 4.11 e 4.12, apresentam as curvas NCDTA normalizadas das pastas contendo cinzas de carvão pulverizado, nas proporções de substituições de 0 até 40% com diferentes razões de água:material aglomerante (0,4 até 0,7), e suas respectivas curvas integrais de energia acumulada que são proporcionais ao calor total gerado pelas reações, no tempo de análise, que ocorrem nestas etapas iniciais do processo de hidratação.

Figura 4.11 – Curvas NCDTA normalizadas com w/c 0,7 e curvas de energia acumulada

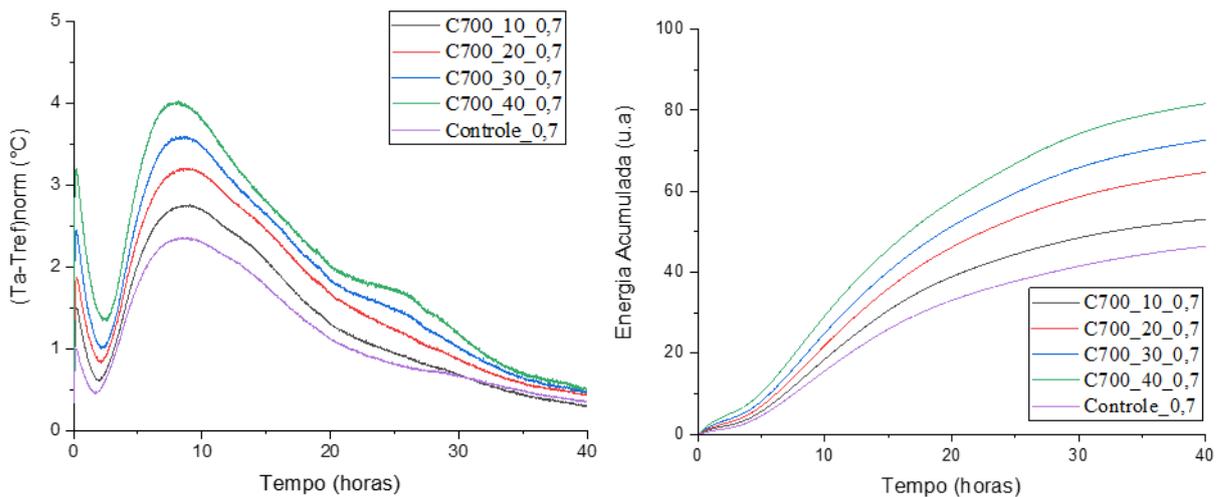


Figura 4.12 – Curvas NCDTA normalizadas com w/c 0,6 e curvas de energia acumulada

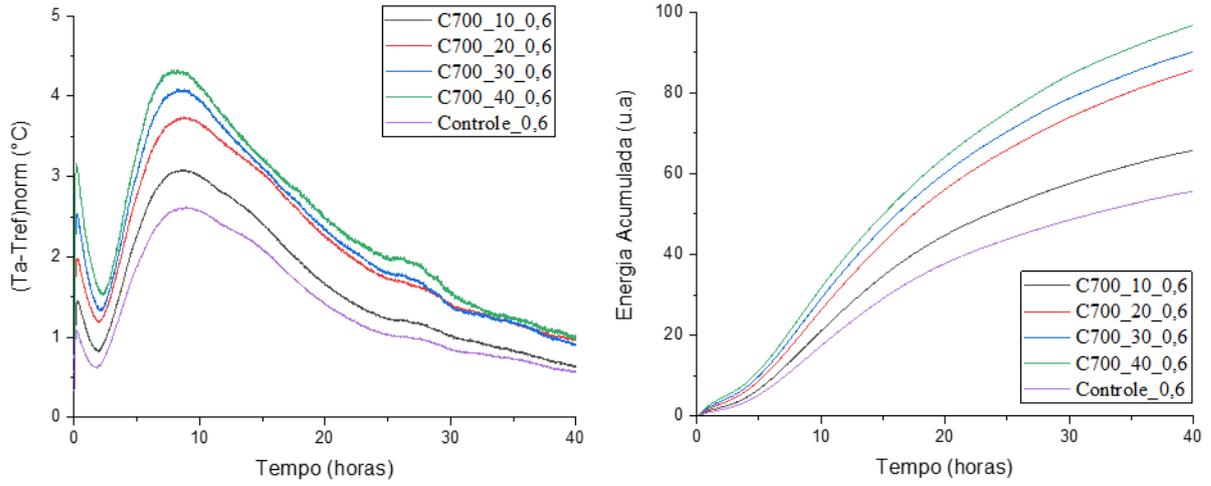


Figura 4.13 – Curvas NCDTA normalizadas com w/c 0,5 e curvas de energia acumulada

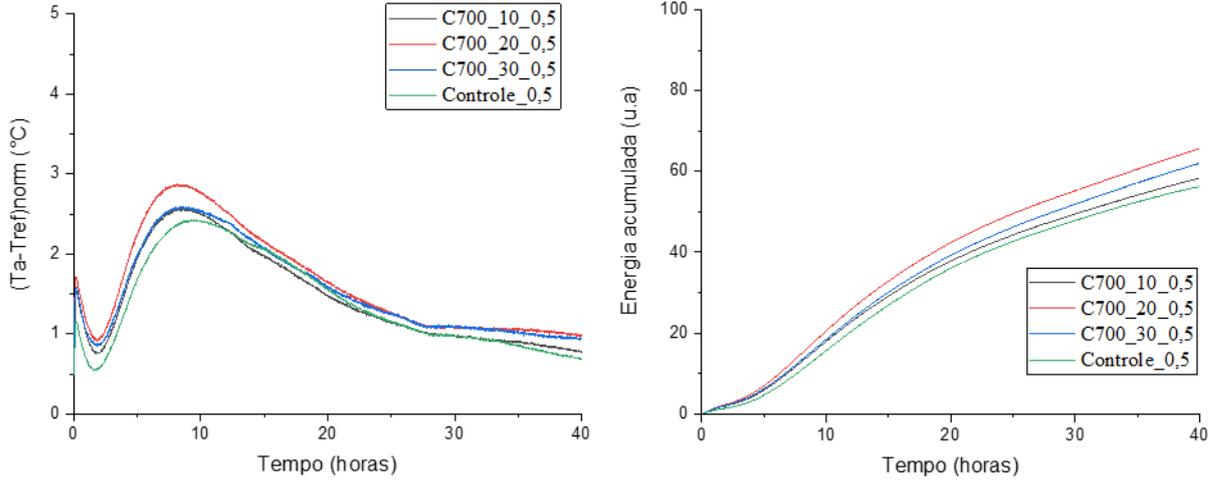
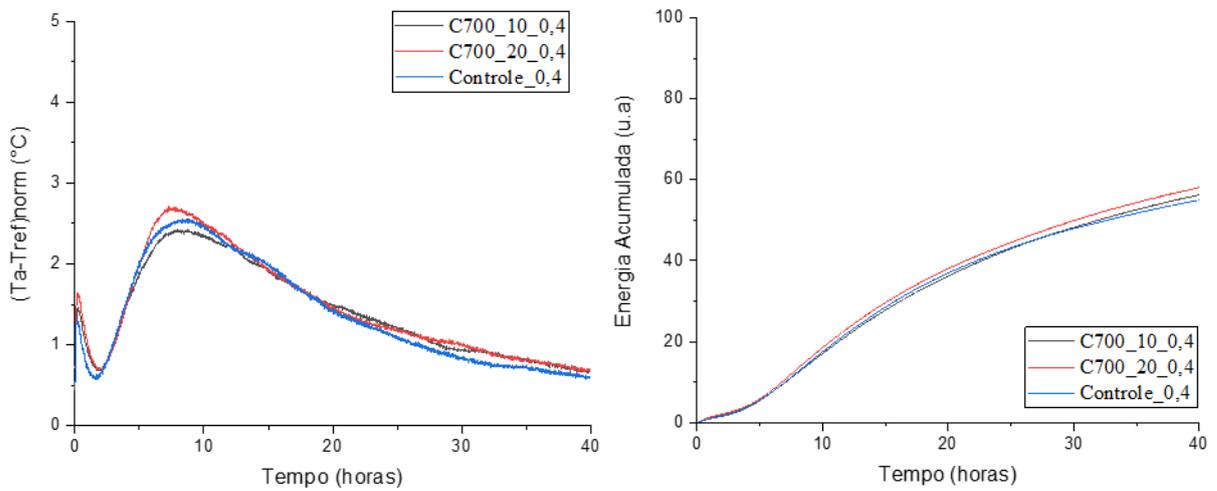
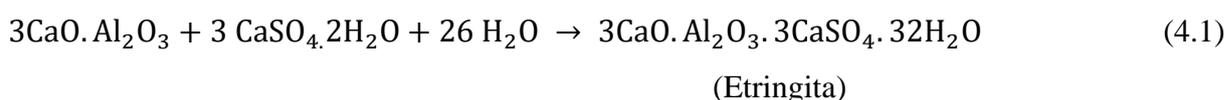


Figura 4.14 – Curvas NCDTA normalizadas com w/c 0,4 e curvas de energia acumulada



É nítida a diferença entre as curvas normalizadas e as que representam as medidas de temperatura feitas originalmente. Enquanto estas mostram nas diferentes composições, as diferenças de temperatura ( $T_a - T_{ref}$ ) atingidas face ao calor gerado nas reações de hidratação em virtude dos diferentes calores específicos dos constituintes presentes, as curvas normalizadas, representam qual seriam as diferenças temperatura ( $T_a - T_{ref}$ ) atingidas por uma pasta contendo apenas 30g de cimento e os respectivos volumes de água (as diversas razões w/c utilizadas), caso recebesse a energia gerada em função do tempo das reações de hidratação ocorridas nas respectivas amostras. E evidenciam que após normalização a comparação da energia gerada nas amostras com diferentes graus de substituição pode ser efetivamente realizada.

A hidratação do cimento Portland do tipo II F é caracterizada pelas curvas com denominação *Controle*, isto é, onde não há presença de cinzas de carvão no sistema. O primeiro estágio da hidratação chamado de período de pré-indução é caracterizado por apresentar a maior taxa de geração de calor, mas possuindo duração de apenas alguns minutos. Esta etapa é caracterizada pela formação da etringita através da reação entre o aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) e a gipsita. Representada na Equação 4.1, podemos observar que é uma reação com uma alta demanda de água. Ocorrem também, e em menores quantidades, as reações de hidratação do  $C_4AF$  e a formação de C-S-H e portlandita pela reação do  $C_3S$ . (LEA; HEWLETT, 1998)



Nas figuras 4.9 até 4.12, temos que em todas as amostras contendo cinzas de carvão, houve aumento significativo do máximo alcançado nessa primeira etapa de hidratação. Esta ocorrência pode ser resultado de dois efeitos, o físico (efeito de preenchimento) e o químico. O primeiro, descreve a adição de um material que (inicialmente) não reage mas com o aumento do grau de substituição gera um aumento no número de sítios para a nucleação e aumenta a razão água:cimento efetiva, considerando a razão água:material aglomerante constante. (MOGHADDAM; SIRIVIVATNANON; VESSALAS, 2019; DESCHNER *et al.*, 2012)

O aumento da taxa de reação nesse estágio também pode ser resultante da presença de alumina nas cinzas de carvão em quantidades significativas, como visto anteriormente. De acordo com LEMOS, CUNHA e DWECK (2017) e TAYLOR (1997), após a hidratação parcial do cimento Portland, a alumina presente reage com o hidróxido de cálcio produzido mais

aluminato de cálcio. Em consequência, esse aluminato de cálcio reage com a gipsita para formação de mais etringita.

É importante ressaltar que na caracterização do cimento Portland através da difração de raios - X, o sulfato de cálcio presente encontra-se na forma de hemi-hidratado. Assim, há um consumo de água para a hidratação do mesmo para a forma di-hidratada, reação também exotérmica, logo nos primeiros instantes após a adição de água.

O período de indução ou dormência é marcado por uma redução na taxa de geração de calor. As reações de hidratação nesta etapa têm suas velocidades reduzidas devido a precipitação da etringita, que forma uma barreira na superfície das partículas de clínquer e impedem a passagem de água. Nesta etapa, a difusão controla a velocidade das reações de hidratação. (LEA; HEWLETT, 1998)

Assim, pode ser observado nas curvas NCDTA, na condição de w/c 0,6 e 0,7, que amostras com maior grau de substituição, e conseqüentemente, maior quantidade de etringita formada, apresentam um decrescimento mais acentuado. Nas amostras contendo cinzas de carvão, tem-se um deslocamento horizontal no mínimo do vale conforme há o aumento do grau de substituição, ou seja, um efeito retardante. Isto é outro indicativo da maior formação de produtos hidratados (etringita) que se depositaram sobre as partículas de clínquer retardando por mais tempo as reações de hidratação.

Nas condições em que se utilizou w/c 0,5, podemos observar que houve uma pequena diferença em relação a respectiva curva controle. No caso, 0,4 não houve nenhuma variação significativa com relação a amostra controle. Como mencionado a formação de etringita está fortemente relacionada com a disponibilidade de água, assim, é coerente o resultado apresentado, visto que não havendo acréscimo na formação de etringita, não haverá o efeito retardante tão intensificado.

Usualmente ocorrendo a partir da terceira hora de hidratação, o estágio de aceleração é marcado pela “quebra” da barreira de precipitados e o aumento significativo da taxa de geração de calor, aumentando assim, a  $(T_a - T_{ref})$ . Nesta etapa temos como reação principal a hidratação do silicato tricálcico e do silicato bicálcico, com a formação C-S-H e hidróxido de cálcio. A quantidade de formação desses produtos é significativa, de forma que nesta etapa temos o início do endurecimento do cimento.

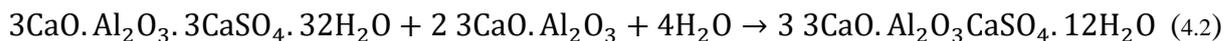
Em todas as condições impostas nas amostras desta análise, podemos observar que há um aumento no máximo do segundo pico e um deslocamento horizontal do mesmo, significando que a presença de cinzas de carvão resulta em um efeito acelerante na reação de hidratação do  $C_3S$ . Nota-se também que o aumento da quantidade de energia liberada diretamente proporcional ao grau de substituição por cinzas.

Durante a formação do C-S-H, hidróxido de cálcio também é formado, conforme já dito. Assim, os íons  $Ca^{+2}$  deste podem reagir com a sílica e alumina das cinzas de carvão formando silicatos e aluminatos de cálcio. Este consumo de hidróxido de cálcio, também chamado de reação pozolânica, desloca o equilíbrio da reação no sentido da maior formação de C-S-H e hidróxido de cálcio, acelerando a sua reação. Por isso, o máximo do pico NCDTA referente à formação desses produtos, nas amostras contendo cinzas ocorrem em tempo anterior à da amostra sem substituição.

WESCHE (1991), por outro lado, afirma que este efeito acelerante da reação pode ser resultante devido a adsorção dos íons  $Ca^{+2}$  (referente ao hidróxido de cálcio produzido) nas partículas das cinzas, resultando na diminuição da concentração dos íons  $Ca^{+2}$  na fase líquida e conseqüentemente deslocando o equilíbrio da reação no sentido de formação dos produtos. As partículas de cinzas agem também como superfície adicional para a precipitação dos produtos de hidratação. Contudo, o verdadeiro motivo para a modificação do pico só poderá ser confirmado após a avaliação e discussão dos resultados quantitativos obtidos na análise termogravimétrica.

Interessante apontar que a condição em que as amostras apresentam maior variação de temperatura na curva NCDTA são a que foram utilizadas razão 0,6. Contrário ao pensamento que quanto mais água disponível, maior o grau de reação. Assim, podemos constatar que utilizando a razão 0,7, a pasta cimentícia está com abundância de água. Este excesso é prejudicial para a resistência mecânica do material, visto que está relacionado com a porosidade. (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

O  $C_3A$  é altamente solúvel e reage rapidamente com a gipsita presente para a formação da etringita, nos primeiros minutos após o preparo da pasta. Contudo, com a redução gradual da concentração de íons sulfato disponível nos poros durante o período de várias horas, a etringita torna-se instável e é convertida a monossulfato. Essa reação, também exotérmica, é observada como um terceiro pico nas curvas calorimétricas, usualmente após um período 24 horas de cura. (MOGHADDAM; SIRIVIVATNANON; VESSALAS, 2019; TOKYAY, 2016)



Como observado na equação 4.2 acima, a conversão da etringita para monossulfato é uma reação que consome água. Então é coerente observarmos mais explicitamente apenas no terceiro pico nas condições que há maior disponibilidade de água, isto é, na razão água:cimento iguais a 0,6 e 0,7, sendo por um período de tempo maior, nesta última condição. Nos casos onde temos w/c igual a 0,4 e 0,5, esta reação pode estar ocorrendo, mas em bem menor quantidade, não sendo visível na curva. Ocorrendo no intervalo de 25 – 30 horas, a ocorrência desta reação manteve a tendência de quanto maior o grau de substituição de cinzas, maior o calor gerado. Esta característica também pode ser atribuída à maior quantidade de sítios disponíveis como discutido anteriormente. (MOGHADDAM; SIRIVIVATNANON; VESSALAS, 2019; DESCHNER *et al.*, 2012)

Em sequência temos o período de pós-aceleração, que se caracteriza pelo decréscimo gradual da taxa de hidratação. Apesar da redução, a hidratação continua ocorrendo por mais tempo que o estabelecido pelo tempo de análise. Apesar de pequena diferença, nas amostras com substituição apresentam a taxa de hidratação maior que a amostra controle.

Além das curvas NCDTA foram apresentadas as curvas de energia liberada acumulada em função do tempo em unidades arbitrárias para cada condição. Essa energia liberada foi obtida pelo cálculo da integral acumulada em função do tempo das curvas normalizadas para cada caso de substituição, visto que a diferença de temperatura ( $T_a - T_{ref}$ ) é diretamente proporcional ao calor gerado por unidade de tempo. Nota-se que a energia liberada aumenta proporcionalmente com o grau de substituição, o que indica que além das reações de hidratação do cimento ocorrem outras reações, mostrando que o aumento do grau de substituição proporciona aumento das reações de hidratação e/ou das reações pozolânicas.

É importante destacar a análise NCDTA foi realizada com massa de material seco igual a 30g devido a limitações na quantidade de cinzas disponível. Em DWECK *et al.* (2003), afirma-se que como essa é uma análise que depende da taxa de calor gerado instantaneamente pelas reações de hidratação, quanto maior a massa utilizada, maior será o sinal DTA obtido e maior a resolução da análise.

Com função principal de avaliar o calor de reação produzido pelas pastas utilizando diferentes condições, a análise térmica diferencial não convencional foi utilizada também como ferramenta para a determinação da razão w/c na qual se realizaria a análise quantitativa dos

componentes da pasta cimentícia. No sentido que o maior grau de reação alcançado está diretamente relacionado o maior calor acumulado. Sendo assim, partir deste experimento, determinou-se que a razão w/c igual a 0,6 apresentou os maiores resultados nas curvas normalizadas e com isso, as próximas análises serão realizadas usando apenas essa condição, variando apenas o teor de cinzas.

### 4.3 Análise Termogravimétrica

Em sequência à análise NCDTA, utilizou-se as análises termogravimétrica (TG) e derivadas termogravimétricas (DTG) para qualificar e quantificar os compostos produzidos e consumidos durante a hidratação das pastas cimentícias após os seguintes períodos de cura: 4 horas, 24 horas e 28 dias. As curvas apresentadas nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17, com os diferentes graus de substituição e utilizando razão água:cimento igual a 0,6, encontram-se em base à massa inicial de cimento, isto é, curvas transformadas.

Figura 4.15 – Análise termogravimétrica – Amostras com 4 horas de hidratação

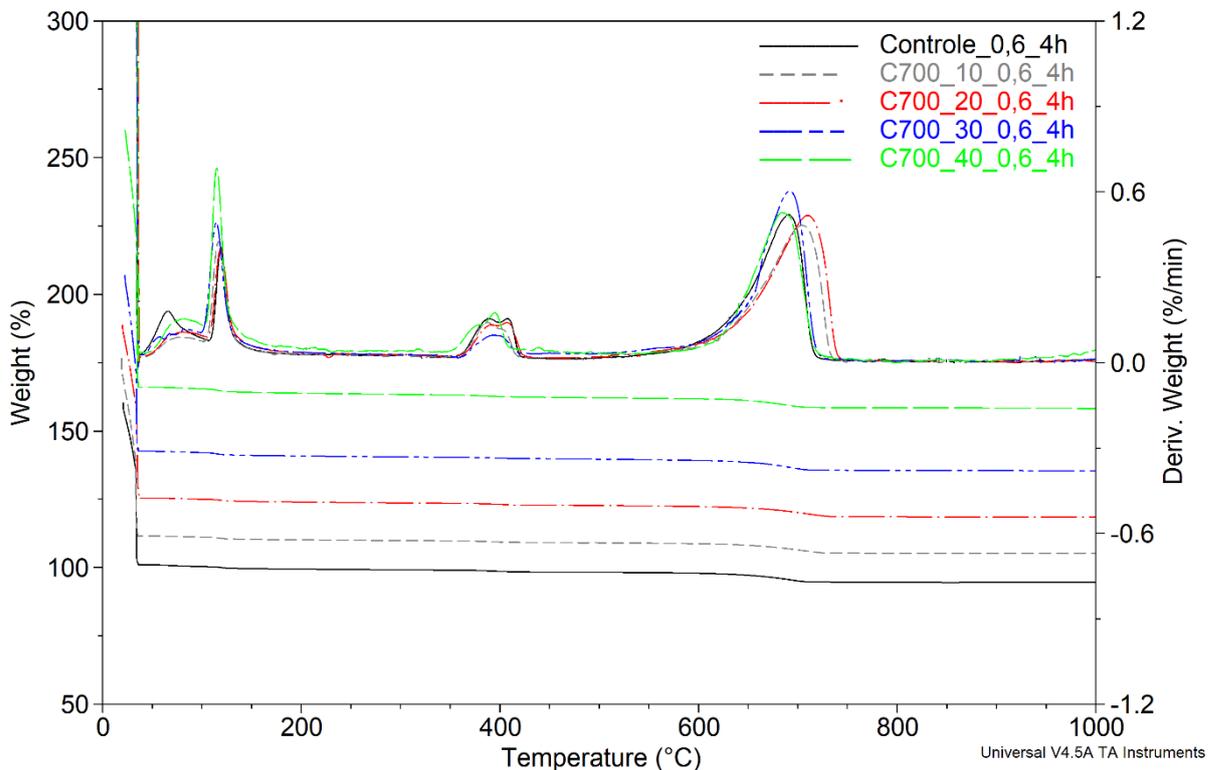


Figura 4.16 – Análise termogravimétrica – Amostras com 24 horas de hidratação

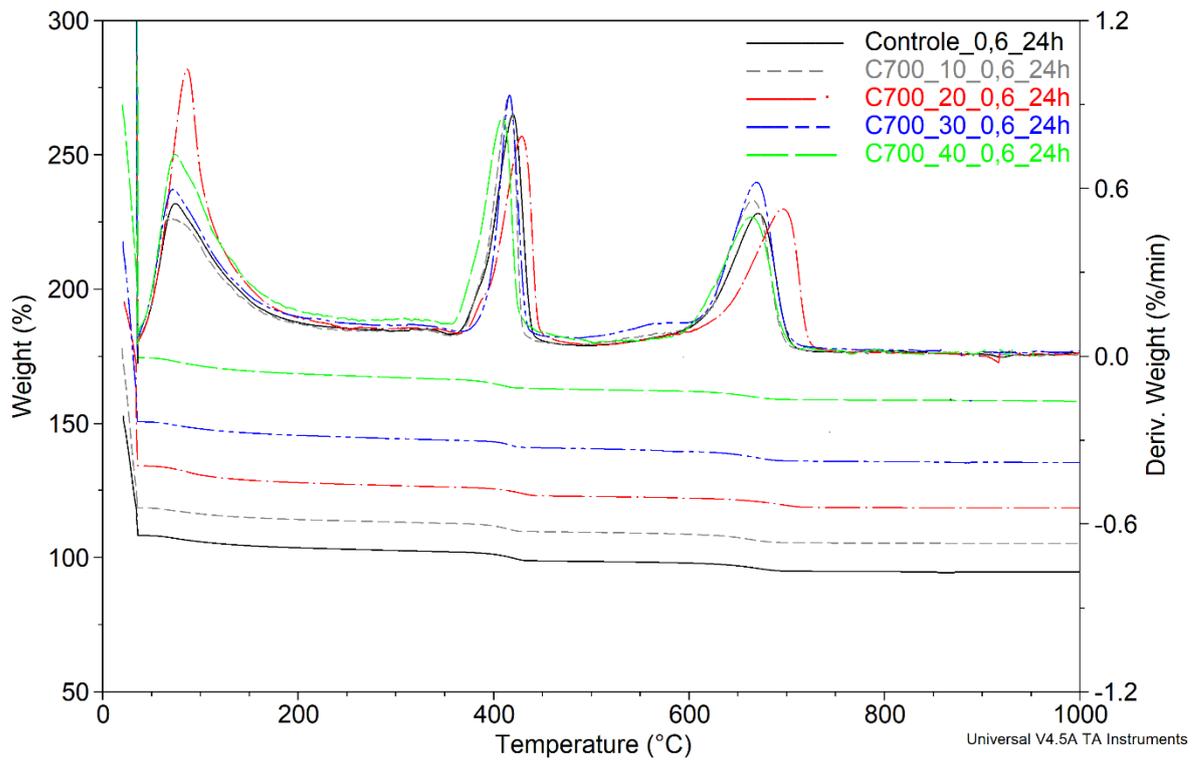
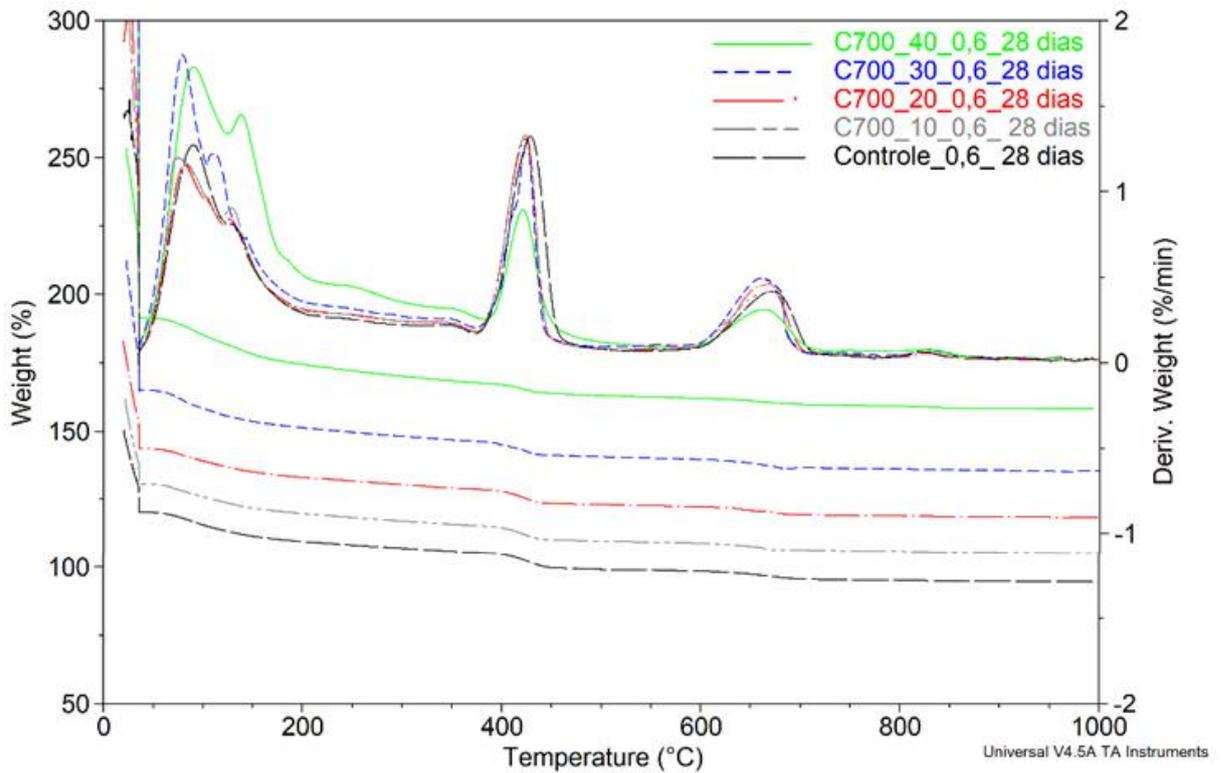


Figura 4.17 – Análise termogravimétrica – Amostras com 28 dias de hidratação



Semelhante à curva TG apresentada na caracterização do cimento Portland puro não hidratado, nas curvas referentes as pastas hidratadas, observamos uma perda de massa inicial ocorrida durante o processo de secagem das amostras à 35°C correspondente a água livre. Considerando que esse aspecto está presente em todas as amostras e em todos os períodos de hidratação, pode-se afirmar que a razão w/c utilizada é suficiente para o processo de hidratação.

A faixa de 35-200°C é caracterizada pela desidratação dos produtos formados pelas reações de hidratação, essencialmente C-S-H e etringita. No período de cura de 4h, podemos observar, na curva DTG, dois picos: o primeiro referente a desidratação dos produtos de hidratação e o segundo pico, devido a desidratação da gipsita. Nas curvas 24h e 28 dias essa distinção não é observada. A gipsita é essencialmente consumida na reação do C<sub>3</sub>A para formação de etringita, nos primeiros momentos da hidratação. Como foi apresentado nas curvas NCDTA anteriormente, o pico referente ao calor gerado por essa reação ocorre nas primeiras horas de cura, então considerando que a análise referente a 4 horas de cura corresponde aproximadamente ao estágio de indução, é coerente que ainda termos um teor de gipsita na massa cimentícia. Conforme mencionado na revisão bibliográfica, são diversos os produtos de hidratação gerados. Assim, a decomposição dos mesmos segue ocorrendo de forma discreta até 350°C.

De 350-500°C, para todas as mostras, temos o pico DTG referente a desidroxilação do hidróxido de cálcio. A perda de massa relativa a essa etapa será de suma importância para a avaliação a atividade pozolânica das cinzas de carvão, como será discutido em seguida. A partir dos 500°C temos o último pico DTG característico da análise termogravimétrica de cimento hidratado. Nessa etapa temos a descarbonatação do carbonato de cálcio.

A análise quantitativa dos produtos de hidratação e decomposição formados foi realizada a partir dos valores numéricos obtidos com as curvas TG originais. Os cálculos e gráficos apresentados a seguir foram produzidos em planilhas eletrônicas. No apêndice B, temos os quantitativos das perdas de massa percentual e as massas residuais obtidas ao final das análises, em base massa inicial de amostra, isto é, sem nenhuma transformação numérica.

Como mencionado anteriormente, para uma correta avaliação da influência das cinzas na hidratação do cimento, devem ser realizadas as transformações numéricas a fim de se levar em conta as proporções de cimento e cinzas. Aplicando a metodologia descrita no Tópico

3.2.2.2 e com os cálculos demonstrados no Apêndice C, obtêm-se os resultados em base à massa inicial de cimento apresentados na Tabela 4.6.

Nas Figuras 4.2 e 4.5, apresentadas no início deste capítulo, apresentam respectivamente as análises do cimento Portland e das cinzas de carvão não hidratadas. Os resíduos de calcinação utilizados na transformação, foram 94,53% e 95,49%, respectivamente, em relação à massa inicial das amostras.

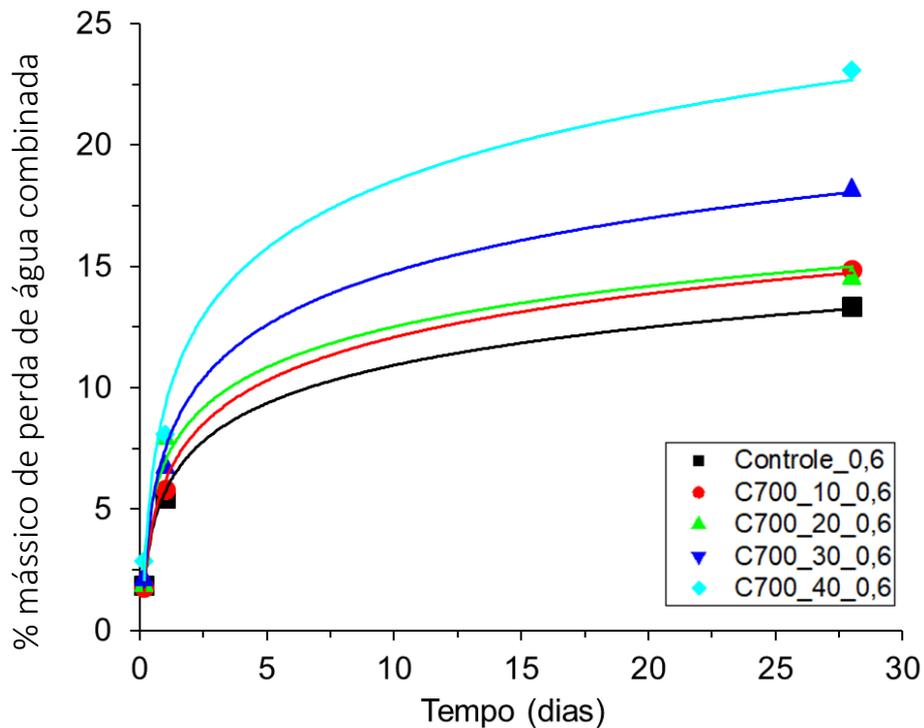
Tabela 4.6 – Percentuais calculados em base à massa inicial de cimento

Período de hidratação	Amostra	$\Delta\text{H}_2\text{O}$ combinada (%)	$\Delta\text{H}_2\text{O}$ do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (%)	$\Delta\text{CO}_2$ do $\text{CaCO}_3$ (%)	Massa calcinada à 1000°C (%)
4 horas	Controle_0,6	1,87	0,93	3,67	94,53
	C700_10_0,6	1,78	0,72	3,86	105,14
	C700_20_0,6	1,97	0,78	4,28	118,40
	C700_30_0,6	2,22	0,74	4,27	135,405
	C700_40_0,6	2,85	1,08	3,96	158,19
24 horas	Controle_0,6	5,46	4,22	3,98	94,53
	C700_10_0,6	5,77	3,35	4,23	105,14
	C700_20_0,6	8,03	3,55	4,29	118,40
	C700_30_0,6	6,83	3,22	5,17	135,45
	C700_40_0,6	8,07	3,87	4,42	158,19
28 dias	Controle_0,6	13,34	7,94	4,52	94,53
	C700_10_0,6	14,86	6,13	4,57	105,14
	C700_20_0,6	14,61	5,97	4,67	118,40
	C700_30_0,6	18,27	6,13	5,24	135,45
	C700_40_0,6	23,09	5,60	4,88	158,19

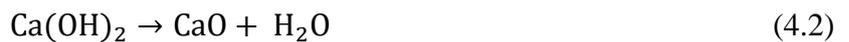
Os resultados em base à massa inicial de cimento mostram que o aumento de substituição de cimento por cinzas de carvão provoca um acréscimo no teor de água combinada. A análise de 4 horas pode ser associada com os estágios de pré-indução e indução e com isso, podemos associar com a maior geração de calor observada na análise NCDTA. Assim, temos que o efeito da adição de cinzas produziu um resultado positivo na formação dos produtos de hidratação, essencialmente etringita nesta etapa. Para o período de 24 horas, temos especialmente a formação dos cristais de C-S-H ou tobermorita, e podemos observar que o aumento do teor de cinzas, apresentou também apresentou o mesmo comportamento positivo.

Aos 28 dias, os efeitos da adição de cinzas podem ser observados de forma mais expressiva e podemos verificar isso na Figura 4.18. Enquanto as amostras contendo 0%, 10% e 20% de cinzas apresentam a uma quantidade semelhante de perda de água combinada, as amostras com 30% e 40%, apresentam um aumento relativo de 36% e 73%, respectivamente, em relação a amostra controle.

Figura 4.18 – Percentual mássico de perda de água combinada em base à massa inicial de cimento



Para uma avaliação mais clara, convém converter os valores percentuais de perda de massa para os percentuais mássicos de portlandita e carbonato de cálcio na pasta cimentícia através da estequiometria das reações de desidroxilação (Equação 4.2) e descarbonatação (Equação 4.3) respectivamente.



Através dos resultados apresentados na Tabela 4.7, observa-se que nas primeiras 4 horas de hidratação, a quantidade de hidróxido de cálcio presente na pasta cimentícia aumenta quando temos um maior teor de cinzas na amostra contendo 40% de substituição. Este acréscimo pode ser ocorrência do efeito de nucleação das partículas de cinzas, que fornecem mais sítios ativos para a ocorrência das reações de hidratação e do aumento da razão água:cimento efetiva. Com o aumento do teor de portlandita, infere-se também que a ocorrência de reações pozolânicas são nulas ou pouco significativas neste período.

Aos 28 dias, temos a diminuição da quantidade de  $\text{Ca(OH)}_2$ , indicando a atividade pozolânica. O maior consumo de Portlandita ocorre na condição de 40%, sendo apenas de aproximadamente 10%.

Tabela 4.7 – Percentuais de Portlandita e carbonato de cálcio nas pastas em base à massa inicial de cimento

Período de hidratação	Amostra	$\text{Ca(OH)}_2$ (%)	$\text{CaCO}_3$ (%)
4 horas	Controle_0,6	3,82	8,34
	C700_10_0,6	2,97	8,78
	C700_20_0,6	3,22	9,72
	C700_30_0,6	3,03	9,71
	C700_40_0,6	4,46	9,00
24 horas	Controle_0,6	17,38	9,05
	C700_10_0,6	13,78	9,62
	C700_20_0,6	14,60	9,75
	C700_30_0,6	13,27	11,75
	C700_40_0,6	15,93	10,05
28 dias	Controle_0,6	32,69	10,28
	C700_10_0,6	25,22	10,39
	C700_20_0,6	24,57	10,62
	C700_30_0,6	25,23	11,91
	C700_40_0,6	23,07	11,08

É relevante observar nos dados que a quantidade de  $\text{CaCO}_3$  presente, nas pastas aumenta com o decorrer do tempo de cura. Considerando que o carbonato de cálcio participa de nenhuma das reações de hidratação, sua quantidade deveria permanecer constante para todas as condições (grau de substituição e tempo de cura). No entanto, apesar da pasta ser curada dentro de uma embalagem hermética, um pouco de ar fica preso no interior durante as etapas de preparação da amostra e realização dos ensaios.

A carbonatação é a formação de carbonato de cálcio através da reação química do dióxido de carbono, fases de cálcio e água. Primeiramente o  $\text{CO}_2$  e a água reagem produzindo ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Este então reage com as fases de cálcio – hidróxido de cálcio, por exemplo – formando carbonato de cálcio (equação 4.4). A velocidade da carbonatação do cimento aumenta com o teor de  $\text{CO}_2$ , principalmente com relações água:cimento altas. (NEVILLE, 1997)

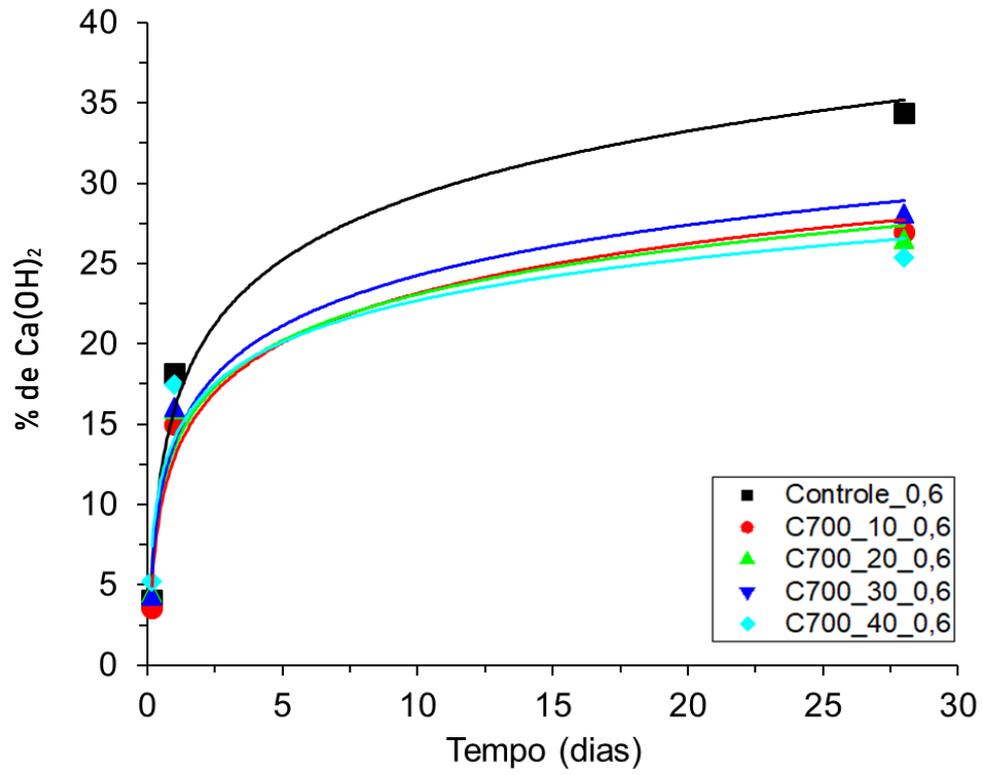


Ainda de acordo com NEVILLE (1997), dos componentes da pasta de cimento, o que reage mais rapidamente com o  $\text{CO}_2$  é o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , resultando  $\text{CaCO}_3$ , mas os outros componentes também são decompostos produzindo-se sílica, alumina e óxido férrico hidratados, especialmente quando se esgota o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Considerando apenas a carbonatação do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como relevante, afim de se avaliar mais corretamente a atividade pozolânica das cinzas, isto é, o consumo do hidróxido de cálcio, fez-se uma conversão do excesso de  $\text{CaCO}_3$  para  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  através da estequiometria da reação de carbonatação. Assumindo-se a quantidade de carbonato de cálcio obtida na análise do cimento não hidratado como constante, calculou-se a quantidade de portlandita que carbonatou em cada condição e estas foram adicionadas às quantidades obtidas nas análises.

Na figura 4.19 temos o teor de Portlandita corrigido teoricamente presente nas pastas cimentícias e verifica-se que a tendência de consumo de hidróxido de cálcio aos 28 dias de hidratação continua. A amostra controle apresenta um teor teórico de 34,4% de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  enquanto a amostra contendo 40% de cinzas, 25,3%.

Figura 4.19 – Teor de Portlandita corrigido nas pastas em base à massa inicial de cimento



#### 4.4 Resistência Mecânica

A medida principal para avaliação da qualidade de concretos e argamassas é a resistência à compressão, visto que essa propriedade é comumente considerada no desenvolvimento das estruturas. Portanto é coerente que constem ensaios de resistência em todas as especificações de cimento. Os ensaios de resistência não são realizados com pastas de cimento devido à dificuldade de moldagem e de ensaio, que resultam em uma grande variabilidade dos resultados. Para a determinação da resistência do cimento, usa-se uma argamassa de cimento e areia. (NEVILLE, 1997; BYE, 1999)

A resistência de um material é definida com a capacidade de este resistir a tensão sem ruptura. A ruptura é algumas vezes identificada com o aparecimento de fissuras. No ensaio de compressão, o corpo de prova é considerado rompido mesmo quando não há sinal de fratura externa visível, porém a fissuração interna é muito avançada, tal que o corpo de prova é incapaz de suportar uma carga maior sem fraturar-se. (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

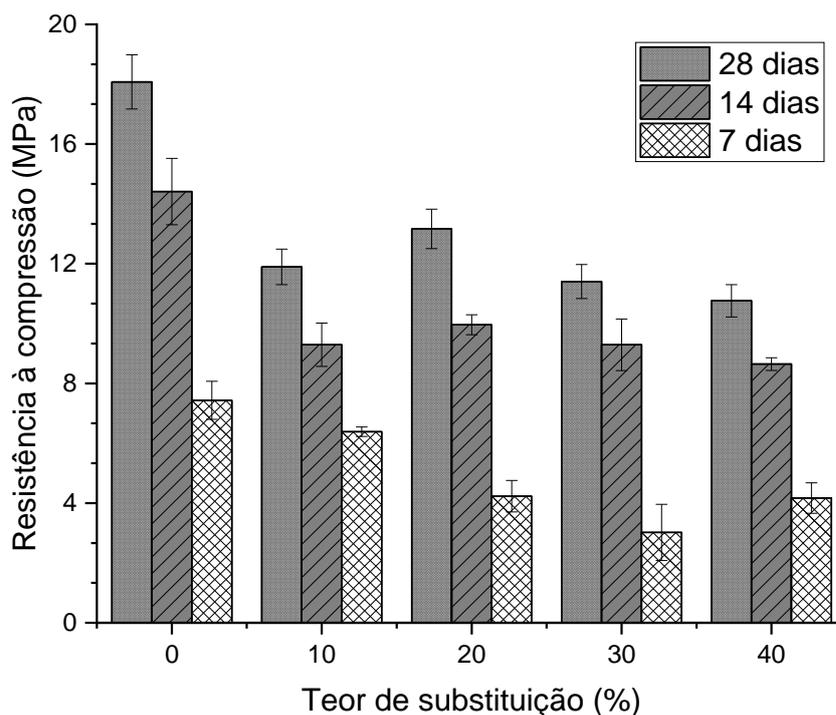
Figura 4.20 – Corpos de prova após ensaio de resistência à compressão



Os resultados dos ensaios de resistência podem ser influenciados por variações no: tipo do corpo de prova; tamanho do corpo de prova, tipo do molde, cura, preparação dos topos, rigidez da máquina de ensaio e velocidade de aplicação da tensão. A resistência mecânica desenvolvida depende das diversas variáveis envolvidas na produção, como quais são os materiais usados - tipo e qualidade de cimento, assim como os aditivos e agregados, as proporções de mistura, a relação água/cimento aplicada, a presença de ar incorporado na matriz, etc. (BYE, 1999)

Na figura 4.19 temos os resultados dos ensaios de compressão e os valores apresentados são a média de três corpos de prova ensaiados para a cada condição. Importante ressaltar que para o cimento Portland utilizado, de acordo com o fabricante, após um período de cura de 28 dias e utilizando a razão água/cimento de 0,5, o valor de resistência à compressão esperado é de 32 MPa.

Figura 4.21 – Valores médios de resistência à compressão por teor de substituição de cinzas



Na amostra *Controle\_0,6*, utilizada como referência por não apresentar cinzas de carvão em sua composição, a resistência obtida ao final de 28 dias foi de 18,08 MPa, sendo assim abaixo da especificação do fabricante. Apesar de ter sido a condição que apresentou maior produção de energia na análise térmica diferencial não-convencional, a utilização de uma razão água:material aglomerante de 0,6 é maior que a recomendada pelos fabricantes.

O volume de água utilizado está diretamente relacionado com o volume de poros formados no material endurecido. A porosidade alta, por sua vez, é uma característica que deve ser evitada visto que, diminui significativamente a resistência mecânica do concreto ou argamassa produzido, como observado no ensaio realizado. (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

Durante os dias que precederam a desmoldagem, pode-se observar um pequeno acúmulo de água na superfície superior do conjunto corpo de prova/molde, mais especificamente na amostra *Controle\_0,6*. Este fenômeno é denominado exsudação ou *bleeding* e é caracterizado

pela segregação de parte da água livre da mistura, que tende a ascender para a superfície do concreto ou argamassa recém-produzida. É resultado do fato de que os constituintes sólidos da mistura serem incapazes de reter água quando sedimentam, pois, de todos os constituintes, a água é a que tem menor massa específica. (NEVILLE, 1997)

A ocorrência de exsudação é inevitável. No entanto, em excesso pode gerar problemas de performance no material enrijecido. A formação de um gradiente de relação água/cimento ao longo do corpo de prova (sendo a região inferior com menor disponibilidade de água) e a formação de caminhos preferenciais no interior (pelos quais ocorrem a ascensão da água livre) produzindo imperfeições, são algumas das consequências da exsudação que causarão redução da resistência mecânica. (NEVILLE, 1997)

Contrário ao resultado insatisfatório da relação água:cimento aplicada, não foi observada a segregação entre os constituintes sólidos (cimento, cinzas e areia). Esse tipo de segregação pode ser observado quanto se obtêm misturas que possuem elementos com grandes diferenças de massa específica e tamanho de partícula.

Quanto aos valores de resistência, todos os conjuntos ensaiados apresentaram aumento da propriedade com o aumento do período de cura. A evolução da resistência foi menor na composição com 10% de substituição e maior na composição sem cinzas.

A baixa resistência mecânica, de forma geral, nos corpos de prova ensaiados pode ser explicada pela quantidade de água utilizada. Entretanto, a redução significativa da resistência com o aumento do teor de cinzas nos resultados apresentados está relacionada com baixa pozolanicidade das cinzas e desenvolvimento tardio da resistência.

Com a substituição do cimento por um material que não apresenta propriedade auto cimentante e não possui atividade pozolânica significativa, como apresentado nos resultados da análise térmica, durante a hidratação, não são formados os produtos de hidratação (especialmente cristais de C-S-H) em quantidade suficiente, tanto pelas reações de hidratação do cimento quanto pelas reações pozolânicas. Assim, as cinzas nesta aplicação se comportaram apenas como um substituto inerte, visto que não houve variações consideráveis na resistência mecânica entre as composições com diferentes teores de cinzas.

Contudo, a baixa resistência mecânica do cimento contendo cinzas de carvão não é inesperado. Na literatura temos diversos estudos com diferentes classes de cinzas de carvão que apresentam a tendência de aumento progressivo da resistência em longos períodos de hidratação.

DESCHNER *et al.* (2012) e ELMRABET, EL HARFI e EL YOUBI (2019) que acompanharam a evolução da resistência à compressão até longos períodos de cura, também observaram o decaimento significativo da propriedade com o aumento do teor de cinzas, nos primeiros 28 dias. Tais autores estão de acordo que a reação pozolânica é lenta e com isso o desenvolvimento da resistência é tardio, demonstrado mais claramente por ELMRABET, EL HARFI e EL YOUBI (2019) com ensaio de 180 dias.

MOGHADDAM, SIRIVIVATNANON e VESSALAS (2019) também obtiveram resultados semelhantes, mas expandiram seus estudos avaliando a utilizando de cinzas com menores tamanhos de partículas. Conseguiram aumentar significativamente a resistência à compressão utilizando teores de 25% e 50% de cinzas de carvão e partículas ultrafinas. Com a primeira composição, após 360 dias de hidratação, a resistência à compressão já era aproximadamente 90 MPa, frente aos 70MPa da amostra controle utilizada.

O cimento Portland tem diversas aplicações tanto em sua individualidade quanto nas formas de argamassa ou concreto. Como mencionado anteriormente, argamassa é o material cimentício produzido com a adição de agregados miúdos (areias naturais ou de britagem) à pasta. O concreto por sua vez, têm a adição tantos de agregados miúdos quanto graúdos (pedras e britas) e é utilizado na construção civil na produção de blocos e estruturas. As argamassas têm como principais aplicações o assentamento de peças de alvenaria (tijolos, blocos, azulejos, cerâmicas, etc.), revestimentos de paredes, impermeabilização e regularização de superfícies. (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

É intuitivo que as aplicações estruturais do concreto demandam maiores resistências mecânicas que as de argamassa. Ademais nesta última, a resistência mecânica está diretamente relacionada com resistência dos componentes de alvenaria utilizados na estruturação. Dentre as exigências para a classificações das argamassas de assentamento, como consistência e retenção de água, os valores requisitados de resistência à compressão aos 28 dias variam de 2,4 até 17,2 MPa. Sendo assim, o material cimentício experimentado nesse projeto pode ser explorado como

argamassa de assentamento com exceção ao caso de alta resistência à compressão para alvenaria armada (17,2 MPa), dado que não foi alcançado tal grandeza. (ASTM, 2014)

Além disso, o material produzido neste trabalho pode ter uma outra aplicação sugerida dentro do nicho de argamassas, as de revestimento. Atentando-se para a coloração alaranjada obtida que pode ser de interesse estético, a argamassa produzida neste trabalho apresenta resistência mecânica dentro da faixa demandada pela norma NBR 14992:2003 – A.R. Argamassa à base de cimento Portland para rejuntamento de placas cerâmicas - Requisitos e métodos de ensaios. (ABNT, 2016)

Na família de concretos, uma alternativa para a aplicação do conhecimento obtido nesse trabalho é no concreto leve. Este é caracterizado por possuir uma densidade menor que o concreto produzido tradicionalmente. Podendo ser dividido em duas categorias: estrutural e não- estrutural, o concreto leve estrutural possui resistência à compressão a partir de 17 MPa (28 dias) e densidade menor que 1.800 Kg/m<sup>3</sup>. A categoria não estrutural pode possuir densidades de até 800 Kg/m<sup>3</sup> e resistências partir de 3 MPa. (TOKYAY, 2016)

Sua aplicação está voltada para procurar atender exigências específicas de algumas obras devido ao excelente desempenho térmico e acústico e também para enchimento de lajes, fabricação de blocos, regularização de superfícies, envelopamento de tubulações, entre outras. Sendo assim, com as diferentes especificações, o concreto leve pode ser obtido de a partir de diferentes metodologias.

O concreto aerado é comumente aplicado com a finalidade de preenchimento. Em sua composição são adicionadas bolhas de ar, por meio de processo químico. O concreto com ar incorporado não é recomendado para elementos estruturais, pois não oferece a devida proteção às armaduras de aço e nem resistência mínima à compressão. Outra classe é o concreto leve estrutural, que possui como função reduzir o peso da obra, possibilitando vencer grandes vãos e também a criação de projetos flutuantes. Para isso, há uma substituição de elementos da mistura original do concreto por insumos mais leves como poliestireno expansível, argila expandida ou vermiculita. (ATEX, 2020)

Por último temos o concreto celular. Este produzido através da introdução de bolhas de ar pela adição de espuma na pasta. Primeiro, uma espuma pré-formada é feita passando ar comprimido através de um surfactante diluído em uma máquina geradora de espuma. Esta espuma pré-formada é então introduzida em na pasta cimentícia recém-preparada. Em ambos

os casos, as bolhas de ar, uma vez introduzidas, permanecem estáveis dentro da pasta de cimento hidratante e, assim, tornam a rede celular sem ar. (RAJ; SATHYAN; MINI, 2019)

É relevante apontar que existem trabalhos avaliando a substituição parcial do cimento Portland por cinzas de carvão nos concretos leves. Na revisão de CHICA e ALZATE (2019), aponta-se que alguns desenvolvimentos experimentais, que consideram a substituição de parte do cimento, estão focados em avaliar o uso de cinzas volantes, conhecidas pela atividade pozolânica, como mencionado e demonstrado anteriormente. O uso de cinzas volantes permitiu reduzir em 50% a quantidade de cimento necessária por metro cúbico e 40% da temperatura de hidratação, além de aumentar a resistência à compressão em nos primeiros dias, devido à redução do tamanho da bolha. (JONES; MCCARTHY, 2016; JITCHAIYAPHUM; SINSIRI; CHINDAPRASIRTB, 2011)

Apesar de não alcançar a resistência mecânica suficiente para a aplicação estrutural com o concreto tradicional, principalmente devido a quantidade de água necessária para a uma boa trabalhabilidade, um estudo mais aprofundado do material cimentício produzido neste trabalho, poderia viabilizar a aplicação do mesmo como substituto do concreto leve ou como substituição parcial do cimento utilizado na produção do mesmo.

## Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões

### 5.1 Conclusões

A metodologia estabelecida e as técnicas de análise aplicadas, possibilitaram o melhor entendimento e avaliação da hidratação e da atividade pozolânica das cinzas de carvão em pastas e argamassas de cimento Portland tipo II.

Na caracterização dos reagentes, verificou-se, com a combinação das técnicas de FRX e DRX, a presença dos principais componentes do clínquer –  $C_3S$ ,  $C_2S$ , no cimento Portland. Na avaliação das cinzas, devido aos altos teores de  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$ , as fases cristalinas Quartzo e Halóisita hidratada foram observadas. Com as análises térmicas dos reagentes, determinaram-se as massas calcinadas, dados utilizados na mudança de base da análise termogravimétrica das pastas.

Com as informações obtidas na caracterização, as cinzas produzidas com o carvão utilizado pela usina Presidente Médici são classificadas como do tipo de baixo teor de cálcio e, de acordo com a norma ABNT NBR 12653:2014, como possível material pozolânico de classe C.

Por NCDTA, que possibilita a análise em tempo real das primeiras horas de hidratação, verifica-se que a substituição em massa de cimento por cinzas nas pastas, reduz o calor gerado pelas reações de hidratação. A redução da quantidade total de calor gerado é uma importante propriedade a ser considerada quando se está produzindo volumosas quantidades de concreto para grandes construções, por exemplo.

Após a normalização das curvas NCDTA, observou-se que as cinzas aceleraram a geração de calor nas primeiras horas de hidratação, isto é, favoreceram as reações do período de pré-indução. E esta ocorrência pôde ser explicada através de dois efeitos: o de preenchimento e o químico, devido ao alto teor de alumina, favorecendo a formação de mais etringita.

Nas horas posteriores, as composições contendo altos teores de cinzas continuaram a apresentar maior geração de calor. A razão água:cimento 0,6 foi a que apresentou melhores resultados de geração de calor e trabalhabilidade, sendo a escolhida para dar continuidade ao estudo.

A termogravimetria (TG) e derivada termogravimétrica (DTG) mostraram as perdas mássicas características de análises de pastas cimentícias: perda de água livre, água combinada, desidroxilação do hidróxido de cálcio e descarbonatação do carbonato de cálcio.

Realizou-se as transformações necessárias para a mudança de base massa inicial de amostra para massa inicial de cimento e com isso, foi possível realizar a análise quantitativa das perdas de massa. A perda de água combinada, relativa às fases C-S- H e etringita, apresentou acréscimo com o aumento do teor de cinzas nas análises de 4 horas e 24 horas de hidratação, corroborando os resultados da análise NCDTA. Na análise das amostras com 28 dias de cura, as pastas contendo 30% de cinzas e 40% de cinzas apresentam um acréscimo significativo na perda de água combinada.

A ocorrência das reações pozolânicas pôde ser observada na análise de 28 dias. Nos períodos de 4 horas, o teor de hidróxido de cálcio presente nas pastas, aumentava com o aumento do teor de cinzas, demonstrando o efeito de preenchimento causado pelas partículas de cinzas. A amostra contendo 40% de cinzas de carvão, foi a que apresentou maior atividade pozolânica, mas o consumo de hidróxido de cálcio foi pequeno: de apenas 10% em massa.

A substituição de cimento por cinzas apresentou um efeito desfavorável no ensaio de resistência mecânica. Com a utilização de uma elevada quantidade de água para a produção da argamassa, os corpos de prova apresentaram o fenômeno de exsudação, especialmente nas composições com pouco ou nenhuma proporção de cinzas. Assim, a presença das cinzas manteve a resistência mecânica dos corpos de provas, em todas as composições, em torno de 12MPa.

Apesar de apresentar um comportamento mecânico abaixo da expectativa, ainda é possível a inserção do material cimentício produzido nesse trabalho no mercado. Podendo ser utilizado na produção de argamassas de assentamento e de revestimento ou na família dos concretos leves, como substituto total do material ou na substituição parcial do cimento utilizado na sua produção.

## 5.2 Sugestões

Para futuras pesquisas sugere-se:

- Expandir as análises termogravimétricas e de resistência à compressão para valores de razão água:cimento menores que 0,6, de forma a verificar os efeitos da menor disponibilidade de água;
- Verificar a influência da granulometria na atividade pozolânica, utilizando tamanhos de partículas maiores e menores que o utilizado nesta dissertação;
- Caracterizar o material cimentício produzido neste trabalho quanto a resistência à sulfato, mencionada na literatura quando se faz uso de cinzas com baixo teor de cálcio;
- Avaliar o resíduo da usina termelétrica Presidente Médici, composto das cinzas de carvão adicionadas do rejeito da operação de dessulfurização dos gases.

### Bibliografia

- ABCP. **Associação Brasileira de Cimento Portland**, 2019. Disponível em: <<https://www.abcp.org.br/>>.
- ABNT. **NBR 12653 - Materiais pozolânicos - Requisitos**. Rio de Janeiro. 2014.
- ABNT. **NBR 14992:2003 - A.R. - Argamassa à base de cimento Portland para rejuntamento de placas cerâmicas - Requisitos e métodos de ensaios**. Rio de Janeiro. 2016.
- ABNT. **NBR 16697 - Cimento Portland - Requisitos**. Rio de Janeiro. 2018.
- ABNT. **NBR 7215:2019 - Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro. 2019.
- ARGIZ, C.; MORAGUES, A.; MENÉNDEZ, E. Use of ground coal bottom ash as cement constituent in concretes exposed to chloride environments. **Journal of Cleaner Production**, v. 170, p. 25-33, January 2018.
- ARGIZ, C.; SANJUÁN, M. Á.; MENÉNDEZ, E. Coal Bottom Ash for Portland Cement Production. **Advances in Materials Science and Engineering**, Londres, v. 2017, p. 7, July 2017.
- ASTM. **C270-14a: Standard Specification for Mortar for Unit Masonry**. ASTM international. West Conshohocken. 2014.
- ASTM. **E1269-11: Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry**. ASTM International. West Conshohocken. 2018.
- ATEX. Atex Brasil, 2020. Disponível em: <<https://www.atex.com.br/blog/>>. Acesso em: January 2020.
- BAEZA-BROTOS, F. et al. Portland cement systems with addition of sewage sludge ash. Application in concretes for the manufacture of blocks. **Journal of Cleaner Production**, v. 82, p. 112-124, November 2014.
- BATTAGIN, A. F. Uma breve história do cimento Portland. **Associação Brasileira de Cimento Portland**, 15 julho 2019. Disponível em: <<https://www.abcp.org.br/cms/basico-sobre-cimento/historia/uma-breve-historia-do-cimento-portland/>>.
- BLANKS, R. F.; KENNEDY, H. L. **The Technology of Cement and Concrete**. New York: John Wiley, v. 1, 1955.

BYE, G. C. **Portland Cement: Composition, Production and Properties**. 2nd. ed. London: Thomas Telford, 1999.

CASTELLAN, J. L.; CHAZAN, D. T.; DÁVILA, M. L. **Dessulfurização em Termoelétricas a Carvão: o caso da Usina de Candiota II**. II Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica. Salvador: Citenel. 2003. p. 330-338.

CHICA, L.; ALZATE, A. Cellular concrete review: New trends for application in construction. **Construction and Building Materials**, v. 200, p. 637-647, 10 March 2019.

DESCHNER, F. et al. Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 10, p. 1389-1400, October 2012.

DNPM. **Sumário Brasileiro Mineral 2017**. DNPM. Pernambuco. 2017.

DWECK, J. Cuidados Utilizando o Sistema NCDTA. **Publicação Interna do Curso de Química de Materiais Cimentícios, Curso de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos**, EQ/UFRJ, 2019.

DWECK, J. et al. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. **Thermochimica Acta**, v. 346, n. 1-2, p. 105-113, March 2000.

DWECK, J. et al. Evaluating cement hydration by non-conventional DTA; An Application to Waste Solidification. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 71, n. 3, p. 821-827, March 2003.

DWECK, J. et al. Thermogravimetry on calcined mass basis — hydrated cement phases and pozzolanic activity quantitative analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 97, p. 85-89, July 2009.

DWECK, J. et al. Importance of quantitative thermogravimetry on initial cement mass basis to evaluate the hydration of cement pastes and mortars. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 113, n. 3, p. 1481-1490, September 2013.

DWECK, J. et al. A comparative study of hydration kinetics of different cements by thermogravimetry on calcined mass basis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 128, n. 3, p. 1335-1342, June 2017.

ELETROBRAS. Unidade de Candiota. **Eletrobras CGTEE**, 2019. Disponível em: <<http://cgtee.gov.br>>.

ELMRABET, R.; EL HARFI, A.; EL YOUBI, M. S. Study of properties of fly ash cements. **Materials Today: Proceedings**, v. 13, n. 3, p. 850-856, May 2019.

EPE. **Balanco Energético Nacional (BEN) - Relatório Síntese**. Ministério de Minas e Energia. Rio de Janeiro. 2019.

FERNÁNDEZ, J. et al. Qualitative and quantitative characterization of a coal power plant waste by TG/DSC/MS, XRF and XRD. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 125, n. 2, p. 703-710, August 2016.

GLASSER, F. P. Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 52, n. 2-3, p. 151-170, March 1998.

HAINES, P. J. **Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems**. Netherlands: Springer Science & Business Media, 2012.

HAN, X. et al. Research on hydration mechanism of ultrafine fly ash and cement composite. **Construction and Building Materials**, v. 227, p. 116697, December 2019.

JITCHAIYAPHUM, K.; SINSIRI, T.; CHINDAPRASIRTB, P. Cellular Lightweight Concrete Containing Pozzolan Materials. **Procedia Engineering**, v. 14, p. 1157-1164, July 2011.

JONES, M. R.; MCCARTHY, A. Heat of hydration in foamed concrete: effect of mix constituents and plastic density. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 6, p. 1032-1041, June 2016.

JUNIOR, A. N. et al. A study by NCDTA and TG of a coal power unit waste effects on the early hydration stages of Type II Portland cement. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 129, n. 1, p. 85-102, July 2017.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 12, p. 1939-1947, December 2003.

LEA, F. M.; HEWLETT, P. C. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4th. ed. London: Ed. Arnold, 1998.

LEMOS, M. S.; CUNHA, A. L. C.; DWECK, J. A study of cement Type II hydration partially substituted by Brazilian spent cracking catalyst fines: Part I. Non-conventional differential

thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 130, n. 1, p. 573-584, October 2017.

LEMOS, M. S.; CUNHA, A. L. C.; DWECK, J. A study of cement Type II hydration partially substituted by Brazilian spent cracking catalyst fines: Part II. Pozzolanic activity quantitative evaluation by TG/DTG and DTA. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 130, n. 1, p. 585-593, October 2017.

MATOS, L. W. **Análise dos métodos de redução de emissão de CO<sub>2</sub>**. XI Congresso Nacional de Excelência em Gestão. Rio de Janeiro: Inovarse. 2015. p. 14.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais**. São Paulo: Ed. Pini, 1994.

METTLER TOLEDO. Heat capacity determination at high temperatures by TGA/DSC Part 1: DSC standard procedures. **Thermal Analysis Usercom**, Schwerzenbach, n. 27, 2018. Disponível em: <<https://www.mt.com/dam/Analytical/MatchcharApps/uc271.pdf>>. Acesso em: 2019.

MOGHADDAM, ; SIRIVIVATNANON, ; VESSALAS, K. The effect of fly ash fineness on heat of hydration, microstructure, flow and compressive strength of blended cement pastes. **Case Studies in Construction Materials**, Australia, v. 10, June 2019.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 2nd. ed. São Paulo: PINI, 1997.

RAJ, A.; SATHYAN, D.; MINI, K. M. Physical and functional characteristics of foam concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 221, p. 787-799, 10 October 2019.

RAMACHANDRAN,. **Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology**. 2nd. ed. New York: William Andrew, 1996.

RAMACHANDRAN, V. S. et al. **Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials**. New York: William Andrew, 2002.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7th. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SNIC. Sindicato Nacional da Indústria do Cimento, 2016. Disponível em: <[snic.org.br](http://snic.org.br)>. Acesso em: Agosto 2019.

TA INSTRUMENTS. **THERMAL APPLICATIONS NOTE - Sapphire Specific Heat Capacity Literature Values**. NewCastle. 2019.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2nd. ed. London: Thomas Telford, 1997.

TOKYAY, M. **Cement and Concrete Mineral Admixtures**. New York: CRC Press, 2016.

ULLMANN, F. et al. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. 7th. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.

WBCSD. **A Iniciativa para a Sustentabilidade do Cimento**. World Business Council for Sustainable Development. Geneva: WBCSD. 2012. p. 6.

WESCHE, K. **Fly ash in concrete: Properties and Performance**. London: E & FN Spon, 1991.

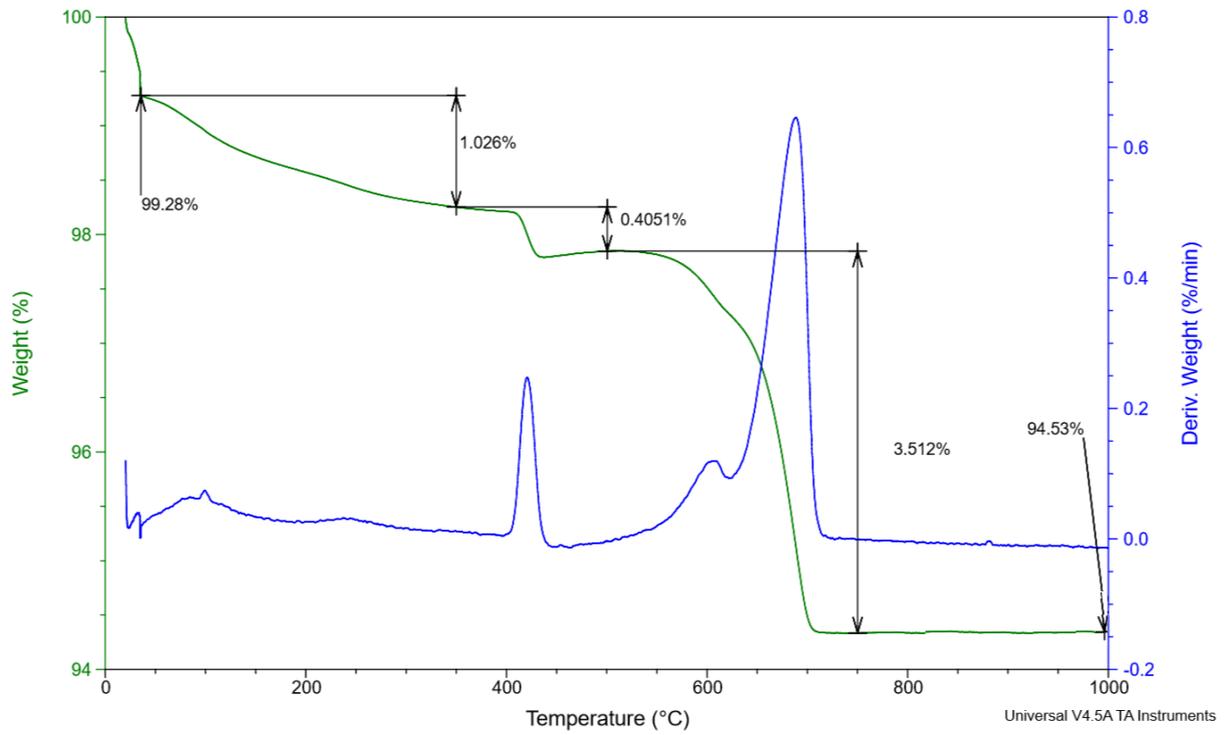
XI, Y. et al. Fresh and hardened properties of cement mortars using marble sludge fines and cement sludge fines. **Construction and Building Materials**, v. 220, p. 142-148, September 2019.

YAO, Z. T. et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. **Earth-Science Reviews**, v. 141, p. 105-121, February 2015.

ZHAO, J. et al. Ultrafine grinding of fly ash with grinding aids: Impact on particle characteristics of ultrafine fly ash and properties of blended cement containing ultrafine fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 78, p. 250-259, March 2015.

## Apêndices

## Apêndice A – Caracterização CPlI F 32



## Apêndice B – Análise Termogravimétrica: Obtenção de dados para a análise quantitativa

Na tabela abaixo são apresentados os valores obtidos através das curvas termogravimétricas originais. A metodologia para obtenção dos dados está demonstrada utilizando a curva da amostra *Controle\_0,6\_28 dias* como exemplo.

Figura B.1 – Análise termogravimétrica amostra *Controle\_0,6\_28 dias*

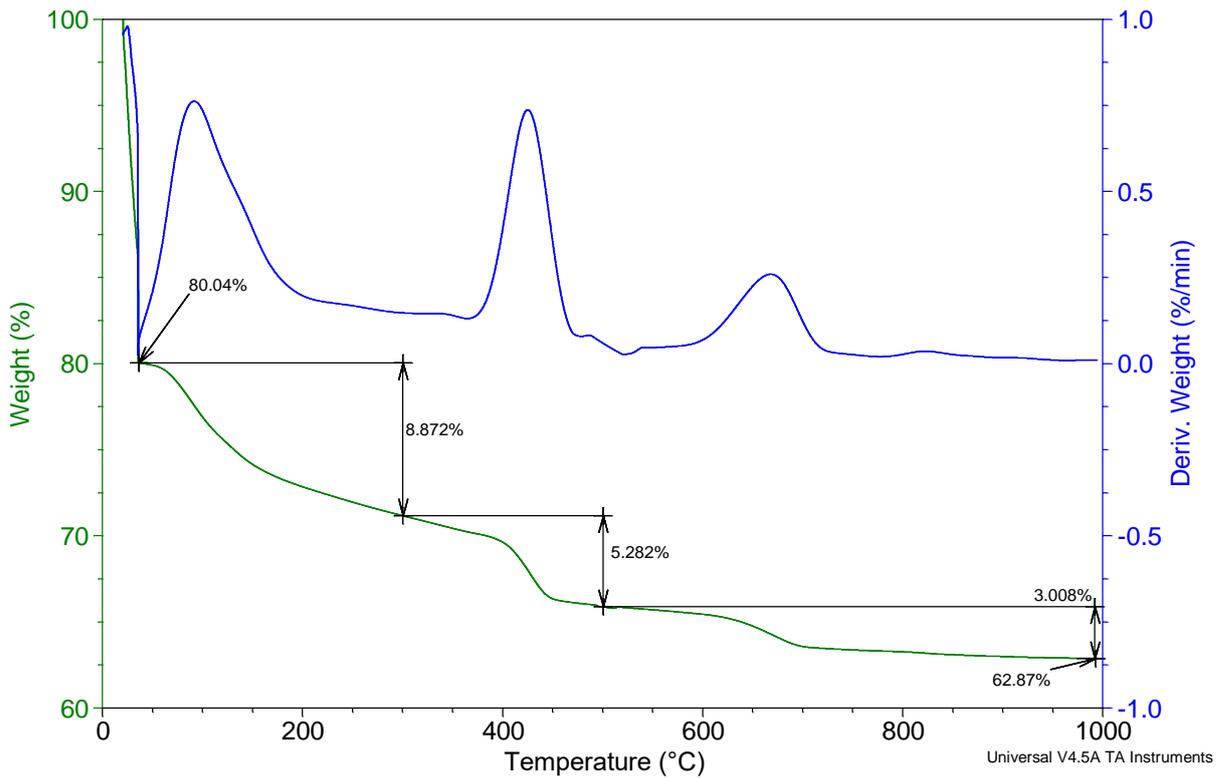


Tabela B.1 – Percentuais calculados em base de massa inicial de amostra

		Massa inicial %	Massa seca %	$\Delta$ Água livre %	$\Delta$ Água combinada %	$\Delta$ água do $\text{Ca(OH)}_2$ %	$\text{Ca(OH)}_2$ %	$\Delta \text{CO}_2$ do $\text{CaCO}_3$ %	$\text{CaCO}_3$ %	Massa calcinada %	
CPII não hidratado		0,73	1,03	0,41	1,67	3,51	7,98	94,53	0,00	0,00	
C700		100	98,81	1,19	0	0	0	0	0	95,49	
<i>CPII hidratado puro</i>	4 horas	100,00	62,98	37,02	1,17	0,58	2,38	2,29	5,20	58,94	
	24 horas	100,00	70,80	29,20	3,57	2,76	11,37	2,61	5,92	61,85	
	28 dias	100,00	80,04	19,96	8,87	5,28	21,74	3,01	6,84	62,87	
C700	10%	4 horas	100,00	63,13	36,87	1,01	0,41	1,68	2,19	4,97	59,53
		24 horas	100,00	66,60	33,40	3,25	1,88	7,74	2,38	5,41	59,10
		28 dias	100,00	80,85	19,15	9,19	3,79	15,60	2,83	6,43	65,04
	20%	4 horas	100,00	66,43	33,57	1,04	0,41	1,71	2,27	5,15	62,71
		24 horas	100,00	68,73	31,27	4,11	1,82	7,47	2,20	4,99	60,61
		28 dias	100,00	78,53	21,47	7,99	3,26	13,43	2,55	5,80	64,72
	30%	4 horas	100,00	68,91	31,09	1,07	0,36	1,46	2,06	4,69	65,42
		24 horas	100,00	69,24	30,76	3,14	1,48	6,10	2,38	5,40	62,24
		28 dias	100,00	77,74	22,26	8,60	2,89	11,88	2,47	5,61	63,78
	40%	4 horas	100,00	63,89	36,11	1,10	0,42	1,72	1,52	3,46	60,85
		24 horas	100,00	64,99	35,01	3,00	1,44	5,93	1,65	3,74	58,90
		28 dias	100,00	75,61	24,39	9,12	2,21	9,11	1,93	4,38	62,45

### Apêndice C – Cálculos termogravimétricos – transformação de bases

- Determinação da fração de óxidos de cimento na massa calcinada das pastas

<i>Massas calcinada dos reagentes</i>	<i>CPII não hidratado</i>	94,53 %
	<i>C700</i>	95,49 %

		Massa CPII (%)	Massa C700 (%)	Óxidos de CPII	Óxidos de C700	Óxidos Totais	Fração de Óxidos de CPII
							= Ox CPII/Ox Totais
CPII não hidratado		100	0%	94,53	0,00	94,53	1,000
Pastas não hidratadas com C700	10%	90	10	85,08	9,55	94,63	0,899
	20%	80	20	75,62	19,10	94,72	0,798
	30%	70	30	66,17	28,65	94,82	0,698
	40%	60	40	56,72	38,20	94,91	0,598

Aplicando na equação 3.9, demonstrada anteriormente, obtemos os valores apresentados na tabela C.1

Os cálculos estequiométricos para obtenção dos teores de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{CaCO}_3$  foram realizados seguindo as seguintes relações:

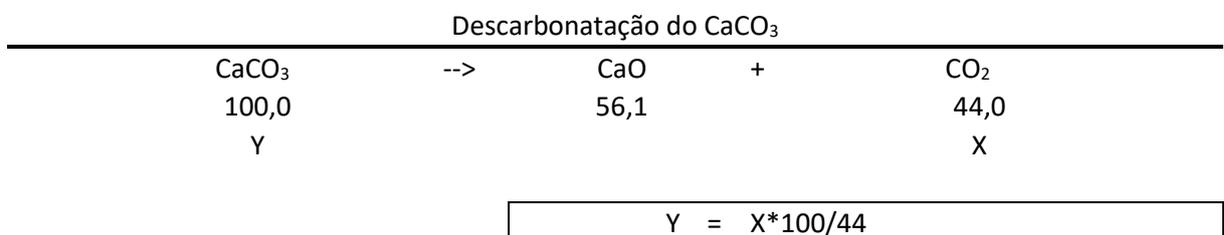
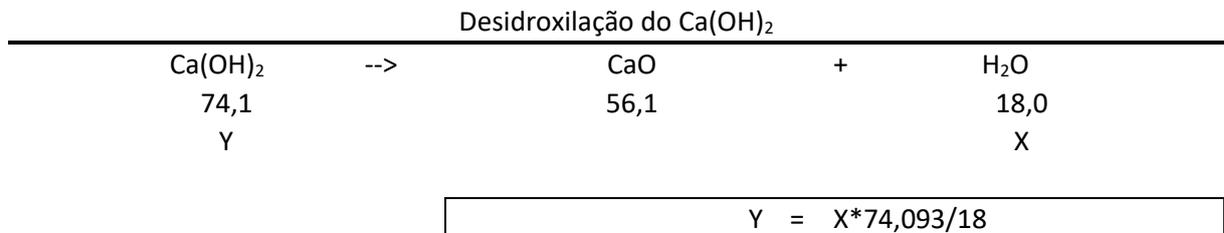


Tabela C.1 – Percentuais calculados em base à massa inicial de cimento

		Massa inicial %	Massa seca %	$\Delta$ Água livre %	$\Delta$ Água combinada %	$\Delta$ água do $\text{Ca(OH)}_2$ %	$\text{Ca(OH)}_2$ %	$\Delta$ $\text{CO}_2$ do $\text{CaCO}_3$ %	$\text{CaCO}_3$ %	Massa calcinada %	
CPII não hidratado		0,73	1,03	0,41	1,67	3,51	7,98	94,53	0,00	0,00	
C700		100	98,81	1,19	0	0	0	0	0	95,49	
<i>CPII hidratado puro</i>	4 horas	160,38	101,01	59,37	1,87	0,93	3,82	3,67	8,34	94,53	
	24 horas	152,84	108,21	44,63	5,46	4,22	17,38	3,98	9,05	94,53	
	28 dias	150,36	120,35	30,01	13,34	7,94	32,69	4,52	10,28	94,53	
C700	10%	4 horas	176,62	111,50	65,12	1,78	0,72	2,97	3,86	8,78	105,14
		24 horas	177,90	118,48	59,42	5,77	3,35	13,78	4,23	9,62	105,14
		28 dias	161,65	130,70	30,96	14,86	6,13	25,22	4,57	10,39	105,14
	20%	4 horas	188,81	125,43	63,38	1,97	0,78	3,22	4,28	9,72	118,40
		24 horas	195,35	134,27	61,09	8,03	3,55	14,60	4,29	9,75	118,40
		28 dias	182,95	143,67	39,28	14,61	5,97	24,57	4,67	10,62	118,40
	30%	4 horas	207,05	142,68	64,37	2,22	0,74	3,03	4,27	9,71	135,45
		24 horas	217,63	150,69	66,94	6,83	3,22	13,27	5,17	11,75	135,45
		28 dias	212,38	165,10	47,28	18,27	6,13	25,23	5,24	11,91	135,45
	40%	4 horas	259,97	166,09	93,87	2,85	1,08	4,46	3,96	9,00	158,19
		24 horas	268,57	174,55	94,03	8,07	3,87	15,93	4,42	10,05	158,19
		28 dias	253,31	191,53	61,78	23,09	5,60	23,07	4,88	11,08	158,19