

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

**APROVEITAMENTO DE CINZA PESADA E LODO DE
ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO PARA A PRODUÇÃO DO
CIMENTO SULFOALUMINATO DE CÁLCIO BELÍTICO**

Eugênio Bastos da Costa

Porto Alegre
2016

EUGÊNIO BASTOS DA COSTA

**APROVEITAMENTO DE CINZA PESADA E LODO DE
ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO PARA A PRODUÇÃO DO
CIMENTO SULFOALUMINATO DE CÁLCIO BELÍTICO**

Defesa de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do
Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em
Engenharia na modalidade Acadêmico. Orientação: Prof.^a Dra. Ana
Paula Kirchheim.

Porto Alegre
2016

Costa, Eugênio Bastos da
Aproveitamento de cinza pesada e lodo de
anodização do alumínio para a produção do cimento
sulfoaluminato de cálcio belítico / Eugênio Bastos da
Costa. -- 2016.
188 f.

Orientadora: Ana Paula Kirchheim.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Civil, Porto Alegre, BR-RS,
2016.

1. Aproveitamento de resíduos. 2. Clínquer com
reduzido impacto ambiental. 3. Clínquer CSAB. 4.
Cinza pesada. 5. Lodo de anodização do alumínio. I.
Kirchheim, Ana Paula, orient. II. Título.

EUGÊNIO BASTOS DA COSTA

**APROVEITAMENTO DE CINZA PESADA E LODO DE
ANODIZAÇÃO DO ALUMÍNIO PARA A PRODUÇÃO DO
CIMENTO SULFOALUMINATO DE CÁLCIO BELÍTICO**

Esta defesa de doutorado foi julgada adequada para o andamento da obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA, Área de Construção, e aprovada em sua forma final pelo professor orientador e pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, 07 de abril de 2016.

Prof.a. Ana Paula Kirchheim
Dra. PPGEC/UFRGS
Orientadora

Prof. PhD. Carlos Torres Formoso
Coordenador do PPGEC/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof. John Lloyd Provis (University of Sheffield, UK)
PhD. pela Universidade de Melbourne, Austrália

Prof. Maurício Mancio (UNISINOS)
PhD. pela Universidade da Califórnia, Berkeley, EUA

PhD. Erich David Rodríguez Martínez (UFRGS)
PhD. pela Universidade Politécnica de Valência, Espanha

Prof. Luiz Carlos Pinto da Silva Filho (UFRGS)
PhD. pela Universidade de Leeds, UK

“A arte não serve para nada. A filosofia também não.
Exceto como extensão da pessoa que se é, ou seja do
homem que se é. O que se segue e importa saber é se o
homem serve para alguma coisa.”

Vergílio Ferreira

Dedico este trabalho à minha filha,
Carolinie, e aos meus pais, Djalma e Terezinha.

AGRADECIMENTOS

Um agradecimento especial à minha orientadora professora Ana Paula Kirchheim pela orientação e amizade demonstrada durante a elaboração deste trabalho.

Agradeço aos professores Luciano de Andrade Gobbo, Maurício Mancio, Carlos Pérez Bergmann, Annelise Kopp Alves Annelise, Denise Dal Molin, Holmer Savastano Junior, pelas valorosas considerações e acompanhamento desde o seminário e defesa da minha dissertação de mestrado à qualificação desta tese de doutorado, certamente foram contribuições fundamentais para continuidade desta pesquisa.

Aos professores do NORIE, Ângela B. Masuero, Denise Dal Molin, Carlos T. Formoso, Luís C. Bonin e Miguel A. Sattler, pelos conhecimentos transmitidos.

À colaboração internacional que muito motiva e contribui para a continuidade desta pesquisa. Minha gratidão à Susan, Provis, Erich, James e a toda a equipe do departamento de ciência dos materiais da universidade de Sheffield.

Agradeço à valorosa colaboração do Antonio Shigueaki Takimi e professora Annelise do laboratório de materiais cerâmicos – LACER/UFRGS pelas análises de caracterização de materiais e atenção demonstrada. Grato imensamente à doutoranda Fabiana de Souza que tanto se esforçou para conseguir realizar as análises termogravimétricas em algumas amostras de materiais estudados neste trabalho. Agradeço também aos bolsistas do LACER: Carol, Maria Luíza, Bruno, Guilherme, Raul, Ariane, Paulo e Matheus pelo auxílio colaborativo dado a este trabalho.

Agradeço à CAPES ao CNPq pelo auxílio financeiro, que possibilitou a minha total dedicação aos estudos.

Agradeço ao Dr. Luciano Gobbo (*XRD Senior Application Specialist*, PANalytical), à Gabriela Lira, do Laboratório de Laboratório de Aplicações da Spectris do Brasil Instr. Eletrôn. LTDA, por permitirem a utilização dos equipamentos de análises de difração de raios X e fluorescência de raios X em amostras de cimento anidros e hidratados experimentados nesta pesquisa.

Agradeço à Prof.a. Dra. Maria Alba Cincotto, ao Prof. PhD. Vanderley Moacyr John, ao Prof. Dr. Rafael Giuliano Pileggi, ao Dr. Rui Barbosa de Souza, a Dra. Eliane Betânia Carvalho Costa do Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência (LME) da Escola Politécnica da USP do

Departamento de Engenharia Civil, por permitirem e auxiliarem a utilização do microcalorímetro isotérmico necessário para caracterização dos cimentos experimentais produzidos quanto ao calor de hidratação.

Muito agradecido à colaboração do Prof. Dr. Alexandre Vagas pelo auxílio na obtenção das análises de MEV-EDS das amostras dos clínqueres experimentais desta pesquisa. Agradeço também à equipe do Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale.

Um agradecimento especial aos meus colegas de turma de mestrado do PPGEC/NORIE/UFRGS pela motivação de sempre e amizade construída: Anderson Augusto, Raquel Reck, Josana Wesz, Gabriela Giacobbo, Ana Carolina, Thiago Henriques, Juliana Parise, Vivian Ecker e Renata Fontaneli.

Aos colegas do doutorado pela motivação extra em momentos especiais: Laís Zucchetti, Luciana Cordeiro, Lucas Giroto, Carina Stolz, Juliana Parise, Simone Venquiaruto, Lucília Bernardino, Daniela Viana, Giselle Antunes, Fernanda Lamego, Silvia Trein, Dóris Zechmeister, Cristina Vitorino, Guilherme Hoehr, Abrahão Rhoden, Eduardo Polesello, Márlon Longhi, Felipe Guimarães, Paula Irigon, Anderson Müller, Thiago Henriques.

Aos pós-docs que tanto tem contribuído para o fortalecimento e crescimento da equipe de estudos em cimentos do NORIE: Ana Passuello, Felipe Sánchez, Erich Rodriguez e Andrea Pokorny.

Agradeço aos colegas do laboratório LAMTAC Ney, Airton, Gilmar e Demétrius pelo auxílio e divertimento diário.

Aos bolsistas de iniciação científica do NORIE do passado e do presente: Agenara Quatrin, Gabriela Duarte, Juliana Koltermann, Vanessa Cappellesso, Felipe Hirata, Allan Baptista, Anne Caroline, Isabela Clesar, Alexandre pela ajuda na produção dos cimentos no laboratório.

À comunidade de estudantes alagoanos residentes em Porto Alegre, meus sinceros agradecimentos: Rafael Cavalcantii, Rosane Cavaltante, Paulo Pontes; Diego de Campos; Sidnei Agra; Karina Agra; Diogo; Nilson; Marcus Tenório; Almir Nunes, João Paulo, Benício Monte, pelo apoio sempre demonstrado ao longo deste curso.

Agradeço aos amigos com os quais eu tive a felicidade de dividir apartamento em Porto Alegre: Marcus Tenório, Rafael Cavalcantii, Rodrigo Bread, Marlos Gonçalves, Carlos Echeverria, Almir Nunes, Érick Sabadelhe, Benício Monte, Felipe Manédio e Billy Solórzano.

Aos conterrâneos alagoanos que vieram trabalhar em obras de engenharia no Rio Grande do Sul nos últimos anos pela alegria da convivência e pelo apoio nesta jornada: Marlos Gonçalves, Will José, Victor Falcão, Samuel Melo, Rafael Coelho, João Paulo Smith, Aquiles Almeida e Alberto Conde.

Aos meus vizinhos do Ed. Indiana em Porto Alegre pelo apoio recebido desde o início do meu mestrado em 2011. Obrigado, Cláudia, Mario, Irma, Airton, Fran, Gustavo, Carla e a todos os moradores com os quais eu tive o prazer de conviver.

Agradeço aos momentos agradabilíssimos proporcionados pelo encontro valioso com Thaís S. T., fonte de muita inspiração. Obrigado também a toda a sua família e amigos por serem sempre muitos agradáveis.

Agradeço infinitamente à minha família, meus pais Djalma e Terezinha, meus irmãos D'narte, Clóvis, Eduardo, Gláucia, Emanuel, Aline e Hiago, pelo apoio e incentivo ao longo desta trajetória acadêmica. Agradeço a Deus por nos momentos mais intensos na busca por esta contribuição científica trazer sempre à minha lembrança o sorriso lindo e renovador da minha filha Carolinie.

RESUMO

COSTA, E. B. da. Aproveitamento de cinza pesada e lodo de anodização do alumínio para a produção do cimento sulfoaluminato de cálcio belítico. 2016. Tese de Doutorado (Doutorado em Construção Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

A produção de cimento gera um impacto ambiental negativo, principalmente relacionado à emissão de dióxido de carbono (CO_2). O clínquer do cimento sulfoaluminato de cálcio belítico (CSAB) possui um menor teor de óxido de cálcio e é produzido com uma reduzida temperatura de sinterização (aproximadamente 200°C a menos em relação ao clínquer Portland), sendo considerado mais eco-amigável. Para a produção do cimento CSAB são necessárias matérias-primas ricas em alumínio e convencionalmente a bauxita é o minério utilizado para compor a farinha, o que mais onera a produção desse tipo de cimento. Soma-se ainda o fato que a geração de resíduos e subprodutos industriais torna-se inerente aos processos e o coprocessamento de resíduos vem sendo cada vez mais utilizado por razões ambientais e energéticas. Logo, fontes alternativas de alumina são fundamentais para a viabilização deste cimento e o aproveitamento de resíduos agregaria um valor econômico e sustentável ao produto final. De modo estequiométrico, a bauxita pode ser completamente substituída pelo lodo de anodização do alumínio (LAA), o qual também pode complementar o conteúdo de alumínio de outros resíduos, valorizando-os. O objetivo deste estudo foi avaliar a produção e as propriedades de clínqueres/cimentos CSAB a partir da substituição da bauxita por cinza pesada e LAA. Para a caracterização das matérias-primas, clínqueres e cimentos nos estados anidro e hidratado foram utilizadas as seguintes técnicas: fluorescência de raios X; microscopia eletrônica de varredura e espectrometria por energia dispersiva; termogravimetria; calorimetria; e difração de raios X com refinamento pelo método de Rietveld. A partir dos resultados obtidos, a substituição da bauxita foi limitada a nível parcial devido à elevada formação de belita e periclásio. Nos clínqueres produzidos, foi constatado que a presença da cinza pesada favorece a formação da estrutura cristalina ortorrômbica da fase $\text{ye}'\text{elimita}$. A presença dos resíduos altera a quantificação das fases, porém não compromete a estabilização das mesmas. A presença dos resíduos na composição dos cimentos afeta o período inicial de hidratação devido à redução do conteúdo de $\text{ye}'\text{elimita}$. Nos clínqueres produzidos com cinza pesada, ocorre a formação de até 12,6% da fase alita a 1250°C , principal constituinte do clínquer Portland.

Palavras-chave: cimento sulfoaluminato de cálcio; cimento belítico; cimento CSAB; cinza pesada; lodo de anodização do alumínio; emissão de CO_2 ; coprocessamento.

ABSTRACT

COSTA, E. B da. Using of bottom ash and aluminum anodizing sludge for the production of calcium sulfoaluminate belite cement. 2016. Tese de doutorado (Doutorado em Construção Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

Cement production generates high negative environmental impact, mainly associated to CO₂ emissions. Calcium sulfoaluminate belite cement clinker (CSAB) has lower content of calcium oxide, and sintering reduced temperature (about 200°C lower than that used for Portland clinker), being considered as eco-friendly binder. For its production high amount of alumina is required, however the scarcity and high cost of bauxite make these cements costly. Additionally, the generation of waste and by-products becomes a drawback in the industrial processes and the co-processing of wastes in cement plants is increasing for environmental and energy savings reasons. Alternative sources of alumina would add an economic and sustainable value to the final product and previous work has shown that the aluminum anodizing sludge can replace bauxite in the production process. Other sources of wastes can also be a possibility to increase the production and reduce the raw materials costs of these cements. Thus, the objective of this study was the evaluation of novel CSAB cements produced with bauxite replacement by bottom ash and aluminum anodizing sludge. CSAB cements were produced in the laboratory from different amounts of sludge and ashes. The raw materials, clinkers/cements and hydration products were physical-chemicaly and mechanical characterized. Results showed that the mineralogy composition of CSAB clinker was strongly affected due to the addition of bottom ash. The amount of bottom ash waste replacing bauxite controls the belite and periclase formation. Also it influences the early age hydration due the reduced ye'elinite formation and important changes in the crystalline structures of this phase occurs in the clinkers. Clinkers prepared from these replacement, are able to form 12.6% of alite (main phase Portland clinker), not normally found in CSAB clinkers, being sintered at 1250°C.

Keywords: cement sulfoaluminate; cement belite; CSAB cement; bottom ash; aluminum anodizing sludge; CO₂ emissions; co-processed.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 IMPORTÂNCIA	1
1.2 PROBLEMA E JUSTIFICATIVA DA PESQUISA	7
1.3 ORIGINALIDADE	12
1.4 QUESTÃO DE PESQUISA.....	13
1.5 OBJETIVOS	13
1.6 LIMITAÇÕES	14
1.7 ESTRUTURA	14
2 O CIMENTO SULFOALUMINATO DE CÁLCIO BELÍTICO.....	16
2.1 HISTÓRICO	16
2.2 CARACTERÍSTICAS	19
2.3 FABRICAÇÃO	21
2.4 FASES DO CLÍNQUER CSAB	24
2.4.1 Belita	26
2.4.2 Ye'elimita	28
2.4.3 Ferrita	30
2.4.4 Anidrita	30
2.4.5 Cal livre e periclásio	31
2.5 FORMAÇÃO DA FASE ALITA	32
2.6 PRODUTOS DE HIDRATAÇÃO.....	34
2.6.1 Silicato de cálcio hidratado e Portlandita	34
2.6.2 Etringita.....	34
2.6.3 Monossulfoaluminato e monocarboaluminato	37
2.6.4 Stratlingita.....	37
2.6.5 Hemicarboaluminato.....	38
2.7 DISPOSIÇÕES FINAIS: MATÉRIAS-PRIMAS E LIMITES	39
2.7.1 Limites composicionais das fases belita e periclásio.....	43
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL	45
3.1 FASE 1 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E CÁLCULO	48
3.1.1 Fluorescência de raios X.....	48
3.1.2 Proporcionamento de matérias-primas	48
3.1.3 Granulometria das farinhas.....	53
3.1.4 Termogravimetria das farinhas	53
3.2 FASE 2 - PRODUÇÃO DE CLÍNQUERES E CIMENTOS	53
3.2.1 Produção dos cimentos experimentais.....	54
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectrometria por energia dispersiva (EDS).....	55
3.2.3 Cálculo Teórico <i>versus</i> Método de Rietveld	57
3.3 FASE 3 - CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS.....	57
3.3.1 Fluorescência de raios X.....	57
3.3.2 Difração de raios X.....	58
3.3.3 Granulometria e Área superficial.....	62

3.3.4	Resistência à compressão	63
3.3.5	Expansibilidade.....	64
3.4	FASE 4 - ESTUDO DA HIDRATAÇÃO DOS CIMENTOS	65
3.4.1	Água requerida.....	65
3.4.2	Calor de hidratação	66
3.4.3	Difração de raios X.....	69
3.4.4	Termogravimetria	72

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 74

4.1	FASE 1 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	74
4.1.1	Fluorescência de raios X.....	74
4.1.2	Proporcionamento.....	75
4.1.3	Granulometria	81
4.1.4	Termogravimetria	82
4.2	FASES 2 E 3- CARACTERIZAÇÃO DOS CLÍNQUERES/CIMENTOS	87
4.2.1	Análises de MEV-EDS	87
4.2.2	Fluorescência de raios X.....	105
4.2.3	Difração de raios X.....	106
4.2.4	Cálculo Teórico <i>versus</i> Método de Rietveld	124
4.2.5	Granulometria e Área superficial.....	127
4.2.6	Resistência à compressão	128
4.2.7	Expansibilidade.....	133
4.3	FASE 4 - ESTUDO DA HIDRATAÇÃO DOS CIMENTOS	134
4.3.1	Calor de hidratação	134
4.3.2	Difração de raios X.....	143
4.3.3	Termogravimetria	156
4.3.4	Formulação de gipsita extra.....	160

5 RESUMO DA CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS 164

6 CONCLUSÕES 165

6.1	Sugestões de trabalhos futuros	170
-----	--------------------------------------	-----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 172

LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 1.1: equivalência da produção nacional de cimento e da emissão de CO₂ sobre a área urbana de Porto Alegre, RS, Brasil (161 km² ou aproximadamente 25 mil campos de futebol: 100 x 65 m).....</p>	2
<p>Figura 1.2: produção mundial de cimento e estimativas para a América Latina e Brasil até 2050 (em milhões de toneladas - Mton) - 1. Canadá e EUA; 2. União Europeia 25; 3. Outros países da Europa membros da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD); 4. Países do Pacífico membros da (OECD); 5. China; 6. Economias em transição; 7. América latina; 8. África e Oriente Médio (Adaptado e baseado em: IEA, 2009; USGS, 2015; SNIC, 2015).....</p>	3
<p>Figura 1.3: depósitos de carvão e usinas de energia movidas a carvão localizadas no Sul do Brasil (Fonte: DEPOI <i>et al.</i>, 2008)</p>	9
<p>Figura 2.1: diagrama ternário mostrando as diferentes composições de cimentos de base sulfoaluminato de cálcio estudados na LITERATURA – 1. Yanmou <i>et al.</i> (1986); 2. Sudoh <i>et al.</i> (1980); 3. Ikeda <i>et al.</i> (1994); 4. Janotka e Krajèi (2000); 5. Kravchenko <i>et al.</i> (2001); 6. Sahu e Majling (1994); 7. Mojumdar e Janotka (2002); 8. Mehta (1980) (Adaptado de: DIENEMANN <i>et al.</i>, 2013)</p>	17
<p>Figura 2.2: diagrama ternário mostrando as diferentes composições de cimentos de base sulfoaluminato de cálcio PATENTEADOS – 1. US3251701 (KLEIN, 1966); 2. US4036657 (MEHTA, 1977); 3. Lafarge EP1781579 (GARTNER E LI, 2007); 4. Cemex EP0812811 (LOPEZ <i>et al.</i>, 2003); 5. US3860433 (OST E BENEDICT, 1975); 6. JP 57-200252 (ISAO E JIYOUJI, 1982); 7. Italcementi EP1306356 A1 (CLASSEN E COLOMBET, 2003) (Adaptado de: DIENEMANN <i>et al.</i>, 2013).....</p>	18
<p>Figura 2.3: argamassa colante de cimento CSAB (Adaptado: DIENEMANN <i>et al.</i>, 2013).....</p>	20
<p>Figura 2.4 argamassa autonivelante de cimento CSA (Fonte: PÉRA E AMBROISE, 2004)</p>	20
<p>Figura 2.5: processo de fabricação do cimento Portland (Fonte: ABCP, 2010).....</p>	22
<p>Figura 2.6: reações de fase em sistema forno com pré-aquecedor (Fonte: WOLTER, 1985 <i>adaptado por</i> MARINGOLO, 2001)</p>	22
<p>Figura 2.7: transformações polimórficas da fase belita estequiométrica com a evolução da temperatura (Fonte: CUESTA <i>et al.</i>, 2012).....</p>	27
<p>Figura 2.8: imagem de microscopia eletrônica de varredura - MEV e espectroscopia de energia dispersiva - EDS de um clínquer CSAB: a) imagens de MEV do clínquer CSAB; b) espectro de EDS de um cristal de belita - ponto identificado (Adaptado: SONG <i>et al.</i>, 2014).</p>	28
<p>Figura 2.9: imagem de MEV e EDS de um clínquer CSAB: a) imagens de MEV do clínquer CSAB; b) espectro de EDS de um cristal de ye'elimita - ponto identificado (Adaptado de: SONG <i>et al.</i>, 2014).</p>	29

Figura 2.10: representação de estruturas cristalinas da fase ye'elimita: (a) cúbico, (b) tetragonal, e (c) ortorrômbica; cálcio (azul escuro), alumínio (azul claro), enxofre (amarelo); oxigênio (vermelho) (Fonte: CUESTA <i>et al.</i> , 2013).....	29
Figura 2.11: “agulhas” de etringita (<i>ettringite</i>) (Fonte: IOANNOU <i>et al.</i> , 2014)	35
Figura 2.12: imagem de uma estrutura de agulhas de etringita obtida a partir da hidratação de partículas de ye'elimita sintética em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita – 2 horas de hidratação – a barra de escala é de 2 µm (Fonte: HARGIS <i>et al.</i> , 2013)	36
Figura 2.13: imagens de MEV e EDS de uma pasta de cimento CSAB: a) imagem de MEV da pasta; b) e espectro de EDS de cristal de stratlingita (Adaptado de: SONG <i>et al.</i> , 2014)	38
Figura 2.14: imagens de MEV e EDS de uma pasta de cimento CSAB: a) imagem de MEV da pasta; b) espectro de EDS de cristal de hemicarboaluminato (Adaptado: SONG <i>et al.</i> , 2014)	38
Figura 2.15: diagrama do sistema ternário – comparação do conteúdo em massa de alumina e sílica entre resíduos e matérias-primas convencionais - 1. Cinza pesada (DEPOI <i>et al.</i> , 2008); 2. Lodo de anodização do alumínio calcinado (SARTOR, 2006); 3. Bauxita (CHEN, 2009; ALI <i>et al.</i> , 1994); 4. Calcário (ALI <i>et al.</i> , 1994; MA <i>et al.</i> , 2013); 5. Gipsita (SAHU e MAJLING, 1994; ALI <i>et al.</i> , 1994); 6. Cimento CSAB (JEWELL <i>et al.</i> , 2009).43	
Figura 3.1: processo de produção do cimento em laboratório e os ensaios de caracterização	46
Figura 3.2: fluxograma do programa experimental	47
Figura 3.3: remoção dos clínqueres após o último patamar de queima a 1250°C.	54
Figura 3.4: diagrama esquemático das temperaturas e patamares de queima para a preparação de clínquer (taxa de aquecimento: 5 °C/minuto; taxa de resfriamento: ≈ 385 °C/minuto).....	54
Figura 3.5: desmoldagem de corpos de prova para o ensaio de resistência à compressão ..	63
Figura 3.6: aferição com paquímetro digital das medidas dos corpos de prova para a determinação da resistência à compressão das pastas de cimento.....	63
Figura 3.7: corpos de prova do ensaio de estabilidade dimensional.....	64
Figura 3.8: canais do calorímetro - recipiente com pasta de cimento a ser adicionada ao equipamento.....	66
Figura 3.9: representação esquemática de curva de calor de hidratação e critérios para a determinação de variáveis (Baseado em: QUARCIONI, 2008; LYRA, 2010; ASSALI E LOH, 2011; MANTUANO NETTO, 2006; FARIA, 2004; LYRA <i>et al.</i> , 2012; BETIOLI, 2007; JAWED <i>et al.</i> , 1983; ZAMPIERI, 1989; COSTA, 2013; BULLARD <i>et al.</i> , 2011) .	68
Figura 4.1: associada à Tabela 4.2 – simulação de composições de matérias-primas.....	76
Figura 4.2: comparação da redução percentual da bauxita com o uso lodo de anodização do alumínio	77

Figura 4.3: associada à Tabela 4.4 - simulação de composições de óxidos de farinhas precursoras	78
Figura 4.4: associada à Tabela 4.5 – simulação de composição de fases dos clínqueres CSAB a partir da substituição da bauxita por cinza pesada e lodo de anodização do alumínio	80
Figura 4.5: distribuição granulométrica das partículas das farinhas.....	82
Figura 4.6: curvas termogravimétricas (TG) das farinhas precursoras sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C/min	83
Figura 4.7: curvas da derivada termogravimétrica (DTG) das farinhas precursoras dos clínqueres CSAB sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C/min	85
Figura 4.8: imagem de MEV (centro) e espectros de EDS do clínquer CSAB I – 0%CzP; identificação das fases belita e ye’elimita.....	87
Figura 4.9: imagem de MEV (centro) e espectros de EDS do clínquer CSAB I – 0%CzP; identificação da fase belita.....	88
Figura 4.10: imagem de MEV (centro) e espectros de EDS do clínquer CSAB II – 2%CzP; identificação da fase ye’elimita	89
Figura 4.11: imagem de MEV (centro) e espectros de EDS do clínquer CSAB II – 2%CzP; identificação das fases belita e ye’elimita.....	90
Figura 4.12: imagem de MEV (centro) e espectros de EDS do clínquer CSAB III – 4%CzP; identificação das fases belita e ye’elimita.....	92
Figura 4.13: imagem de MEV (centro) e espectros de EDS do clínquer CSAB III – 4%CzP; identificação da fase belita.....	92
Figura 4.14: imagem de MEV (centro) e espectros de EDS do clínquer CSAB IV – 6%CzP; identificação das fases belita e ye’elimita	93
Figura 4.15: imagem de MEV (centro) e espectros de EDS do clínquer CSAB IV – 6%CzP; identificação das fases belita e alita.....	94
Figura 4.16: imagem de MEV (centro) e espectros de EDS do clínquer CSAB IV – 6%CzP; identificação da fase alita.....	95
Figura 4.17: associada à Tabela 4.22 - fase ye’elimita: amplitude das relações entre as frações molares com o cálcio (*valor característico da fase pura é igual a 1,50).....	100
Figura 4.18: ye’elimita - Al/Ca = 1,18 (adaptação da Figura 4.14).....	102
Figura 4.19: ye’elimita - Al/Ca = 1,28 (adaptação da Figura 4.12).....	102
Figura 4.20: associada à Tabela 4.24 – correlação das relações Al/Ca e Fe/Ca da fase ye’elimita e indicação de estruturas cristalinas da fase ye’elimita	103
Figura 4.21: associada à Tabela 4.24 – correlação polinomial da relação Al/Ca (<1,20) com as relações Si/Ca e Fe/Ca da fase ye’elimita, e indicação de tendência à estrutura cristalina ortorrômbica.....	104

Figura 4.22: difratogramas - identificação da fase ye'elimita nos clínqueres CSAB experimentais	107
Figura 4.23: difratograma da amostra referência CSAB I – 0%CzP refinado pelo método de Rietveld.....	108
Figura 4.24: associada à Figura 4.23 - identificação de fases no difratograma do cimento “CSAB I – 0% CzP” a partir do refinamento pelo método de Rietveld de cada fase individual	109
Figura 4.25: difratograma da amostra CSAB II – 2% CzP refinado pelo método de Rietveld	109
Figura 4.26: associada à Figura 4.25 - identificação de fases no difratograma do cimento CSAB II – 2% CzP a partir do refinamento pelo método de Rietveld de cada fase individual	110
Figura 4.27: difratograma da amostra CSAB III – 4% CzP refinado pelo método de Rietveld.....	111
Figura 4.28: associada à Figura 4.27 - identificação de fases no difratograma do cimento CSAB III – 4% CzP a partir do refinamento pelo método de Rietveld de cada fase individual	111
Figura 4.29: difratograma da amostra CSAB IV – 6% CzP refinado pelo método de Rietveld.....	112
Figura 4.30: associada à Figura 4.27 - identificação de fases no difratograma do cimento CSAB IV – 6% CzP a partir do refinamento pelo método de Rietveld de cada fase individual	113
Figura 4.31: sobreposição e comparação dos difratogramas dos clínqueres/cimentos CSAB experimentais	114
Figura 4.32: detalhamento da identificação de fases no difratograma do cimento CSAB IV – 6%CzP no intervalo entre 26 e 39 [$^{\circ}2\theta$]	114
Figura 4.33: evolução da formação de fases nos clínqueres CSAB experimentais.....	116
Figura 4.34: CSAB I-0%CzP versus CSAB II-2%, III-4% e IV-6% CzP - linearidade do conteúdo de ferrita em relação às demais fases	117
Figura 4.35: detalhamento da identificação de estruturas cristalinas diferentes da fase ye'elimita nos difratogramas dos cimentos CSAB experimentais no intervalo de 23 a 24 [$^{\circ}2\theta$]	119
Figura 4.36: correlação linear entre os conteúdos das estruturas cristalinas da fase ye'elimita	120
Figura 4.37: detalhamento da identificação da fase alita nos difratogramas dos cimentos CSAB experimentais no intervalo de 51 a 52 [$^{\circ}2\theta$].....	121
Figura 4.38: detalhamento da identificação da fase alita no difratograma do cimento CSAB II - 2%CzP e na posição próxima a 51,5 [$^{\circ}2\theta$].....	122

Figura 4.39: diagrama de fases do sistema ternário representando a disposição dos cimentos CSAB experimentais quanto à composição de fases determinada pelo calculado teórico (Bogue adaptado) e posteriormente pelo método de Rietveld - normal, rápido e lento referem-se a taxas de endurecimento (Adaptado de: CHEN, 2009; MEHTA, 1980) – alguns cimentos de base sulfoaluminato de cálcio disponíveis comercialmente (Adaptado de: BULLERJAHN <i>et al.</i> , 2014)	126
Figura 4.40: curvas de distribuição granulométrica dos cimentos CSAB experimentais..	127
Figura 4.41: resultados de resistência à compressão dos cimentos CSAB experimentais selecionados	129
Figura 4.42: associada à Figura 4.41 e à Tabela 4.40 (página 146) - desenvolvimento da resistência à compressão ao longo do tempo em função da formação de etringita nas pastas hidratadas	130
Figura 4.43: curvas de ajuste para o desenvolvimento da resistência à compressão dos cimentos	132
Figura 4.44: fluxo de calor dos cimentos hidratados ao longo de 24 horas ($a/c = 0,45$) ...	134
Figura 4.45: calor acumulado dos cimentos hidratados ao longo de 24 horas ($a/c = 0,45$)	135
Figura 4.46: pasta hidratada com 1 dia de cura - difratograma da amostra referência CSAB I – 0%CzP refinado pelo método de Rietveld.....	143
Figura 4.47: pasta hidratada com 1 dia de cura - difratograma da amostra CSAB II – 2%CzP refinado pelo método de Rietveld.....	143
Figura 4.48: pasta hidratada com 1 dia de cura - difratograma da amostra CSAB III – 4%CzP refinado pelo método de Rietveld.....	144
Figura 4.49: 28 dias de cura - difratograma da amostra referência CSAB I – 0%CzP - método de Rietveld	144
Figura 4.50: 28 dias de cura - difratograma da amostra “CSAB II – 2%CzP” - método de Rietveld.....	145
Figura 4.51: 28 dias de cura - difratograma da amostra “CSAB III – 4%CzP” - método de Rietveld.....	145
Figura 4.52: consumo da fase ye’elimita no cimento CSAB I -0%CzP hidratado no período de 1 a 28 dias	145
Figura 4.53: sobreposição da quantificação de fases das pastas hidratadas ao longo do tempo a partir dos difratogramas das amostras referentes ao CSAB I – 0%CzP refinados pelo método de Rietveld	147
Figura 4.54: sobreposição da quantificação de fases das pastas hidratadas ao longo do tempo a partir dos difratogramas das amostras referentes ao CSAB II – 2%CzP refinados pelo método de Rietveld	147

Figura 4.55: sobreposição da quantificação de fases das pastas hidratadas ao longo do tempo a partir dos difratogramas das amostras referentes ao CSAB III – 4%CzP refinados pelo método de Rietveld	148
Figura 4.56: sobreposição de difratogramas de cimentos CSAB anidros e hidratados (1, 3, 7 e 28 dias) com identificação de fases.....	148
Figura 4.57: consumo total da anidrita até a idade de 1 dia de cura.....	149
Figura 4.58: identificação da fase etringita no 1º dia de hidratação dos cimentos CSAB experimentais	150
Figura 4.59: identificação da fase etringita e consumo total da fase ye’elimita aos 28 dias de cura dos cimentos CSAB experimentais.....	150
Figura 4.60: difratogramas – consumo de ye’elimita, ferrita e anidrita e formação de etringita nos cimentos CSAB experimentais hidratados até os 28 dias.....	150
Figura 4.61: consumo total das fases ferrita e ye’elimita no período de 1 a 28 dias de cura dos cimentos CSAB experimentais.....	151
Figura 4.62: consumo de ye’elimita ortorrômbica, ferrita, anidrita e alita nos cimentos CSAB hidratados até os 28 dias.....	152
Figura 4.63: variação do pico de periclásio no período de 1 a 28 dias de cura do cimento CSAB III-4%CzP.....	152
Figura 4.64: consumo total da fase alita no cimento CSAB III – 4%CzP a partir 1º dia de cura.....	153
Figura 4.65: cimento CSAB I-0%CzP hidratado de 1 a 28 dias - identificação de fases: St (stratlingita); AFm (monossulfato); AFt (etringita); Hc (hemicarboaluminato); B (belita); e Y (ye’elimita).....	154
Figura 4.66: cimento CSAB II-2%CzP hidratado de 1 a 28 dias - identificação de fases: St (stratlingita); AFm (monossulfato); AFt (etringita); Hc (hemicarboaluminato); B (belita); e Y (ye’elimita).....	154
Figura 4.67: cimento CSAB III-4%CzP hidratado de 1 a 28 dias - identificação de fases: St (stratlingita); AFm (monossulfato); AFt (etringita); Hc (hemicarboaluminato); B (belita); e Y (ye’elimita).....	155
Figura 4.68: curvas termogravimétricas (TG) das pastas dos cimentos CSAB aos 28 dias de hidratação sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C/min.....	156
Figura 4.69: curvas da derivada termogravimétrica (DTG) das pastas dos cimentos CSAB aos 28 dias de hidratação sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C/min	157

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: perfil da distribuição do cimento Portland consumido no Brasil (ton) em 2014* (Fonte: SNIC, 2014)	11
Tabela 2.1: vantagens de desvantagens dos cimentos Portland e CSA (Fonte: DUVALLET, 2014).....	16
Tabela 2.2: cimentos de base sulfoaluminato de cálcio disponíveis comercialmente (Adaptado de: BULLERJAHN <i>et al.</i> , 2014).....	19
Tabela 2.3: composição de fases de um cimento CSAB comparado ao Portland (Adaptado de: JANOTKA <i>et al.</i> , 2007).....	21
Tabela 2.4: desenvolvimento da resistência à compressão de pastas preparadas a partir de cimentos Portland e CSAB (relação em massa água/cimento = 0,5) (Adaptado de: JANOTKA <i>et al.</i> , 2007).....	21
Tabela 2.5: processo de fabricação do cimento Aether® - Lafarge (Adaptado de: GUNTHER, 2012)	23
Tabela 2.6: composição química de cimentos Portland e CSAB e temperaturas de sintetização de fases.....	24
Tabela 2.7: limites de conteúdo das principais fases do cimento CSAB.....	25
Tabela 2.8: processo de formação das fases do clínquer CSAB (Adaptado de: ODLER, 2000)	26
Tabela 2.9: fases polimórficas do C ₂ S (GUINIER E REGOURD, 1968)	28
Tabela 2.10: teor de óxido de magnésio em cimentos Portland e CSAB	32
Tabela 2.11: trabalhos realizados na linha de cimentos hidráulicos com reduzido impacto ambiental pelo GMAT/NORIE/PPGEC/UFRGS	40
Tabela 2.12: produção de clínqueres de cimentos de base sulfoaluminato de cálcio e belíticos – proporção CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ das matérias-primas	41
Tabela 3.1: equações de Bogue utilizadas para a formulação de clínquer de cimento Portland (porcentagem em massa) (Fonte: BOGUE, 1929)	49
Tabela 3.2: massas elementares e molecular dos principais elementos, óxidos e fases anidras tratadas	49
Tabela 3.3: interpretações das equações potenciais de formação de fases	50
Tabela 3.4: cálculo dos limites extremos do fator (P) no cimento CSAB (Baseado em: ODLER, 2000; “BOGUE, 1929 adaptado” por MAJLING <i>et al.</i> , 1993; DIAO <i>et al.</i> , 2006; WANG <i>et al.</i> , 2011; WU <i>et al.</i> , 2011).....	51

Tabela 3.5: limites do fator de saturação de sulfato (P) no cimento CSAB (Baseado em: ODLER, 2000; “BOGUE, 1929 adaptado” por MAJLING <i>et al.</i> , 1993; DIAO <i>et al.</i> , 2006; WANG <i>et al.</i> , 2011; WU <i>et al.</i> , 2011).....	52
Tabela 3.6: cálculo do limite mínimo do módulo de alumina (MA) no cimento CSAB (Baseado em: ODLER, 2000; BOGUE, 1929 adaptado por MAJLING <i>et al.</i> , 1993).....	52
Tabela 3.7: fases sintéticas - massas molares dos elementos constituintes a partir do número de mols.....	56
Tabela 3.8: fases sintéticas - relações químicas em função do cálcio	57
Tabela 3.9: fases identificadas nos cimentos CSAB experimentais	59
Tabela 3.10: informações da coleta dos difratogramas utilizados para quantificação de fases dos cimentos	60
Tabela 3.11: fontes das fichas utilizadas para a análise quantitativa pelo método de Rietveld.....	61
Tabela 3.12: indicadores estatísticos da análise quantitativa pelo método de Rietveld	62
Tabela 3.13: categorização do ajuste linear para a correlação dos resultados de calor de hidratação com parâmetros físico-químicos-mecânicos (utilizados também para a análise dos demais resultados)	69
Tabela 3.14: fases hidratadas identificadas nas pastas dos cimentos CSAB experimentais	70
Tabela 3.15: posição [$^{\circ}2\theta$] dos picos de maior intensidade dos compostos identificados	71
Tabela 3.16: fontes das fichas utilizadas para a análise quantitativa dos compostos hidratados pelo método de Rietveld.....	71
Tabela 3.17: temperaturas de decomposição de diferentes produtos de hidratação	72
Tabela 3.18: concentração de H ₂ O e CO ₂ em diferentes produtos de hidratados	73
Tabela 4.1: composição de óxidos das matérias-primas.....	74
Tabela 4.2: simulação das quantificações de matérias-primas	75
Tabela 4.3: percentual em massa de cada matéria-prima na composição das farinhas precursoras e denominação dos clínqueres/cimentos experimentais.....	76
Tabela 4.4: simulação de composição de óxidos dos clínqueres CSAB e parâmetros químicos.....	77
Tabela 4.5: simulação de composições de fases e de água requerida.....	79
Tabela 4.6: evolução observada do conteúdo de óxidos e de formação de fases ao longo da substituição da bauxita pelos resíduos CzP e LAA	79

Tabela 4.7: contribuição de cada matéria-prima para a massa final dos clínqueres CSAB	81
Tabela 4.8: distribuição de tamanho de partículas das farinhas (μm).....	82
Tabela 4.9: quantificação da emissão de CO_2 por tonelada de clínquer CSAB decorrente do processo de descarbonatação da farinha	85
Tabela 4.10: eventos determinados na TG/DTG para as farinhas precursoras dos clínqueres CSAB	86
Tabela 4.11: associada à Figura 4.8 – fases belita e ye’elimita presentes no clínquer CSAB I – 0%CzP: relações entre frações molares com o elemento cálcio.....	88
Tabela 4.12: associada à Figura 4.9 – fase belita presente no clínquer CSAB I – 0%CzP: relações entre frações molares com o elemento cálcio	89
Tabela 4.13: associada à Figura 4.10 – fases belita e ye’elimita presentes no clínquer CSAB II – 2%CzP: relações entre frações molares com o elemento cálcio.....	90
Tabela 4.14: associada à Figura 4.11 – fases belita e ye’elimita presentes no clínquer CSAB II – 2%CzP: relações entre frações molares com o elemento cálcio.....	91
Tabela 4.15: associada à Figura 4.12 – fases belita e ye’elimita presentes no clínquer CSAB III – 4%CzP: relações entre frações molares com o elemento cálcio	92
Tabela 4.16: associada à Figura 4.13: fase belita presentes no clínquer CSAB III – 4%CzP: relações entre frações molares com o elemento cálcio	93
Tabela 4.17: associada à Figura 4.14 – fases belita e ye’elimita presentes no clínquer CSAB IV – 6%CzP: relações entre frações molares com o elemento cálcio	93
Tabela 4.18: associada à Figura 4.15 – fases belita e alita presentes no clínquer CSAB IV – 6%CzP: relações entre frações molares com o elemento cálcio – em destaque o valor característico	94
Tabela 4.19: associada à Figura 4.16 – fase alita presente no clínquer CSAB IV – 6%CzP: relações entre frações molares com o elemento cálcio – em destaque o valor característico	95
Tabela 4.20: fase belita: relações entre frações molares– em destaque o valor característico	97
Tabela 4.21: associada a Tabela 4.20 - indicadores estatísticos da relação Si/Ca para a fase belita nos clínqueres CSAB experimentais.....	98
Tabela 4.22: fase ye’elimita: relações entre frações molares	99
Tabela 4.23 associada a Tabela 4.22 - indicadores estatísticos da relação Al/Ca para a fase ye’elimita	100
Tabela 4.24: associada à Tabela 4.22 - indicadores estatísticos das relações entre frações molares para as partículas de ye’elimita agrupadas pelo valor da relação Al/Ca.....	101

Tabela 4.25: avaliação da morfologia quanto à tendência à estrutura cristalina cúbica e ortorrômbica da fase ye'elimita a partir da relação Al/Ca.....	102
Tabela 4.26: composição de óxidos e perda ao fogo dos cimentos CSAB experimentais	105
Tabela 4.27: composição de fases dos cimentos CSAB experimentais pelo método de Rietveld.....	115
Tabela 4.28: qualidade do ajuste linear - quantificações de fases pelo método de Rietveld	116
Tabela 4.29: comparação quantitativa das principais fases dos clínqueres produzidos	125
Tabela 4.30: comparação entre as composições de fases obtidas pelos métodos de “Bogue adaptado” e de Rietveld	125
Tabela 4.31: distribuição de tamanho de partículas dos cimentos (μm).....	128
Tabela 4.32: áreas superficiais específicas dos cimentos	128
Tabela 4.33: resultados de resistência à compressão das pastas dos cimentos ($a/c = 0,45$)	129
Tabela 4.34: efeitos químicos na resistência à compressão dos cimentos CSAB I, II e III (ajuste linear)	130
Tabela 4.35: resultado da expansibilidade a quente (exigência das normas nacionais para cimento Portland $< 5,0$ mm)	133
Tabela 4.36: comparação dos resultados de calorimetria com os de granulometria a laser e composição de fases.....	136
Tabela 4.37: associada à Tabela 4.36 - efeitos físico-químicos sobre os resultados de calor de hidratação (ajuste linear) – ver Figura 3.9 (página 68)	137
Tabela 4.38: associada à Tabela 4.36 e à Figura 4.44 - qualidade do ajuste linear entre as variáveis determinadas pelas curvas de fluxo de calor – ver Figura 3.9 (página 68)	138
Tabela 4.39: avanços dos períodos de hidratação após 1 hora (ver Figura 3.9, página 68)	141
Tabela 4.40: pastas hidratadas ao longo do tempo - quantificação de fases a partir dos difratogramas dos referentes aos cimentos experimentais (I, II e III) refinados pelo método de Rietveld	146
Tabela 4.41: resultados quantitativos de formação de compostos hidratados obtidos pelo método de termogravimetria (28 dias de hidratação): I (0%CzP), II (2%CzP), III (4%CzP)	158
Tabela 4.42: comparação dos resultados obtidos pelos métodos de termogravimetria e de Rietveld (28 dias de hidratação): I (0%CzP), II (2%CzP), III (4%CzP)	159
Tabela 4.43: conteúdo extra de gipsita para inibir a formação de monossulfoaluminato .	162

Tabela 4.44: comparação da porcentagem de **gipsita requerida pelos compostos anidros versus gipsita extra para evitar a formação dos compostos da família AFm** (resultados obtidos pela análise termogravimétrica) – porcentagem sobre a massa do cimento 163

Tabela 5.1: caracterização físico-mecânica e química dos cimentos produzidos e analisados 164

LISTA DE SIGLAS

ACI: American Concrete Institute

ASTM: American Society for Testing and Materials

LACER: Laboratório de Materiais Cerâmicos/UFRGS

LAMTAC: Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído

NM: Asociación Mercosur de Normalización

NORIE: Núcleo Orientado para a Inovação da Edificação

PPGEC: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil/UFRGS

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a/c: relação água/cimento

atm: unidade de pressão – 1 atm (uma atmosfera)

CP's: corpos-de-prova

CSA: cimento sulfoaluminato de cálcio

CSAB: cimento sulfoaluminato de cálcio belítico

CSAB-T: cimento sulfoaluminato de cálcio belítico ternesita

DTA: análise termodiferencial

DTG: análise da derivada termogravimétrica

EDS: espectroscopia de energia dispersiva

f_{ck} : resistência característica à compressão (MPa)

Id: idade

MEV: microscopia eletrônica de varredura

Mton: milhões de toneladas

P.A.: para análise

TG ou TGA: análise termogravimétrica

LISTA DE SÍMBOLOS DE QUÍMICA DO CIMENTO

\$ ou \bar{S} : trióxido de enxofre – SO_3

$C_4A_3\bar{S}_{(c)}$ -: ye'elimita cúbica

$C_4A_3\bar{S}_{(o)}$: – ye'elimita ortorrômbica

A: óxido de alumínio ou alumina - Al_2O_3

AFm: fase ferro-monossulfoaluminato de cálcio hidratado, de morfologia lamelar (monossulfato)

AFt – fase ferro-trissulfoaluminato de cálcio hidratado, de morfologia acicular (etringita)

AH₃: fase estável de aluminato de cálcio hidratado (gibsita) - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

C \bar{S} : sulfato de cálcio - CaSO_4

C \bar{S} H₂: sulfato de cálcio dihidratado ou gipsita - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

C: óxido de cálcio - CaO

C₂AH₈: fase metainstável de aluminato de cálcio hidratado - $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

C₂S: silicato dicálcico - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

C₃A: aluminato tricálcico - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

C₃AH₆: fase estável de aluminato de cálcio hidratado - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

C₃S: silicato tricálcico - $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

C₄A₃ \bar{S} : sulfato trialuminato tetracálcico - $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$

C₄AF: ferroaluminato tetracálcico - $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

C₅S₂ \bar{S} - sulfosilicato de cálcio ou ternesita

C₆A \bar{S} ₃H₃₂: trissulfoaluminato de cálcio hidratado ou etringita

CA: monoaluminato de cálcio, do inglês “*calcium aluminate*” - $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$

CAH₁₀: fase instável de aluminato de cálcio hidratado - $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

CH: hidróxido de cálcio ou portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$

C-S-H: silicato de cálcio hidratado, do inglês “*Calcium Silicate Hydrate*” - $(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$

F: óxido de ferro III - Fe_2O_3

H: água - H_2O

Id: Idade

M: óxido de magnésio - MgO

S: dióxido de silício ou sílica - SiO₂

α C₂S – α (2CaO.SiO₂) – alfa silicato dicálcico (estrutura cristalina: trigonal ou romboédrica)

β C₂S – β (2CaO.SiO₂) – beta silicato dicálcico (estrutura cristalina: monoclínica)

γ C₂S – γ (2CaO.SiO₂) – gama silicato dicálcico (estrutura cristalina: ortorrômbica)

1 INTRODUÇÃO

1.1 IMPORTÂNCIA

Os recursos minerais são extraídos, processados, transformados e utilizados na fabricação de bens de consumo para uso ou prestação de serviços, sendo que a geração de resíduos e subprodutos industriais torna-se inerente a esse processo. O coprocessamento de resíduos é uma alternativa que pode aumentar a disponibilidade de matérias-primas e baratear o custo da produção de clínqueres, principalmente, os de composição química diferenciadas. Segundo Rocha et al. (2011), o coprocessamento de resíduos em fornos rotativos na fabricação de clínquer vem sendo cada vez mais utilizado, por razões ambientais e energéticas. Diante do aumento da extração de matérias-primas para atender as demandas da sociedade moderna, recomenda-se a valorização de resíduos associada à produção industrial mais limpa. A redução do impacto ambiental de um material de construção pode partir da sua própria composição química e os ganhos podem ser ainda maiores com o aproveitamento de resíduos para a sua produção. Esse é o maior benefício relacionado ao desenvolvimento de novos clínqueres com reduzido impacto ambiental.

No ano de 2013, a média do consumo aparente de cimento per capita no Brasil foi de 353 kg, enquanto, em 2012, a média mundial foi de 543 kg¹ (SNIC, 2013), ou seja, aproximadamente 1,0 e 1,5 kg/pessoa/dia, respectivamente. Pode-se fazer uma comparação com o consumo de água. O consumo de cimento a nível mundial pode ser equiparado à ingestão média de água recomendada para o bom funcionamento do organismo humano, que fica próximo a 1,5 litros/pessoa/dia².

Considerando que a densidade aparente do cimento é de aproximadamente de 1,5 kg/litro³, em termos comparativos a este valor em área, toda a área urbana do município de São Paulo poderia ser coberta com uma camada de aproximadamente 5 cm de pó; ou

¹ Consumo aparente é o valor calculado a partir do total da produção adicionada das importações e subtraída das exportações no período de um ano (SNIC, 2013).

² O consumo de água adequado para cada pessoa depende de vários fatores (atividade física, temperatura ambiente, situações de doença, entre outros) (IHS, 2015).

³ Densidade aparente do cimento nas condições de compactações usuais de armazenamento e manuseio do produto (SIQUEIRA, 2008).

então a área urbanizada de Porto Alegre⁴ e ⁵ poderia ser coberta com uma camada de 30 cm. No Brasil, a emissão média por tonelada de cimento é de aproximadamente 660 kg de CO₂⁶ (LIMA E JOHN, 2010). Para as referidas áreas de São Paulo e Porto Alegre, respectivamente, a coluna de CO₂ equivaleria a um prédio de 12 andares ou a 1½ a altura da torre da Usina do Gasômetro (107 m)⁷ e ⁸, ver Figura 1.1. A emissão de CO₂ correspondente diária per capita no Brasil em 2014 também equivaleria ao volume líquido de 17 botijões de gás de cozinha⁹.



Figura 1.1: equivalência da produção nacional de cimento e da emissão de CO₂ sobre a área urbana de Porto Alegre, RS, Brasil (161 km² ou aproximadamente 25 mil campos de futebol: 100 x 65 m)

Considerando apenas o clínquer Portland, para cada tonelada produzida, é emitida de 800 a 1000 kg de CO₂ na atmosfera (WBCSD-IEA, 2009). As emissões totais da indústria do cimento variam de 5 a 10% em relação a todas as atividades humanas no planeta (WBCSD-IEA, 2009; USGS, 2013). Segundo Quillin (2001), o aumento do consumo de

⁴ De toda a área do município de São Paulo, 968,3248 km² são de áreas urbanas, ocupando a primeira posição entre as maiores áreas urbanas do Brasil (EMBRAPA, 2006).

⁵ A área urbana do município de Porto Alegre corresponde a 160,7513 km², ocupando a 11ª posição entre as maiores do Brasil (EMBRAPA, 2006).

⁶ O valor de 660 kg de CO₂ por tonelada de cimento foi adotado para a construção da Figura 1.1.

⁷ Utilizada a clássica equação $PV = nRT$. $R = 0,082$. Considerou-se o CO₂ um gás ideal na pressão de 1,0 atm. Foi adotado a temperatura média anual das cidades de São Paulo e Porto Alegre igual a 19,5°C (INMET, 2014).

⁸ A Usina do Gasômetro é um dos pontos turísticos mais visitados da cidade de Porto Alegre.

⁹ Código P-13. Uso mais comum para o cozimento de alimentos. Peso líquido de 13 kg e 31,5 litros o volume líquido. Do mesmo modo, considerou-se também o CO₂ um gás ideal, 1 atm e 19,5°C.

cimento implica em grande pressão sobre a indústria cimenteira para reduzir o consumo energético e as emissões de CO₂. Apesar da ocorrência de oscilações econômicas nas nações em desenvolvimento, a necessidade de ampliação de sua infraestrutura implicará o aumento da produção de cimento a longo prazo, ver Figura 1.2. A partir de dados da USGS (*United States Geological Survey* ou Pesquisa Geológica dos Estados Unidos), no ano de 2015 a produção de cimento ultrapassou a meta estabelecida no cenário de alta demanda previsto para 2009 pela EIA (*US Energy Information Administration* ou Administração de Informações sobre Energia dos Estados Unidos), atingindo a marca de 4 bilhões de toneladas.

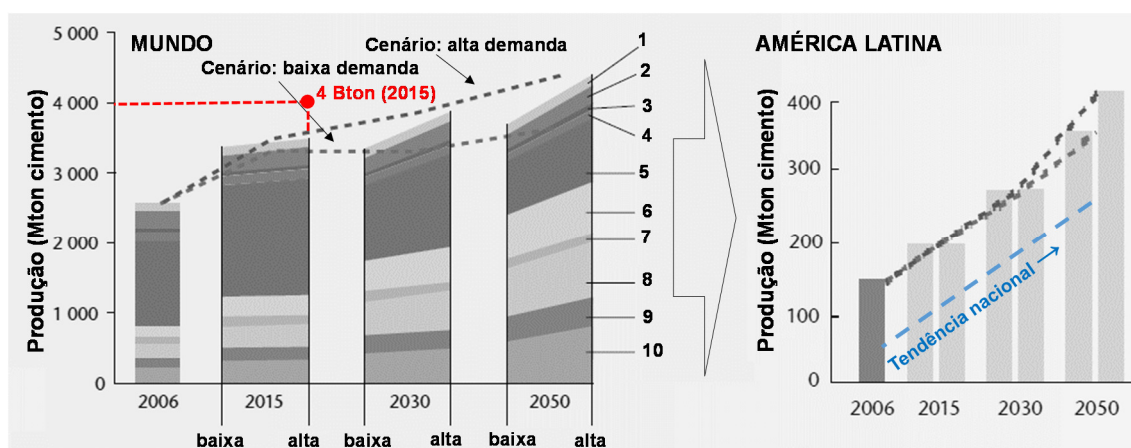


Figura 1.2: produção mundial de cimento e estimativas para a América Latina e Brasil até 2050 (em milhões de toneladas - Mton) - 1. Canadá e EUA; 2. União Europeia 25; 3. Outros países da Europa membros da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD); 4. Países do Pacífico membros da (OECD); 5. China; 6. Economias em transição; 7. América latina; 8. África e Oriente Médio (Adaptado e baseado em: IEA, 2009; USGS, 2015; SNIC, 2015)

A utilização de elevadas quantidades de combustíveis e materiais de origem carbonática para a fabricação de cimentos é uma das grandes preocupações ambientais e econômicas atualmente (KACIMI *et al.*, 2010). A indústria do cimento também consome grandes quantidades de energia (3100-3600 kJ/kg de clínquer) e produz quantidades significativas de CO₂ que contribuem para o aquecimento da atmosfera global e para o aumento do efeito estufa (POPESCU *et al.*, 2003). Alternativas para a redução desse impacto ambiental negativo devem estar em constante investigação.

O desenvolvimento sustentável foi definido pelo Conselho Empresarial Mundial para o Desenvolvimento Sustentável (*World Business Council for Sustainable Development* -

WBCSD¹⁰) como: “formas de progresso que atendam às necessidades do presente sem comprometer a capacidade das gerações futuras de satisfazerem as suas necessidades”. Recentemente, o Acordo de Paris, em dezembro de 2015, mostrou que a transição para uma economia de baixo carbono é inevitável¹¹. As cimenteiras também podem contribuir para o alcance das metas de redução das emissões. O setor deve atentar para os compromissos estabelecidos pelo País para alcançar os objetivos da Política Nacional sobre Mudança do Clima (PNMC). O Brasil adotou como compromisso nacional voluntário delineando ações de mitigação das emissões de gases de efeito estufa, com vistas em reduzir entre 36,1% e 38,9% suas emissões projetadas até 2020 (BRASIL, 2009).

O uso eficiente das fontes energéticas e a redução das emissões têm se tornado atualmente o foco de ações na área de proteção ambiental em todo o mundo (MA *et al.*, 2014). E neste contexto, o tema sobre a discussão climática e a produção de cimento tem ganhado força nos últimos anos no Brasil (KIHARA E VISEDO, 2015). Assim, tecnologias nessa indústria tem sido desenvolvidas com foco em uma produção sustentável, de baixo custo e com eficiência energética (SCHNEIDER, 2015). Visando maior sustentabilidade da indústria do cimento Portland, pode-se citar: o emprego de adições (cinzas volantes, escórias de alto forno, pozolanas naturais, calcário) para reduzir o fator clínquer (GARTNER, 2011); e a utilização de resíduos como combustíveis nos fornos (ROCHA, *et al.*, 2011). Porém, clínqueres de cimentos alternativos ao Portland, tornam-se também uma opção para a redução da emissão de CO₂ em várias etapas do processo de produção (calcinação da matéria-prima, aquecimento do forno e moagem).

Uma alternativa para reduzir o consumo de energia na indústria cimenteira é diminuir o conteúdo de calcário na produção do clínquer, produto intermediário ao cimento. Isso acarretaria uma economia de energia e redução das emissões de dióxido de carbono (CO₂) resultantes da descarbonatação da calcita ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$; 440kg de CO₂/ton) presente no calcário (KACIMI *et al.*, 2010). A calcinação da calcita para formar CaO é responsável por 54% das emissões de CO₂ na produção do cimento Portland, e do restante,

¹⁰ Disponível em: <http://www.wbcd.org/newsroom/faq.aspx>. Acesso em: 04 de março de 2016.

¹¹ Disponível em: <http://www.wbcd.org/home.aspx>. Acesso em: 04 de março de 2016.

34% é devido à combustão do combustível no forno e 12% ao uso da eletricidade (GUERRERO *et al.*, 2004).

A formação da fase alita, que é o principal componente do clínquer de cimento Portland, emite uma maior quantidade de CO₂ quando comparada a da fase belita (GUERRERO *et al.*, 2004). Atualmente, os cimentos com elevada proporção de belita estão recebendo maior atenção, pois eles podem ser fabricados usando um reduzido conteúdo de calcário, em menores temperaturas de queima, resultando em menores emissões de CO₂ em comparação com o cimento Portland alítico (STANĚK E SULOVSKEÝ, 2015). No entanto, apenas a redução do conteúdo de calcário na produção do cimento não é uma solução completa, modificações químicas no clínquer podem ser adotadas para compensar essas alterações, pois as propriedades (ex.: tempos de endurecimento e desenvolvimento da resistência mecânica ao longo do tempo) de interesse técnico de engenharia devem ser mantidas.

Embora a redução do teor de clínquer no cimento (redução do “fator clínquer”) seja um dos caminhos primários que a indústria do cimento tem adotado para reduzir emissões de CO₂ (PONTIKES E ANGELOPOULOS, 2013), a busca por cimentos de baixa energia a partir de clínqueres alternativos tem sido uma estratégia importante. Muitas vezes nestes cimentos há um maior aproveitamento de diversos resíduos industriais, os quais possuem baixo desempenho quando empregados como adição na redução do fator clínquer. O termo “cimento de baixa energia” é usado para cimentos que podem ser utilizados em algumas aplicações diferenciadas ao do cimento Portland, e que são produzidos com menos energia (STANĚK E SULOVSKEÝ, 2015).

Desta forma, as pesquisas sobre cimentos alternativos têm sido intensas devido à relativa alta emissão de CO₂ incorporada ao processo de produção do cimento Portland (PONTIKES E ANGELOPOULOS, 2013). Há mais de duas décadas Sahu *et al.* (1991) já chamavam a atenção para os estudos sobre o desenvolvimento destes tipos especiais de clínqueres modificados quimicamente, com objetivo na redução de energia. A utilização em larga escala de ligantes de baixa energia levaria a uma diminuição dos custos da produção, quando comparados aos cimentos Portland comercializados atualmente com alto teor de alita, bem como uma redução de emissões indesejáveis (STANĚK E

SULOVSKÝ, 2015). Assim, viabilizar a produção de novos ligantes se torna um importante desafio para o desenvolvimento sustentável da sociedade moderna.

O clínquer sulfoaluminato de cálcio belítico (CSAB) pode ser produzido a partir de uma mistura proporcionalmente calculada de bauxita, calcário e gipsita (fontes de alumínio, cálcio e enxofre, respectivamente, sendo que a bauxita e o calcário também são fontes importantes de silício). As fases ye'elimita (sulfato trialuminato tetracálcico, $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$ ou $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$) e belita (silicato dicálcico, Ca_2SiO_4 ou C_2S) possuem destacada importância para a preparação do cimento CSAB (EL-DIDAMONY *et al.*, 2013; CUESTA *et al.*, 2014). A ye'elimita é responsável pelo desenvolvimento da resistência inicial, com base na rápida formação de etringita a partir da sua hidratação, enquanto a belita a complementa em idades mais avançadas (MARTÍN-SEDEÑO *et al.*, 2010; SENFF *et al.*, 2011; DIENEMANN *et al.*, 2013).

Neste contexto, o cimento CSAB é uma alternativa promissora de baixa emissão de CO_2 em relação ao cimento Portland (SONG *et al.*, 2014). Este cimento tem sido proposto como um material de construção ambientalmente amigável, visto que, a sua produção libera até 35% menos CO_2 na atmosfera quando comparado ao cimento Portland (MARTÍN-SEDEÑO *et al.*, 2010). O cimento CSAB, torna-se, portanto, mais uma opção para aumentar a disponibilidade de ligantes com reduzido impacto ambiental no mercado, assim como os Portland com teor de adição acima de 35% (COSTA, 2013). No entanto, a produção de cimentos de base sulfoaluminato de cálcio a partir da bauxita como principal matéria-prima eleva o custo desse material (DAMTOFT *et al.*, 2008).

Em março de 2016, o alumínio era comercializado a R\$ 1.531,01/ton¹² e o cimento Portland a 122,94/ton¹³. Verifica-se, portanto, que o preço do cimento por unidade de massa aproxima-se de apenas 10% do valor do alumínio. Necessita-se de pouco mais de 5,0 ton de bauxita para produzir 1,0 ton de alumínio (CARDOSO *et al.*, 2010). Por outro lado, estima-se, baseado em Shermanl *et al.* (1995), que é consumida 1,4 ton de bauxita para produzir 1,0 ton de cimento de base sulfoaluminato de cálcio. Portanto, a partir 1,0 ton de bauxita pode-se produzir 0,7 ton desse tipo de cimento (R\$ 86,06 quando se iguala

¹² Disponível em: <http://www.indexmundi.com/pt/pre%E7os-de-mercado/?mercadoria=alum%C3%ADnio&meses=60&moeda=brl>. Acesso em: 12 de maio de 2016.

¹³ Disponível em: <http://www.cbicdados.com.br/menu/materiais-de-construcao/cimento>. Acesso em: 12 de maio de 2016.

o seu preço ao do Portland, base em março de 2016¹³) ou 0,2 ton de alumínio (R\$ 306,22, março de 2016¹²). Desse ponto de vista, a empregabilidade da bauxita à produção do alumínio apresenta uma vantagem de 3,6 vezes superior à produção de cimento de base sulfoaluminato de cálcio. Assim, entende-se o porquê da utilização prioritária da bauxita para a produção de produtos com maior valor agregado e a necessidade de fontes alternativas de alumínio para a produção de cimentos eco-amigáveis.

Desta forma, alternativas ao minério são necessárias para a produção de cimentos, principalmente, os que possuem elevado teor de alumina em sua constituição, tal como o CSAB. Esse cimento alternativo deve apresentar preço semelhante ao Portland para tornar-se competitivo no mercado, com o diferencial de suas características técnicas especiais (rápido endurecimento, por exemplo) e das vantagens ambientais de sua produção, inclusive, viabilizada com a valorização de resíduos industriais.

1.2 PROBLEMA E JUSTIFICATIVA DA PESQUISA

O cenário da indústria do cimento no Brasil apresenta pelo menos 15 grupos industriais, 88 fábricas, presente nas cinco regiões do país, permitindo a produção atingir um patamar de 70,2 milhões de toneladas (SNIC, 2013). A Associação Brasileira de Cimento Portland informa ainda que o parque industrial nacional é moderno, com 98% da capacidade via seca e alto nível de eficiência energética (ABCP, 2010). De 2010 a 2013, 17 novas fábricas foram implantadas para atender a demanda nacional de cimento, aumentando a capacidade estimada de produção em 3,2 milhões de toneladas (ABCP, 2010; SNIC, 2013).

No processo de produção do clínquer CSAB, as fases belita e ye'elimita são sintetizadas em temperaturas mais baixas de queima e com menores teores de CaO em relação à alita (C_3S , principal fase do clínquer Portland). Hargis et al. (2014) mostraram que a fase ye'elimita possui uma dureza menor em relação às outras fases de clínqueres de cimento, tais como o aluminato de tricálcio. Assim, não só ocorre redução das emissões de GEE (gases de efeito de estufa) provenientes da fabricação de cimento, como também produz um clínquer mais friável (devido à porosidade elevada), o que reduz a energia necessária para a moagem (GLASSER E ZHANG, 2001).

O Brasil é o quinto maior produtor de bauxita do mundo, com uma produção estimada de 50,4 milhões de toneladas em 2015 e de 119,6 milhões de toneladas em 2030 (MME, 2009). Aproximadamente 90% da exploração de bauxita é usada pela indústria metalúrgica, e os 10% restantes são utilizados para outros usos, incluindo a indústria cimenteira, de refratários e química (em particular sulfato de alumínio). Segundo os resultados da balança comercial da indústria brasileira de alumínio divulgados pela ABAL (2012), pode-se entender que bauxita é empregada na produção de materiais de alto valor agregado.

Vários pesquisadores em todo o mundo têm se dedicado à geração de contribuições científicas para o desenvolvimento de ligantes de baixa energia (clinkerização, MAJLING *et al.*, 1993; clinkerização e hidratação, BERETKA *et al.*, 1993; clinkerização, LI *et al.*, 2001; clinkerização, KACIMI *et al.*, 2009; hidratação, WINNEFELD E LOTHENBACH, 2010; clinkerização, WU *et al.*, 2011; clinkerização, GARCÍA-DÍAZ, *et al.*, 2011; revisão de literatura, (GARTNER, 2011; SHI *et al.*, 2011; SCHNEIDER *et al.*, 2011; JUENGER *et al.*, 2011); clinkerização, UKRAINCZYK *et al.*, 2013; produção de cimentos por processo hidrotermal, MAZOUZI *et al.*, 2014; clinkerização, BOUZIDI *et al.*, 2014; ativação de cimentos de baixa energia, STANĚK E SULOVSKEÝ, 2015). A Tabela 2.12, página 41, apresenta uma série de resíduos aproveitados por vários pesquisadores em todo o mundo para a produção de cimentos de base sulfoaluminato de cálcio e belíticos.

Considerando que fontes alternativas de alumina são essenciais para a viabilização da produção do cimento CSAB, a substituição da bauxita por resíduos industriais foi investigada neste trabalho com vistas ao aumento da disponibilidade no mercado de ligantes com reduzido impacto ambiental. Foi utilizada a parcela menos nobre das cinzas geradas pela queima do carvão mineral em termoelétricas, a chamada cinza pesada, geralmente disposta na própria cava da mina ou em lagoas de decantação. A outra fração, chamada de cinza volante, já foi investigada em outros estudos para a produção de clínques CSAB (MAJLING *et al.*, 1993; COSTA *et al.*, 2012). Porém, essa parcela mais nobre é amplamente utilizada na indústria do cimento Portland como adição ao cimento. A cinza pesada foi combinada ao lodo de anodização do alumínio para a substituição controlada do minério.

Os primeiros aproveitamentos do carvão mineral para a geração de energia elétrica no Brasil datam de fins dos anos 1950 (ANEEL, 2002). As maiores jazidas situam-se nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (ANEEL, 2002), por isso, são os grandes geradores de cinzas derivadas da combustão de carvão fóssil (MAGDALENA, 2015). As reservas brasileiras ocupam o 10º lugar no *ranking* mundial, mas totalizam 7 bilhões de toneladas, correspondendo a menos de 1% das reservas totais; somente a Jazida de Candiota/RS possui 38% de todo o carvão nacional (ANEEL, 2002). A Figura 1.3 mostra os depósitos de carvão e usinas de energia movidas a carvão localizadas no Sul do Brasil.

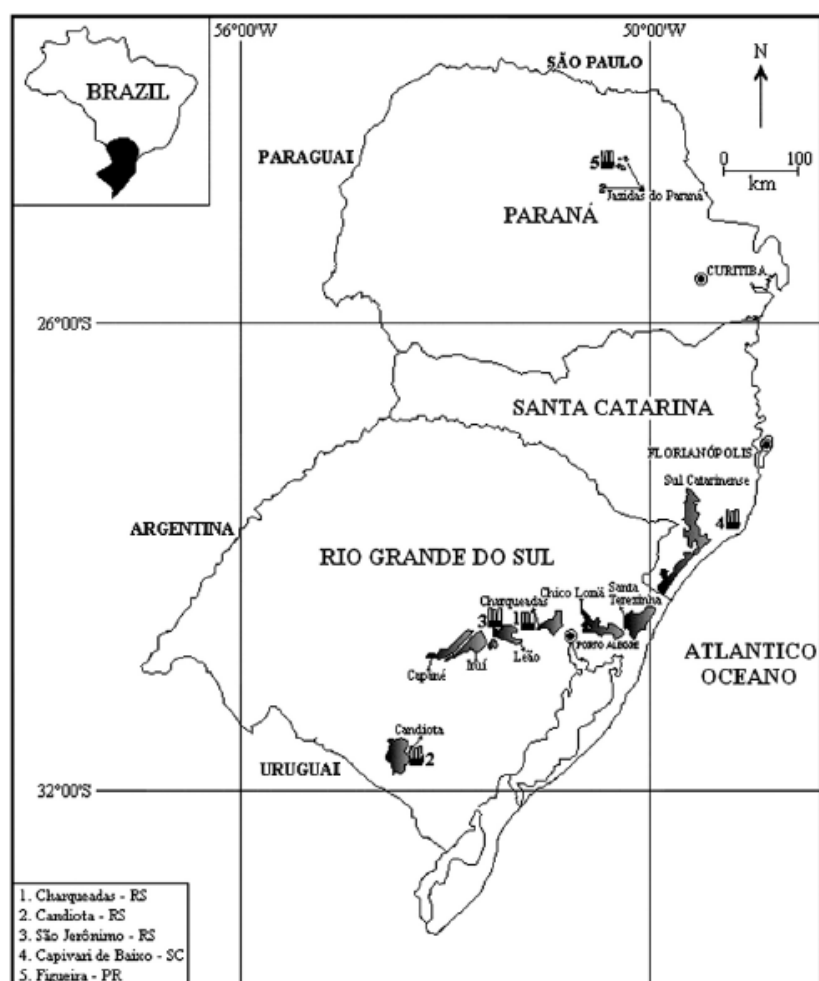


Figura 1.3: depósitos de carvão e usinas de energia movidas a carvão localizadas no Sul do Brasil (Fonte: DEPOI *et al.*, 2008)

O carvão brasileiro tem elevado conteúdo de cinzas (da ordem de 50%), sendo uma das principais causas pelo baixo índice do seu aproveitamento (ANEEL, 2002; PIRES E QUEROL, 2004). O carvão utilizado nas centrais elétricas é pulverizado e queimado dentro de uma caldeira, produzindo cinzas como subprodutos da combustão, sendo da

ordem de 15% a 35% as cinzas de fundo, denominada cinza pesada (CzP), e cinzas volantes (65-85%) (LEVANDOWSKI E KALKREUTH, 2009; MAGDALENA, 2015). No Brasil são produzidas 4.000 mil toneladas de cinzas por ano, 30% das cinzas pesadas são depositadas em aterros, ou de outras formas, sendo as cinzas volantes utilizadas como adição no cimento Portland (WARPECHOWSKI DA SILVA *et al.*, 1999; ANEEL, 2002; DEPOI *et al.*, 2008; LEVANDOWSKI E KALKREUTH, 2009; MAGDALENA, 2015). No Brasil, com base nos dados acima mencionados, tem-se que a produção anual de cinza pesada gira em torno de 1.400 mil toneladas.

O coprocessamento da cinza pesada como matéria-prima para a produção do cimento CSAB pode ser uma alternativa de utilização desse resíduo. Com relação ao aspecto ambiental, essa alternativa poderia evitar uma disposição de maior impacto ambiental (ROCHA *et al.*, 2011), porém são necessários estudos elucidatórios. Verifica-se a necessidade de conhecer o real potencial da cinza pesada (CzP) para a composição de farinhas precursoras de clínqueres CSAB. Torna-se interessante o aproveitamento do Al_2O_3 presente em sua constituição química (21%, MAGDALENA, 2015). No entanto, a elevada presença de SiO_2 na cinza pesada pode ser um limitante dessa alternativa (41%, MAGDALENA, 2015). Portanto, qual seria a real capacidade da CzP para a substituição da bauxita na produção de clínqueres CSAB?

O segundo resíduo industrial empregado neste trabalho para compor as misturas precursoras dos clínqueres CSAB é o lodo de anodização do alumínio (LAA), experimentado por Costa (2013), onde se demonstrou que o LAA possui potencial de substituição total da bauxita, como demonstrado por este autor. Portanto, qual o potencial do LAA na complementação do Al_2O_3 da cinza pesada para potencializar o seu aproveitamento em substituição à bauxita? Quais as propriedades e características químicas desses cimentos produzidos? O encontro das respostas dessas perguntas motivou o desenvolvimento do presente trabalho.

Oriundo da indústria do alumínio, o LAA é gerado no processo de tratamento superficial das peças através de oxidação forçada, sendo que para cada tonelada de alumínio processado outra tonelada de LAA é gerada; a maior parcela do LAA produzido é depositada em aterros sanitários; possui contaminação por sódio, potássio, enxofre e outros elementos menores (SARTOR, 2006). A produção brasileira de alumínio primário foi de 1.440 mil toneladas em 2011 (ABAL, 2012).

Segundo Dienemann et al. (2013), os cimentos de base sulfoaluminato de cálcio possuem elevada resistência inicial, ou seja, podem ser consumidos industrialmente para a fabricação de peças pré-moldadas. A produção brasileira de cimento CSAB possível a ser alcançada a partir da geração de lodo de anodização do alumínio seria aproxima a 1.466 mil toneladas, a qual corresponderia a 1,8 vezes a quantidade de cimento Portland importada em 2014, baseado em Costa (2013). Esse potencial de produção estimado pode ser comparado à demanda de cimento destinada a fabricação de algumas peças pré-moldadas no Brasil no ano de 2014, como aponta a Tabela 1.1. Desta forma, o aproveitamento de cinza pesada combinada ao LAA pode potencializar ainda mais a produção de cimento CSAB no Brasil.

Tabela 1.1: perfil da distribuição do cimento Portland consumido no Brasil (ton) em 2014* (Fonte: SNIC, 2014)

Canal de distribuição e de consumo	Consumo (mil toneladas)
1 - REVENDEDORES	36.554
2 – CONSUMIDORES INDUSTRIAIS	20.510
I – Concreteiras	13.613
II – Fibrocimento	1.490
III - Pré-moldados	1.543
IV – Artefatos	2.848
V - Argamassas	1.016
3 – CONSUMIDORES FINAIS	9.171
I – Construtoras e empreiteiras	9.168
II – Órgãos públicos/estatais	2
III – Prefeituras	-
4 – IMPORTAÇÃO	817
5 - AJUSTES	4.652
TOTAL	71.703

(*) Inclui estimativas do cimento despachado no país por misturadores e fábricas integradas não associadas

Para a comparação da produção potencial de cimento CSAB com o consumo do tipo Portland no Brasil, apresenta-se a Tabela 1.1. Verifica-se que o potencial de produção do CSAB corresponderia ao somatório do consumo de cimentos destinados a fabricação de peças de concreto pré-moldadas e artefatos (blocos de fechamento de alvenaria, vasos ornamentais, pisos antiderrapantes, guias de concretos ou meio fio, entre outros) – total de 4.391 mil toneladas. Os pré-moldados e os artefatos de concreto poderiam ser

moldados mais rapidamente na fábrica a partir da utilização do cimento CSAB ao aproveitar as suas características especiais de rápido endurecimento e desenvolvimento da resistência inicial.

Diante do exposto, foram estabelecidos objetivos, a partir de uma proposição de originalidade, visando a avaliação de matérias-primas alternativas para a substituição da bauxita e correção dos módulos químicos de farinhas precursoras de clínqueres de cimento CSAB. Ao visar o aumento potencial da produção desse cimento a partir do aproveitamento de cinzas de fundo do carvão mineral com elevado teor de sílica, buscase a avaliação de sua combinação com um resíduo rico em Al_2O_3 (LAA).

Além da importância do aproveitamento desses resíduos que atualmente são depositados em aterros sanitários, ou na própria cava das minas de carvão e da possibilidade de viabilização da substituição da bauxita por resíduos (potencialmente complementares em teor de alumina) para a produção do clínquer do cimento CSAB, outros aspectos devem ser destacados. Esta pesquisa é fundamental para o entendimento do efeito de tal substituição na composição do material e de suas implicações tanto no processo de sintetização das fases do clínquer quanto na qualidade do cimento produzido, assim como, para a sugestão de novos direcionamentos em termos de evolução do conhecimento nesta linha de pesquisa.

1.3 ORIGINALIDADE

A originalidade deste trabalho está em analisar a combinação dos resíduos cinza pesada e lodo de anodização do alumínio para a produção do cimento sulfoaluminato de cálcio belítico. Nesta proposta, esse lodo torna-se a fonte suplementar de alumina para a correção dos módulos químicos da mistura precursora do clínquer. Avalia-se o potencial máximo da cinza pesada para a substituição da bauxita a partir de sua compatibilidade com os materiais praticáveis pela indústria. Foi possível identificar e explicar o efeito da cinza pesada na formação de estruturas cristalinas distintas da fase ye'elimita. Conseguiu-se explicar a sintetização e estimar quantitativamente a formação conjunta da fase alita nesse tipo de clínquer. O consumo da fase alita durante o processo de hidratação foi confirmado.

1.4 QUESTÃO DE PESQUISA

Qual o potencial da cinza pesada para a substituição da bauxita com o suplemento de alumina proveniente do lodo de anodização do alumínio e o efeito de tais composições nas propriedades e características químicas do cimento sulfoaluminato de cálcio belítico?

1.5 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é avaliar as características físico-químico-mecânicas de cimentos sulfoaluminato de cálcio belítico produzidos a partir da substituição da bauxita pela combinação de cinza pesada com lodo de anodização do alumínio.

Os objetivos secundários desta pesquisa consistem em avaliar:

- a) a composição de farinhas precursoras de clínqueres sulfoaluminato de cálcio belítico com cinza pesada e lodo de anodização do alumínio para a definição do teor máximo de substituição da bauxita;
- b) as variações de perda de massa ao longo da temperatura de queima das farinhas precursoras dos clínqueres experimentais, principalmente, para a quantificação da emissão de CO₂;
- c) a formação de fases dos clínqueres experimentais para a verificação da influência do aproveitamento desses resíduos na síntese dos principais compostos e elementos traços;
- d) o calor de hidratação e calor total liberado dos cimentos experimentais para a verificação do comportamento do material a partir das alterações químicas decorrentes;
- e) a resistência à compressão desses cimentos para a verificação de ganhos ou perdas e interpretação dos mesmos em associação com essas alterações químicas;
- f) a formação dos produtos de hidratação desses cimentos ao longo do tempo para a identificação de alterações decorrentes da substituição da bauxita pelos resíduos industriais empregados.

1.6 LIMITAÇÕES

Impor limitações ao presente estudo foi necessário para controlar o tamanho da matriz experimental e aprofundar a investigação no recorte definido, considerado os inúmeros fatores que influenciam as características do cimento sulfoaluminato de cálcio belítico produzido com resíduos, tais como: variação da composição dos resíduos, temperatura de queima do clínquer, finura do cimento; relação água/cimento, idade de hidratação e outros. Os demais fatores foram fixados, limitando o número de variáveis. O presente trabalho foi delimitado da seguinte forma:

- foram utilizadas amostras únicas, doadas por indústrias específicas, dos resíduos cinza pesada e lodo de anodização do alumínio;
- foram produzidos quatro tipos de cimento sulfoaluminato de cálcio belítico;
- apenas uma temperatura máxima de clínquerização foi utilizada: 1250°C;
- no processo de produção dos cimentos, a peneira de abertura 45 µm foi utilizada para passagem dos clínqueres experimentais moídos manualmente;
- o ensaio de resistência à compressão foi realizado em escala reduzida;
- consideraram-se cinco idades de resistência à compressão: 1, 3, 7, 28 e 60 dias;
- os tempos de início e fim de pega dos cimentos experimentais foram determinados através do ensaio de calorimetria, visto que exige uma menor quantidade de material, adequando-se as limitações de produção de clínquer em pequena escala;
- os compostos hidratados foram avaliados por difração de raios X e análise quantitativa pelo método de refinamento Rietveld (1, 3, 7 e 28 dias) e análise termogravimétrica (28 dias).

1.7 ESTRUTURA

Este documento está estruturado em 5 capítulos, descritos a seguir:

O primeiro capítulo apresenta a justificativa da necessidade de caracterização do cimento sulfoaluminato de cálcio belítico produzido com os resíduos cinza pesada e lodo de anodização do alumínio, além de relacionar os objetivos da pesquisa a sua estrutura.

No segundo capítulo é feita uma revisão do estado da arte da literatura de tópicos específicos de interesse na análise dos resultados encontrados, referentes às fases sintéticas do clínquer e à hidratação do cimento sulfoaluminato de cálcio belítico.

No terceiro capítulo é apresentado o programa experimental, que compreende o planejamento de cada uma das 4 (quatro) fases de estudo, onde os métodos de ensaio são descritos e revisados.

No quarto capítulo são expostos os resultados do programa experimental para cada fase definida, juntamente com a análise e discussão dos mesmos, correlacionando resultados entre as fases e com outros descritos na literatura.

No quinto capítulo são apresentadas as conclusões deste trabalho e sugestões para futuras pesquisas nesta área.

2 O CIMENTO SULFOALUMINATO DE CÁLCIO BELÍTICO

2.1 HISTÓRICO

Na década de 1960, Alexandre Klein patenteou uma fase de cimento que é chamada ye'elimita, kleinita ou composto de Klein (HERRMANN, 2014; BESCHER, 2013). O cimento tipo K (KLEIN, 1966), amplamente conhecido como material expansivo nos Estados Unidos, foi desenvolvido por Klein e colaboradores (TAYLOR, 1990), contendo a ye'elimita como principal constituinte.

De acordo com Shi et al. (2011), o cimento sulfoaluminato de cálcio (CSA) foi desenvolvido pela Academia Chinesa de Materiais de Construção na década de 1970, com a intenção de fabricar tubos de concreto auto protendido pelo aproveitamento das propriedades expansivas deste material. Atualmente este cimento vem ganhando mercado por possuir uma menor emissão de GEE ligada a sua fabricação, contém as fases ye'elimita, belita, ferrita, dentre outras (GLASSER E ZHANG, 2001; DAMTOFT *et al.*, 2008; ADOLFSSON *et al.*, 2007; ARANDA *et al.*, 2011). Segundo Glasser e Zhang (2001), esses cimentos podem ser fabricados em fornos rotativos semelhantes ao do Portland. Em um clínquer CSA, a energia requerida seria 40% menor que a necessária para produção do clínquer Portland (UKRAINCZYK, 2013). Como desvantagem, a síntese da ye'elimita requer um conteúdo elevado de alumina.

Os cimentos Portland e CSA apresentam diferentes características conforme mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1: vantagens de desvantagens dos cimentos Portland e CSA (Fonte: DUVALLET, 2014)

Tipo de cimento	Cimento Portland comum	Cimento CSA
Vantagens	Fase C ₃ S Processos bem conhecidos	Alta resistência inicial Aproveitamento de subprodutos industriais
Desvantagens	Elevada emissão de CO ₂ Elevada temperatura de queima (1450°C)	Custo mais elevado Uso específico Precisa de especialistas para usá-lo, reage muito rapidamente Necessidade de mais estudos sobre durabilidade

Diversos cimentos compõem a classe dos cimentos de base sulfoaluminato, contendo a fase ye'elimita em sua composição, entre eles: o CSA (CUESTA *et al.*, 2014), CSAB (CHEN, 2009); CSAB-Ternesita (DIENEMANN *et al.*, 2013); Alita-ye'elimita (MA *et al.*, 2013b); ferroaluminato de cálcio belítico (IACOBESCU *et al.*, 2013), porém a elevada concentração dessa fase, quando requerida, demanda matérias-primas de elevada pureza (DIENEMANN *et al.*, 2013). Segundo o autor, por razões práticas - custo e disponibilidade – tal exigência dificulta a produção industrial. Deste modo, alternativas são buscadas para resolver este problema. No entanto, se precursores com teores de SiO₂ são introduzidos no sistema, conseqüentemente, tem-se uma maior formação de belita, ferrita e outras fases no clínquer (DIENEMANN *et al.*, 2013).

Desde a década de 1960 uma série de pesquisas tem sido conduzidas para investigar a estabilização termodinâmica das fases que compõem os cimentos de base sulfoaluminato de cálcio, bem como de sua hidratação, microestrutura e propriedades, além de muitas patentes depositadas desde então (DIENEMANN *et al.*, 2013; GARTNER, 2004). A Figura 2.1 ilustra o mapeamento em um diagrama do sistema ternário de composição de diversos cimentos de base sulfoaluminato de cálcio presentes na literatura. Na Figura 2.2, encontra-se ilustrado os materiais patenteados.

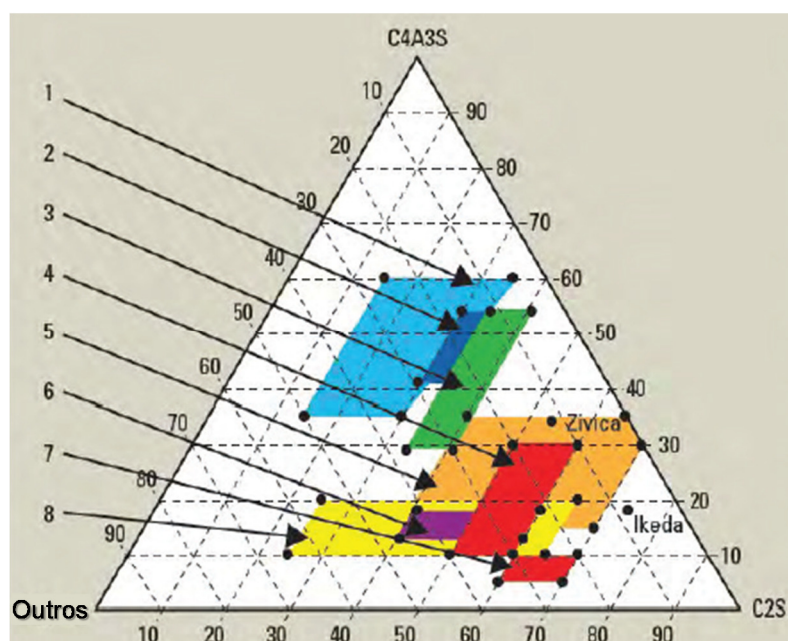


Figura 2.1: diagrama ternário mostrando as diferentes composições de cimentos de base sulfoaluminato de cálcio estudados na **LITERATURA** – **1.** Yanmou *et al.* (1986); **2.** Sudoh *et al.* (1980); **3.** Ikeda *et al.* (1994); **4.** Janotka e Krajčič (2000); **5.** Kravchenko *et al.* (2001); **6.** Sahu e Majling (1994); **7.** Mojumdar e Janotka (2002); **8.** Mehta (1980) (Adaptado de: DIENEMANN *et al.*, 2013)

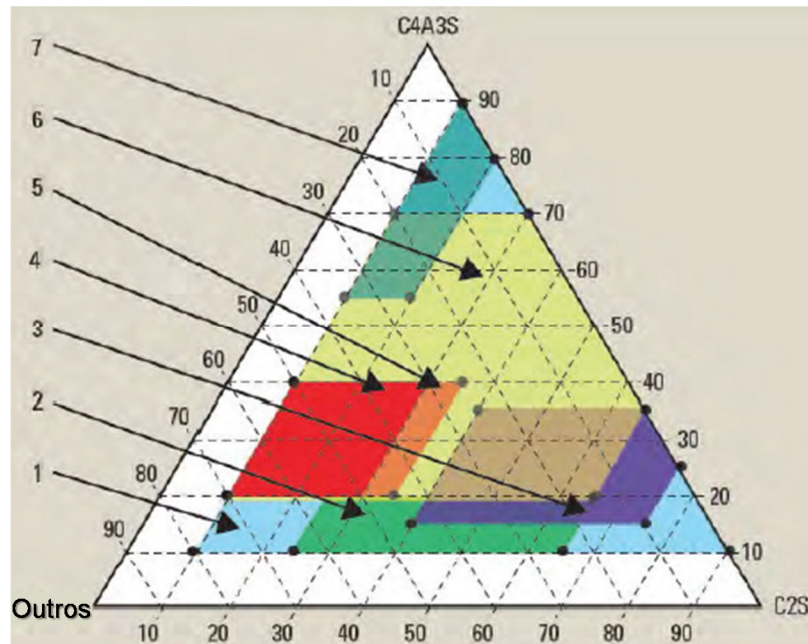


Figura 2.2: diagrama ternário mostrando as diferentes composições de cimentos de base sulfoaluminato de cálcio **PATENTEADOS** – 1. US3251701 (KLEIN, 1966); 2. US4036657 (MEHTA, 1977); 3. Lafarge EP1781579 (GARTNER E LI, 2007); 4. Cemex EP0812811 (LOPEZ *et al.*, 2003); 5. US3860433 (OST E BENEDICT, 1975); 6. JP 57-200252 (ISAO E JIYOUJI, 1982); 7. Italcementi EP1306356 A1 (CLASSEN E COLOMBET, 2003) (Adaptado de: DIENEMANN *et al.*, 2013)

Conforme mostra a Tabela 2.2, cimentos de base sulfoaluminato de cálcio comerciais apresentam uma ampla variação de composições químicas - desde a presença ou ausência de determinadas fases até o intervalo quantitativo. Nota-se, no entanto, que em todos os casos tem-se a presença da fase ye'elimita, a qual varia de 15 a 70%. Nos cimentos patenteados o teor dessa fase ($C_4A_3\bar{S}$) fica entre 10 e 90%, ver Figura 2.2; nos estudados na literatura, de 5 a 60%, ver Figura 2.1. A presença da fase belita também é prevista em todos os casos, pode alcançar até 75% do conteúdo em massa de determinados cimentos. Nos cimentos patenteados o teor dessa fase (C_2S) fica entre 10 e 90%, ver Figura 2.2; nos estudados na literatura, de 25 a 70%, ver Figura 2.1.

De acordo com a Tabela 2.2, a fase alita apresenta-se apenas em um caso, variando de 1 a 30%. Essa elevada presença de alita neste tipo de cimento pode indicar que o mesmo é produzido a partir de uma composição com o Portland (KLEIN, 1966). A fase ferrita aparece na maioria dos casos e pode alcançar até 40%. A formação elevada de ferrita pode indicar a utilização de precursores ricos em óxido de ferro, ver Tabela 3.3. As fases aluminato de cálcio e gehlenita - um sílico aluminato de cálcio - também aparecem uma única vez no mesmo caso, ambas variando de 10 a 25%. O teor de anidrita também pode variar de 0 a 25%.

Tabela 2.2: cimentos de base sulfoaluminato de cálcio disponíveis comercialmente (Adaptado de: BULLERJAHN *et al.*, 2014)

Fases	Lafarge		Italcementi Alipre® (%)	CSA			
	Aether® (%)	Rockfast® (%)		Cemex (%)	Denka® (%)	China Tipo II & III (%)	Barnstone (%)
Belita	40-75	0-10	10-25	10-30	0-10	10-25	22
Alita	---	---	---	>1-30	---	---	8
Ferrita	5-25	0-10	---	---	30-40	1-15	4
Ye'elimita	15-35	50-65	50-65	20-40	15-25	60-70	60
Aluminato de cálcio	---	10-25	---	---	---	---	5
Gehlenita	---	10-25	---	---	---	---	---
Anidrita	~ 6*	---	0-25	>1	---	---	---
Cal livre	---	---	---	<0,5-6	1-10	---	---
Portlandita	---	---	---	0-7	20-35	---	---
Secundárias	0,1-10	0-10	1-20	0-10	0-10	1-15	1

*%Anidrita na composição do cimento: 94% clínquer e 6% anidrita (MORIN *et al.*, 2011).

Ainda considerando a Tabela 2.2, a anidrita - sulfato de cálcio anidro - pode ser adicionada posteriormente ao clínquer, sendo moída conjuntamente para a produção do cimento, também pode ser substituída por gipsita no controle da hidratação inicial (ZHANG E GLASSER, 2002). A cal livre apresenta-se com teor limitado abaixo de 0,5% na maioria dos casos. Fases secundárias podem variar de 0 a 20%. Nesse percentual restante, pode-se incluir, inclusive o periclásio (óxido de magnésio) (GLASSER E ZHANG, 2001).

2.2 CARACTERÍSTICAS

Apesar do presente trabalho não focar na aplicação prática dos cimentos CSAB experimentais, devido à limitada produção dos mesmos em laboratório, faz-se necessária uma breve revisão das principais possibilidades e características desse tipo de cimento. Segundo Bescher (2013): a retração do cimento CSAB é quase nula, em torno de 0,01% comparado aos 0,05% do Portland; esses cimentos também ganham resistência já nas primeiras horas, enquanto no cimento Portland pode ser necessário até um dia; o CSAB possui boa resistência ao ataque por sulfato; e o ganho de resistência em idades mais avançadas é relativamente superior ao Portland.

Segundo Dienemann et al. (2013), os cimentos sulfoaluminato de cálcio, incluindo o CSAB, há décadas são bem conhecidos como cimentos especiais. A produção em todo o mundo alcança 2 milhões de toneladas, principalmente na China. Péra e Ambroise (2004) estudaram a aplicação do cimento CSA em argamassas autonivelantes para contrapisos, ver Figura 2.4. Segundo os autores, o tempo de trabalhabilidade foi de 30 minutos, com fim do tempo de pega em torno de 75 minutos, a relação água/cimento foi de 0,42. A Figura 2.3 também apresenta uma ilustração da aplicação de argamassa de cimento CSA para execução de pisos e como argamassa colante.

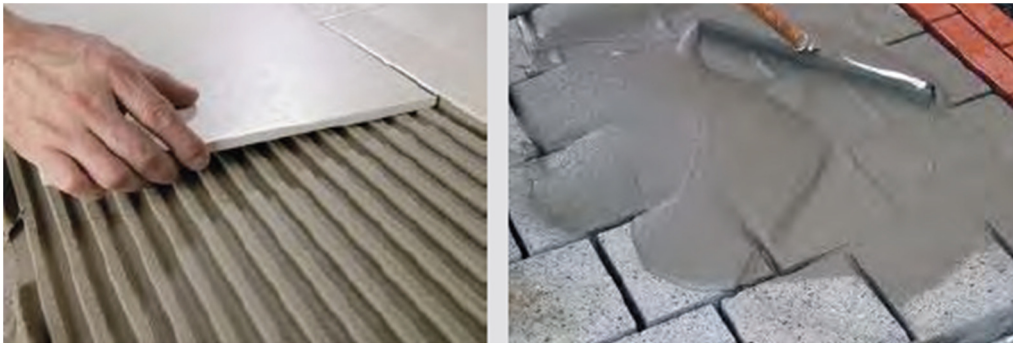


Figura 2.3: argamassa colante de cimento CSAB (Adaptado: DIENEMANN *et al.*, 2013)



Figura 2.4 argamassa autonivelante de cimento CSA (Fonte: PÉRA E AMBROISE, 2004)

Janotka et al. (2007) apresentam os resultados de resistência à compressão de um cimento CSAB em comparação ao Portland, ver Tabela 2.4. Na Tabela 2.3, apresenta-se a composição de fases desses cimentos. Nota-se a ausência das fases alita (C_3S) e aluminato tricálcico (C_3A) no CSAB, sendo caracterizado pelo elevado conteúdo de belita (C_2S) e ye'elimita ($C_4A_3\bar{S}$). Esta última é a responsável pela resistência nas primeiras horas e a belita promove o aumento da resistência após os 28 dias.

Tabela 2.3: composição de fases de um cimento CSAB comparado ao Portland (Adaptado de: JANOTKA *et al.*, 2007)

Tipo de cimento	Fases no clínquer (%)					
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₄ A ₃ S̄	C ₅ S̄
PC (Bogue*)	67,6	5,1	9,2	10,6	-	5,9
CSAB	-	50,3	-	19,5	20,2	9,7

*Quantificação de fases pelas equações de Bogue (1929).

Tabela 2.4: desenvolvimento da resistência à compressão de pastas preparadas a partir de cimentos Portland e CSAB (relação em massa água/cimento = 0,5) (Adaptado de: JANOTKA *et al.*, 2007)

Tempo	Tipo de cimento	
	Portland (MPa)	CSAB (MPa)
6 horas	-	6,3
24 horas	11,3	11,3
7 dias	41,6	19,3
28 dias	51,9	29,5
90 dias	61,3	48,8

2.3 FABRICAÇÃO

Durante o processo industrial de fabricação do cimento Portland ocorre a transformação das matérias-primas a partir de inúmeras reações entre as espécies químicas presentes na farinha precursora, homogeneizada, finamente moída (diâmetro de partícula < 75µm) (CENTURIONE, 1993). A Figura 2.5 apresenta o processo de fabricação do cimento Portland.

Na produção do clínquer Portland, a farinha precursora composta por calcário e argila, fontes de cálcio, silício, alumínio e ferro, sofre processos de desidratação e descarbonatação em pré-aquecedores (MARINGOLO, 2001), ver Figura 2.6. Esta farinha calcinada segue para o interior de um forno rotativo, ambiente oxidante, a temperatura máxima de formação de fases pode atingir 1450°C (MARINGOLO, 2001). O teor de sulfato de cálcio no cimento Portland fica em torno de 5%, os outros 95% são constituídos de pó de clínquer e de adições minerais e/ou pozolânicas (CENTURIONE, 1993). O pó de cimento possui granulometria variando de 1 a 50 µm (METHA E MONTEIRO, 2014).

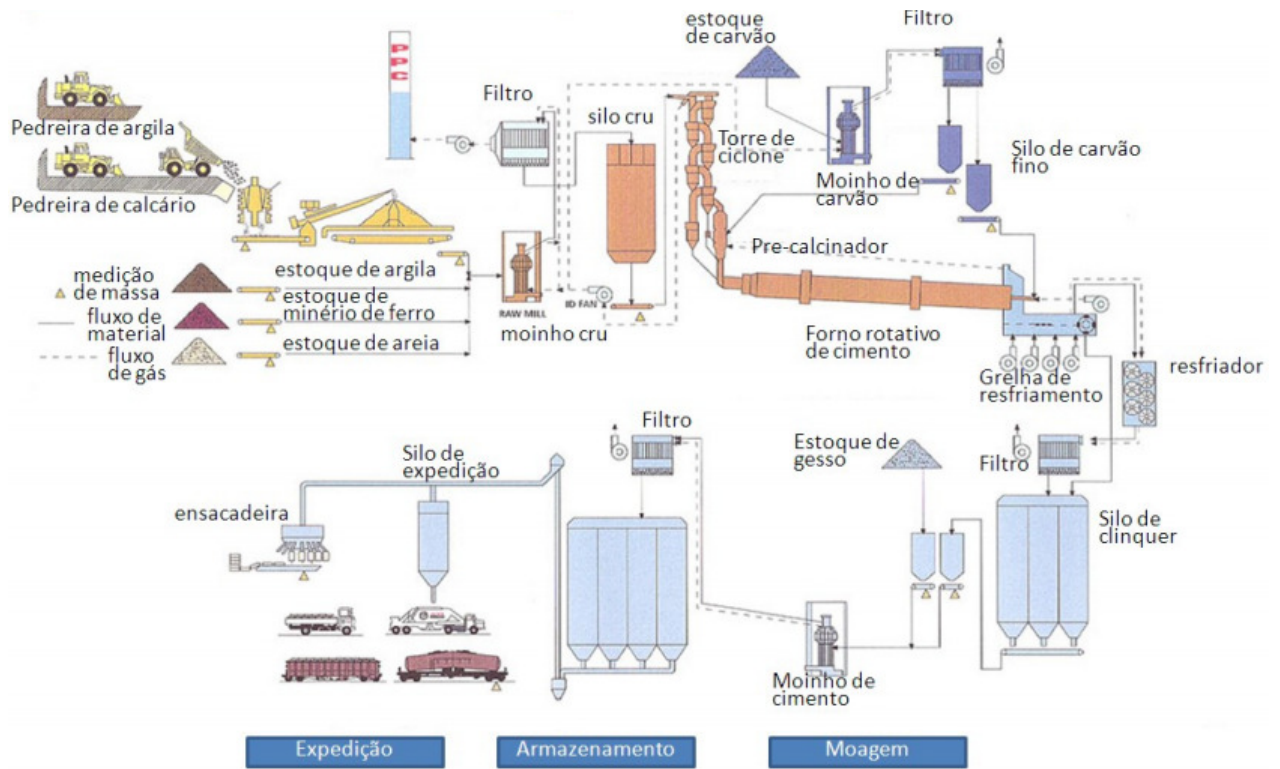


Figura 2.5: processo de fabricação do cimento Portland (Fonte: ABCP, 2010)

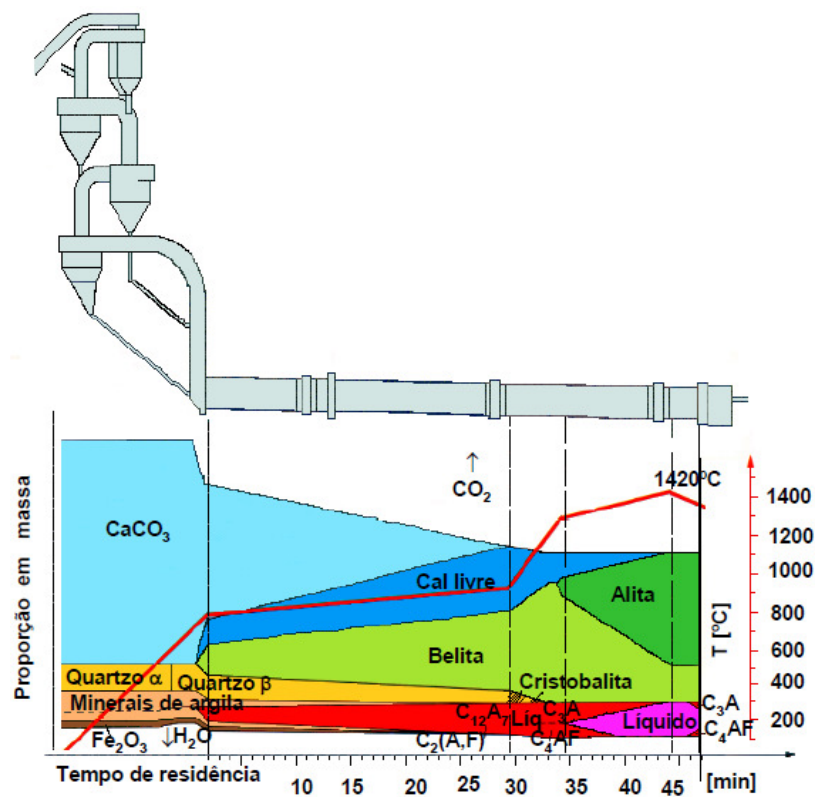


Figura 2.6: reações de fase em sistema forno com pré-aquecedor (Fonte: WOLTER, 1985 adaptado por MARINGOLO, 2001)

A Tabela 2.5 apresenta as etapas do processo de fabricação do cimento Aether®. Segundo Gunther (2012) o processo de produção do cimento CSAB, comercializado pela Lafarge como cimento Aether®, é semelhante a do Portland descrito pela ABCP (2010), sendo empregada uma temperatura inferior, em torno de 1300 °C. Chen (2009) comenta que a produção do cimento CSA também é semelhante a do Portland, porém a uma temperatura de 1350 °C. No entanto, Chen (2009) adotou a temperatura máxima de 1250 °C para a produção do clínquer CSAB em escala de laboratório. Pode-se verificar que a temperatura de produção de clínqueres de base sulfoaluminato de cálcio varia entre 1250 °C e 1350 °C, sendo observada uma temperatura mais elevada na produção industrial.

Tabela 2.5: processo de fabricação do cimento Aether® - Lafarge (Adaptado de: GUNTHER, 2012)

Processo	Comentário
Mistura crua	O clínquer Portland tradicional é geralmente produzido a partir de mistura precursora (farinha) composta por cerca de 80% de calcário e 20% de argila. A farinha utilizada para produzir o clínquer Aether® tem uma menor quantidade de calcário, o que significa menos descarbonatação durante a queima e, portanto, significativamente as emissões de CO ₂ são inferiores.
Queima	Além disso, o Aether® pode ser produzido a temperaturas de forno de cerca de 1300°C (em comparação a 1450°C necessário para o clínquer Portland), resultando em menor consumo de energia durante o processo de produção.
Moagem	Finalmente, os clínqueres Aether® são mais fáceis de moer do que os clínqueres Portland, o que significa que é necessário menos energia para moer os clínqueres Aether® com adições para produzir o cimento.

Outros cimentos de baixa energia têm sido desenvolvidos contendo a ternesita como um dos seus principais constituintes. Como exemplo, na composição de fases do clínquer BCT ou CSAB-Ternesita (sulfoaluminato de cálcio belítico ternesita), produzido pela indústria alemã Heilderberg Cements, o conteúdo pode variar de 5% a 95%, isto no clínquer patenteado, e de 5% a 20% no clínquer típico (DIENEMANN *et al.*, 2013). Essa fase pode ser formada a partir da seguinte reação: $2C_2S + C\bar{S} \rightarrow C_5S_2\bar{S}$ (SAHU E MAJLING, 1993). O clínquer CSAB-Ternesita pode ser produzido com matérias-primas e em temperaturas semelhantes às requeridas para sinterização do clínquer CSAB (DIENEMANN *et al.*, 2013).

2.4 FASES DO CLÍNQUER CSAB

O cimento Portland é essencialmente constituído por quatro fases: belita, alita, aluminato tricálcico e ferrita; também adiciona-se algum tipo de sulfato de cálcio durante a moagem do clínquer para controlar os tempos de início e fim de pega de concretos e argamassas (TAYLOR, 1990). A alita é uma das principais fases do clínquer Portland formada em uma temperatura superior à requerida pelo CSAB. Nesse cimento alternativo as fases belita e ye'elimita são as principais; as fases alita e aluminato tricálcico são ausentes; a quantidade de ferrita é variável, assim como a anidrita ($C\bar{S}$); a gipsita e/ou anidrita pode ser adicionada ao clínquer (ODLER, 2000). A Tabela 2.6 mostra uma comparação de fases presentes em clínqueres Portland e CSAB.

Tabela 2.6: composição química de cimentos Portland e CSAB e temperaturas de sintetização de fases

Fases	Silicato tricálcico	Silicato dicálcico	Aluminato tricálcico	Ferro aluminato tetracálcico	Sulfato trialuminato tetracálcico
Composição em óxidos	3 CaO.SiO ₂	2 CaO.SiO ₂	3 CaO.Al ₂ O ₃	4 CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	3CaO.3Al ₂ O ₃ .CaSO ₄
Abreviação	C ₃ S – alita	C ₂ S – belita	C ₃ A – aluminato tricálcico	C ₄ AF – ferrita	C ₄ A ₃ \bar{S} - ye'elimita
Cimentos Portland comuns (TAYLOR, 1990)	50-70%	15-30%;	5-10%;	5-15%	---
Cimento Portland branco (KIRCHHEIM, 2003)	50-72%	15-30%	4-14%	< 1%	---
Cimento CSAB (ODLER, 2000)	---	10 - 60%	---	0 - 40%	10 - 55%
%CaO (MEHTA, 1980)	73,7%	65,1%	62,2%	46,2%	36,7%
%Al ₂ O ₃ (cálculo estequiométrico)	---	----	37,8%	21,0%	50,2%
SO ₃ (cálculo estequiométrico)	---	---	---	----	11,3%
Emissão (baseado na formulação de COSTA, 2013) ¹⁴	579,1 kg CO ₂ /ton	511,5 kg CO ₂ /ton	488,7 kg CO ₂ /ton	363,0 kg CO ₂ /ton	216,2 kg CO ₂ /ton
Temperatura de sintetização (POPESCU <i>et al.</i> , 2003; ODLER, 2000)	1350 -1450°C	800 - 900°C	> 1200°C	> 1000°C	1000 - 1250°C

A Tabela 2.7 apresenta os seguintes limites, em termos de conteúdo em massa, para a composição de fases do cimento CSAB.

¹⁴ Formulação: $CO_2 \left(\frac{kg}{ton} \right) = 440. \left[\frac{\%CaO}{56} + \frac{\%SO_3}{80} \right]$.

Tabela 2.7: limites de conteúdo das principais fases do cimento CSAB

Porcentagem em massa (%)	
Fases	Limites (ODLER, 2000)
$C_4A_3\bar{S}$	10-55
C_2S	10-60
C_4AF	0-40
$C\bar{S}$	0-25

As seguintes fases são consideradas menores: aluminatos de cálcio (CA e $C_{12}A_7$), devido à insuficiência de sulfato na mistura precursora (ODLER, 2000), C_2AS (gehlemita), M (periclásio) e $C_5S_2\bar{S}$ (ternesita) (ANDA E GLASSER, 1995). Com base em Li *et al.*, (2001), pode-se explicar a formação da fase ternesita em decorrência da reação entre a belita e o SO_3 excedente da síntese da ye'elimita, da mesma forma o SO_3 extra forma a anidrita. Segundo Bullerjahn *et al.* (2014), a ternesita é uma fase intermediária geralmente presente em temperaturas entre 1100 e 1180 °C durante a cristalização da belita em clínquer CSAB, cuja formação é fortemente afetada pelo teor de SO_3 e da presença de mineralizadores (incluindo fosfatos ou fluoretos) e/ou a partir de resfriamento (1250 a 800 °C).

A ternesita é considerada uma fase intermediária e a sua presença no clínquer tem sido considerada indesejável por causa de indicações de baixa atividade hidráulica (SHERMAN *et al.*, 1995; UKRAINCZYK *et al.*, 2013; TOUZO *et al.*, 2013). Contudo, Bullerjahn *et al.* (2014) mostraram que a fase ternesita é reativa quando constitui o clínquer CSAB com maiores teores de ferrita. No entanto, as fases belita e ternesita podem ser as principais responsáveis pela resistência em idades avançadas (UKRAINCZYK *et al.*, 2013).

A Tabela 2.8 mostra, simplificada, os eventos de síntese dessas fases.

Tabela 2.8: processo de formação das fases do clínquer CSAB (Adaptado de: ODLER, 2000)

Faixa de temperatura	Eventos
100–120°C	Ocorre a desidratação da gipsita.
300-600°C	Ocorre a decomposição de argilominerais.
700-900°C	Ocorre a descarbonatação do carbonato de cálcio, principalmente presente no calcário.
800-900°C	A gehlenita ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, abreviação C_2AS) forma-se como uma fase intermediária, decompondo-se em temperaturas inferiores a 1200°C.
Cerca de 900°C	A Ternesita pode ser formada como fase intermediária. Ocorre a formação da belita (C_2S).
1000-1100°C	A fase CA (C_{12}A_7) é formada.
Acima de 1000°C	Ocorre a formação da ferrita na forma de C_2F . Com o aumento da temperatura esta fase reage com a alumina para formar C_6AF_2 .
1000-1250°C	Ocorre a formação da ye'elimita.
Acima de 1200°C	Ocorre a decomposição da ye'elimita: reações com a cal livre, caso presente, para formar aluminato tricálcico e anidrita.
1200-1280°C	A ternesita formada se decompõe em silicato de cálcio e sulfato de cálcio.

2.4.1 Belita

Apesar de ser uma das principais fases do cimento CSAB em termos de conteúdo (ODLER, 2000), a belita não contribui para a resistência inicial de materiais cimentícios que empregam este cimento, devido à sua menor atividade hidráulica (GUERRERO *et al.*, 2004). A atividade hidráulica da belita está diretamente relacionada ao seu tipo polimórfico, na qual o cristal foi estabilizado, sendo que algumas não são desejáveis no clínquer (TAYLOR, 1990). A belita existe em várias formas polimórficas (α , α'_L , α'_H , β , γ) que são estáveis em diferentes faixas de temperatura (KACIMI *et al.*, 2010). Ao contrário da alita, a alteração do arranjo de partículas modifica a fase cristalina do C_2S de uma fase para outra, levando, assim, a diferentes propriedades hidráulicas desta fase (KACIMI *et al.*, 2010).

García-Díaz *et al.* (2009) identificaram a forma α'_H do C_2S em clínqueres belíticos produzidos sem a adição de gipsita como matéria-prima. A adição de CaSO_4 estabiliza a forma polimórfica $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (KIM E HONG, 2004). A Figura 2.7 mostra as cinco transformações polimórficas da fase belita estequiométrica com a evolução da temperatura.

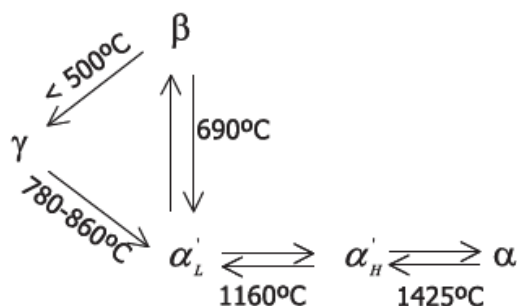


Figura 2.7: transformações polimórficas da fase belita estequiométrica com a evolução da temperatura (Fonte: CUESTA *et al.*, 2012)

As formas mais reativas da belita podem ser estabilizadas por meio de resfriamento rápido (KACIMI *et al.*, 2010; CENTURIONE, 1993), pelo menos $500^\circ\text{C}/\text{min}$ no intervalo de temperatura $1300-700^\circ\text{C}$, ou por inclusão de um mineralizador adequado (KACIMI *et al.*, 2010). As fases da belita também são estabilizadas pela presença de contaminantes (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , NaO , K_2O , SO_3 , P_2O_5 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , BaO , entre outros) em sua estrutura cristalina (POPESCU E SHARP, 2003; CENTURIONE, 1993). Na forma $\beta\text{-C}_2\text{S}$, os poliedros de coordenação para os íons de Ca^{2+} são irregulares (as distâncias variam de 2,30 a 3,56 Å) (KACIMI *et al.*, 2010).

A reatividade das fases polimórficas da belita está relacionada com a coordenação dos íons de cálcio e à grande força de ligação entre o cálcio e o oxigênio (Ca-O), devido à baixa coordenação de Ca^{2+} , a fase $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ possui maior reatividade do que a $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (TAYLOR, 1990). O polimorfo da fase belita de baixa temperatura $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ é formado por resfriamento lento a partir da transformação polimórfica, $\beta\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \gamma\text{-C}_2\text{S}$, mas é hidraulicamente inativo e, portanto, a sua presença é indesejável em clínqueres (MARTÍN-SEDEÑO *et al.*, 2010).

A formação de $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ é favorecida por: 1) patamares de queima prolongados em temperaturas elevadas; 2) resfriamento lento; e 3) a ausência de íons contaminantes, tais como de sódio ou de potássio (TAYLOR, 1990) que podem estabilizar a forma β . A Tabela 2.9 associa as fases polimórficas do C_2S com o respectivo sistema cristalino.

Tabela 2.9: fases polimórficas do C₂S (GUINIER E REGOURD, 1968)

Fases	Sistema cristalino
α -C ₂ S	Trigonal (ou romboédrico)
α' _H -C ₂ S	Ortorrômbico
α' _L -C ₂ S	Ortorrômbico
β -C ₂ S	Monoclínico
γ -C ₂ S	Ortorrômbico

O C₂S possui boa cristalinidade e tem morfologia esférica, ver Figura 2.8.

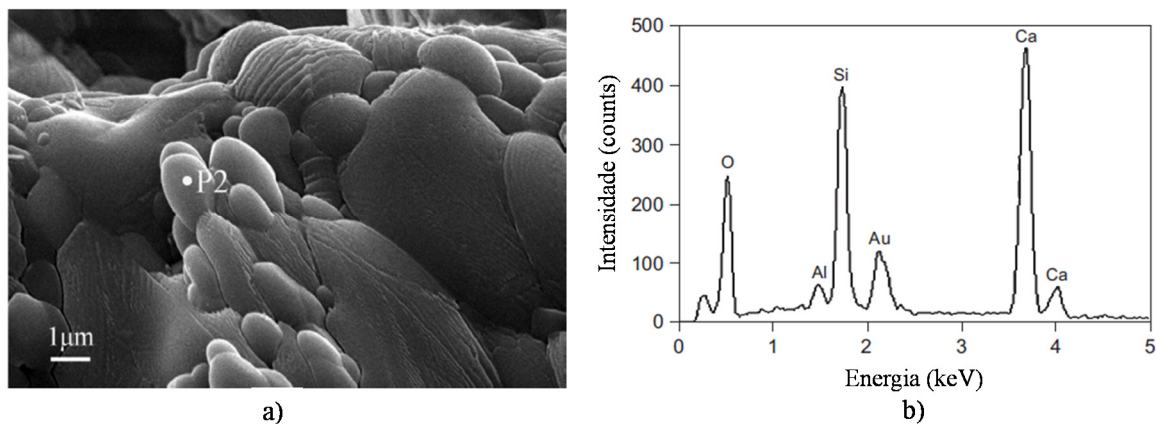


Figura 2.8: imagem de microscopia eletrônica de varredura - MEV e espectroscopia de energia dispersiva - EDS de um clínquer CSAB: a) imagens de MEV do clínquer CSAB; b) espectro de EDS de um cristal de belita - ponto identificado (Adaptado: SONG *et al.*, 2014).

2.4.2 Ye'elimita

Na literatura disponível, a temperatura mínima de sintetização da ye'elimita diverge, porém existe determinada coerência quanto à temperatura média que corresponde a sua maior taxa de formação, sendo esta próxima a 1200°C (SHERMAN *et al.*, 1995). Entre as fases constituintes do clínquer CSAB, a fase ye'elimita é a que apresenta a maior temperatura de síntese, sendo esta compreendida entre 1100-1325°C (EL-DIDAMONY *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 1999). Isto é devido ao aumento da reação em estado sólido entre estes óxidos (CaO, Al₂O₃, SO₃) (ALI *et al.*, 1994).

Os íons Fe³⁺ podem substituir parcialmente os de Al³⁺ na estrutura da ye'elimita (EL-DIDAMONY *et al.*, 2013). Essa fase pode apresentar estrutura cristalina cúbica, tetragonal e ortorrômbica, ou seja, morfologia poligonal, ver Figura 2.10. A Figura 2.9

mostra a boa cristalinidade da fase ye'elimita em um clínquer CSAB (SONG *et al.*, 2014).

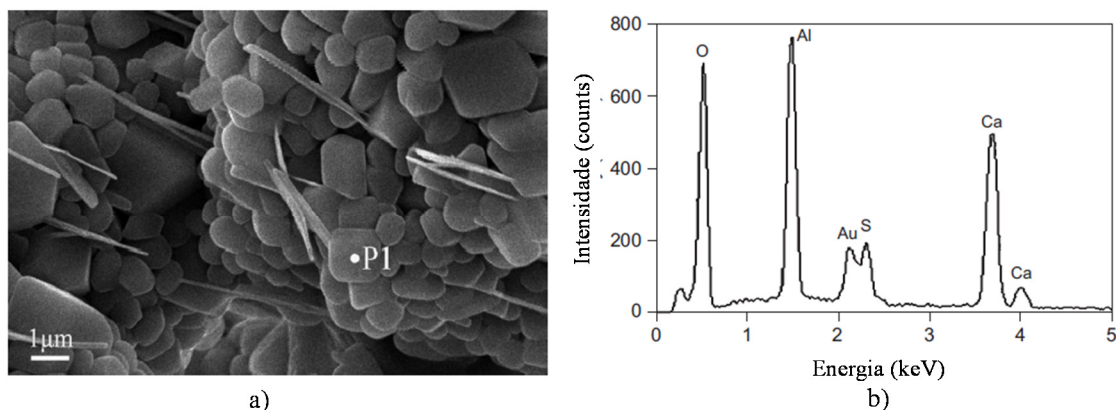


Figura 2.9: imagem de MEV e EDS de um clínquer CSAB: a) imagens de MEV do clínquer CSAB; b) espectro de EDS de um cristal de ye'elimita - ponto identificado (Adaptado de: SONG *et al.*, 2014).

Existem alguns estudos sobre a influência do processo de clínquerização na formação de fases que demonstraram que os elementos menores, tais como o ferro, forma uma solução sólida com a ye'elimita e estabiliza a forma cúbica (ÁLVAREZ-PINAZO *et al.*, 2014; BULLERJAHN *et al.*, 2014; CUESTA *et al.*, 2014). A síntese estequiométrica da ye'elimita tende a formar a estrutura cristalina ortorrômbica (CALOS *et al.*, 1995; IDRISI *et al.*, 2010; CUESTA *et al.*, 2014).

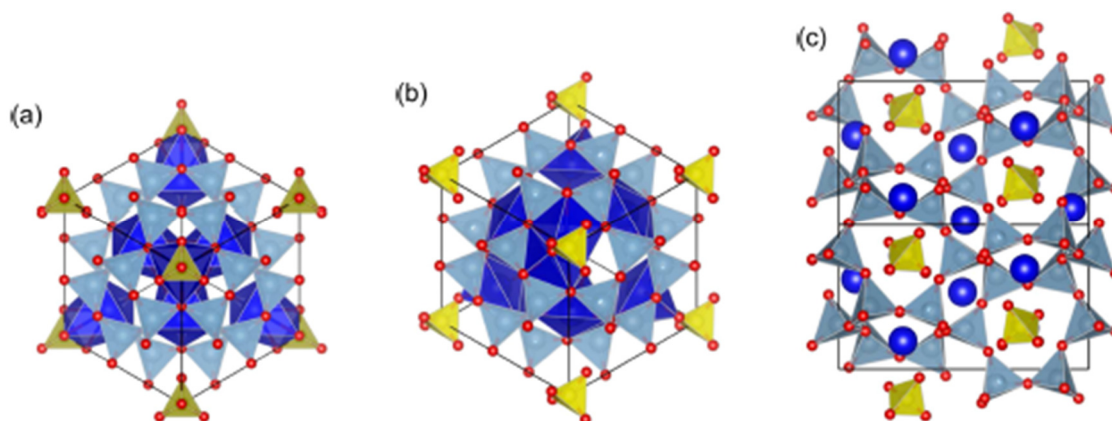


Figura 2.10: representação de estruturas cristalinas da fase ye'elimita: (a) cúbico, (b) tetragonal, e (c) ortorrômbica; cálcio (azul escuro), alumínio (azul claro), enxofre (amarelo); oxigênio (vermelho) (Fonte: CUESTA *et al.*, 2013)

2.4.3 Ferrita

A nucleação e cristalização da ferrita ocorrem em temperaturas superiores a 950°C (RAMACHANDRAN, 2002). A fase ferrita contribui tanto para a resistência inicial, quanto para a final; tem uma atividade hidráulica maior quando sintetizada a uma temperatura baixa, possuindo assim uma reatividade maior em cimentos de baixa energia em relação ao Portland; e pode ser formada como resultado da reação entre o Fe^{+3} residual e o C_3A , em solução sólida, durante a formação da fase ye'elimita (ODLER, 2000; LAWRENCE, 1998; UKRAINCZYK *et al.*, 2013; MA *et al.*, 2013b).

No processo de hidratação, a ferrita reage de forma semelhante ao aluminato tricálcico, com ou sem sulfato de cálcio, porém mais lentamente (DUVALLET, 2014). Na presença de água, a ferrita reage como mostram as Equações 2.1 e 2.2 (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002). A reação de hidratação da fase ferrita na presença de sulfato com formação de etringita é apresentada no item 2.6.2, página 34.



2.4.4 Anidrita

O sulfato de cálcio geralmente é adicionado durante a moagem do clínquer para a produção do cimento. A adição de anidrita e/ou gipsita aos cimentos de base CSA tem a função de controlar o endurecimento inicial (ZHANG E GLASSER, 2002), assim como nos casos do Portland e CSAB. Esses dois sulfatos de cálcio possuem reatividades diferentes, sendo que a gipsita mais solúvel que a anidrita, o tipo e o conteúdo de sulfato implica no tempo de formação e quantidade de etringita (WINNEFELD E BARLAG, 2009; XU *et al.*, 2012). Contudo, Chen (2009) sintetizou a anidrita no próprio clínquer CSAB. Pela concepção do experimento de Chen (2009), a anidrita deixou de ser uma adição e tornou-se uma das fases sintéticas, sendo o teor calculado de formação fixado em 10% do conteúdo em massa do clínquer.

2.4.5 Cal livre e periclásio

A cal livre (CaO) e o periclásio (MgO) podem estar presentes em algumas quantidades nos clínqueres CSAB (CHEN E JUENGER, 2010; GLASSER E ZHANG, 2001). No cimento Portland, a presença desses materiais é indesejável, pois podem gerar fissuras em estruturas de concreto ou argamassas de revestimento, sendo estas decorrentes de processos expansivos de hidratação (CENTURIONE, 1993), o mesmo pode ser considerado para o cimento CSAB. Durante a sintetização de clínquer CSAB, Chen e Juenger (2010) destacam que o baixo teor de cal livre (0% - 0,2%) indica a completa reação entre os constituintes da farinha precursora para a formação das fases. A cal livre reage rapidamente com a água para formar portlandita [Ca(OH)_2 ou apenas CH] (ODLER, 2000), enquanto o periclásio tem baixa atividade hidráulica (CENTURIONE, 1993).

Segundo Glasser e Zhang (2001), o periclásio no clínquer é oriundo das matérias-primas precursoras e o seu teor pode ser controlado pela seleção dos materiais. Controlar a pureza das matérias-primas precursoras pode ser factível em condições laboratoriais ou quando são necessariamente fundamentais para a especificidade do produto. Este é o caso do cimento Portland branco cujo conteúdo de ferro é reduzido ou isento a partir da seleção dos precursores do clínquer e das adições, garantindo a sua brancura. No entanto, em condições práticas da indústria cimenteira, o conteúdo característico de MgO no cimento produzido pode ser definido pela composição química da rocha calcária do entorno, evidentemente, a composição do produto ainda deve atender as exigências das normas técnicas vigentes.

Na Tabela 2.10, pode-se observar alguns limites de óxido de magnésio em cimentos Portland e CSAB. Nota-se uma ampla variação do conteúdo de MgO em ambos. Entende-se que a composição química das matérias-primas disponíveis em cada região ou das amostras experimentais precursoras utilizadas na produção de clínquer conduzem a teores variados de MgO no cimento. Para o cimento Portland existe especificação em norma que limita em 6,5% o teor de MgO (NBR 5732, 1991).

Tabela 2.10: teor de óxido de magnésio em cimentos Portland e CSAB

Autor	MgO (%)	Amplitude (%)	Tipo de cimento
Costa (2013)	$\leq 5,55$	0,78 – 5,55	CSAB
Janotka et al. (2003)	1,38 – 1,78		
Glasser e Zhang (2001)	2,86		
Jewell et al. (2009)	0,78 - 3,18		
	2,10		
Emanuelson et al. (2003)	4,06	0,50 – 5,00	Portland
Taylor (1990)	$\leq 5,00/ \approx 4,00 - 5,00$		
Ramachandran et al. (2002)			
Lawrence (1998)	0,50 – 4,00		

2.5 FORMAÇÃO DA FASE ALITA

O silicato tricálcico (alita - Ca_3SiO_5 ou C_3S) é o componente mais importante do cimento Portland, mesmo que para a sua sintetização seja necessária elevada temperatura de queima, com conseqüente maior consumo de energia (KURDOWSKI, 1997). A alita tem uma estrutura nesosilicática com tetraedros (SiO_2) isolados que são ligados por poliedros Ca-O (LUDWIG E ZHANG, 2015). Essa fase quando pura contém 73,7% de CaO e 26,3% de SiO_2 (MISHRA *et al.*, 2015).

A alita exibe um polimorfismo complexo, dependendo da temperatura e de impurezas (TAYLOR, 1990). Quando aquecido, o C_3S puro pode apresentar os polimorfismos triclinico (T1, T2 ou T3), monoclinico (M1, M2 e M3), ou trigonal (R); enquanto em temperatura ambiente, o C_3S puro só existe na forma T1 (triclinica); e em temperatura mais elevadas as formas (T2, T3, M1, M2, M3 e R) não são estáveis (TAYLOR, 1990). Uma forma de estabilizar determinadas fases polimórficas da alita em elevadas temperaturas seria através de dopagem com íons estranhos (LUDWIG E ZHANG, 2015), ou seja, inclusão de impurezas (elementos menores) em sua estrutura cristalina.

O C_3S puro contém 73,7% CaO e 26,3% SiO_2 (TAYLOR, 1990; MARINGOLO, 2001). Em clínqueres Portland a alita geralmente contém de 3 a 4% de óxidos substituintes, sendo as substituições mais significativas as de Ca^{2+} por Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Fe^{3+} , e Si^{4+} por Al^{3+} , P^{5+} e S^{6+} ; embora os íons mais importantes sejam Mg^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} (GHOSH, 1983;

TAYLOR, 1990; MARINGOLO, 2001). Embora normalmente ausente em cimentos de base sulfoaluminato de cálcio, a formação de alita vem sendo estudada desde a última década por diversos pesquisadores (DUVALLET, 2014; MA *et al.*, 2013b; LIU *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2005; LIU *et al.*, 2002) por ela ser benéfica no ganho de resistência inicial de materiais cimentícios.

Estudos com óxido de magnésio mostram que este óxido pode promover a formação de alita e ye'elimita, sendo benéfica a formação conjunta dessas fases no clínquer (LIU *et al.*, 2002), assim como o dióxido de titânio (TiO_2) (LIU *et al.*, 2009). Tratamentos térmicos diferenciados de clinquerização também podem ser adotados para uma maior formação de alita.

Ma et al. (2013) descreveram uma nova maneira de sintetizar um cimento denominado alita-ye'elimita, um tipo de cimento CSA alítico. A farinha precursora rica em sulfato pode ser queimada a 1450°C , a fim de formar a fase alita como principal componente do clínquer (55 a 60 %, percentual em massa). Em seguida, o conteúdo de ye'elimita (3 a 4%) pode ser aumentado por um tratamento térmico secundário na temperatura de 1250°C . A presença de óxidos fundentes na farinha precursora influencia a formação mineralógica, bem como as temperaturas máximas requeridas para a sua formação.

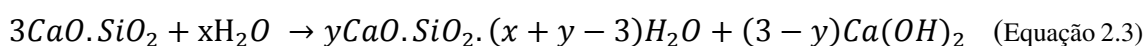
Ao avaliar o efeito de TiO_2 sobre a formação mineralógica e as propriedades do cimento CSA alítico, Liu et al. (2009) mostraram que uma quantidade adequada de TiO_2 acelera a absorção da cal livre e promove a formação de alita e ye'elimita. Normalmente este óxido é utilizado como mineralizador/fundente na produção de clínqueres.

O MgO também possui influência na formação de alita e ye'elimita em clínqueres de cimento CSA alítico. Uma quantidade adequada de MgO (0,5-3,0%) pode melhorar a queimabilidade do clínquer do cimento CSA alítico, permitindo a redução da temperatura de clinquerização (LIU *et al.*, 2002).

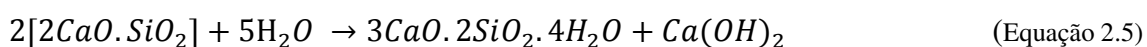
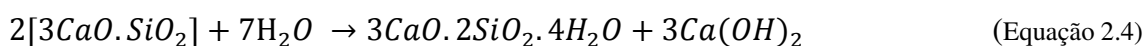
2.6 PRODUTOS DE HIDRATAÇÃO

2.6.1 Silicato de cálcio hidratado e Portlandita

Nos cimentos ricos em alita e/ou belita, a hidratação destas fases resulta na formação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e portlandita (CH) (TAYLOR, 1990). C-S-H é uma abreviação genérica para o silicato de cálcio hidrato amorfo ou fracamente cristalino (TAYLOR, 1990) e possui estequiometria variável (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002). A belita reage mais lentamente do que a fase alita e a quantidade de portlandita formada na reação de hidratação também é menor (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002; ODLER, 2000). A seguir as equações de hidratação da alita e da belita, respectivamente, (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002):



ou normalmente,



2.6.2 Etringita

Os produtos de hidratação da fase ye'elimita ocorrem em conjunto com a formação hidróxido de alumínio amorfo (WINNEFELD E LOTHENBACH, 2010). A hidratação dessa fase forma os compostos AFt (etringita - trissulfoaluminato de cálcio hidratado) e AFm (monossulfoaluminato de cálcio hidratado), além da liberação de hidróxido de alumínio (AH₃) (EL-DIDAMONY *et al.*, 2013). Espera-se que o mecanismo de formação etringita tenha influência significativa no processo de hidratação e desenvolvimento da microestrutura (SAHU *et al.*, 1991). A morfologia da etringita é semelhante à agulhas, possui hábito alongado, conforme pode ser observado na Figura 2.11.

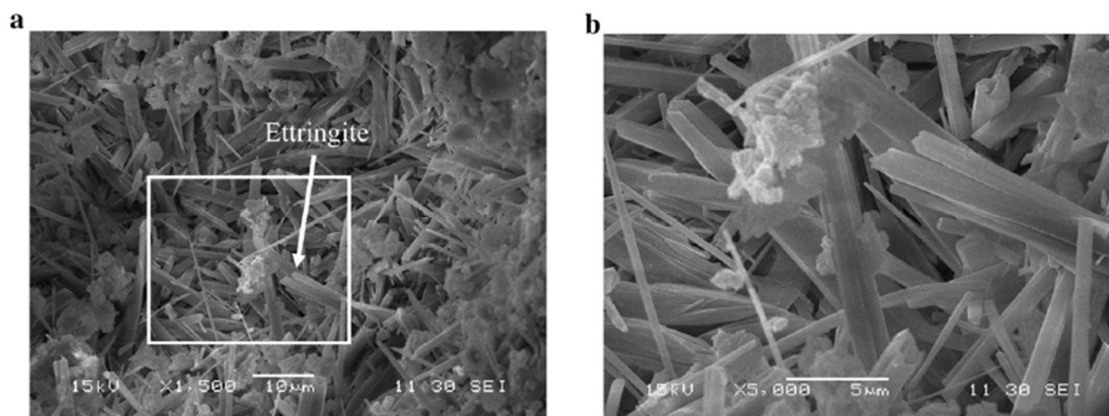
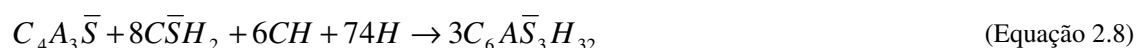


Figura 2.11: “agulhas” de etringita (*ettringite*) (Fonte: IOANNOU *et al.*, 2014)

A hidratação de cimentos de base sulfoaluminato de cálcio depende principalmente da quantidade e reatividade do sulfato de cálcio adicionado; caso ocorra deficiência em sua disponibilidade no sistema, pode existir uma tendência para formação de monossulfoaluminato, ao passo que o excesso de sulfato de cálcio pode gerar expansão da matriz cimentícia (IOANNOU *et al.*, 2014; SAHU *et al.*, 1991), sendo influenciada também pelas fases secundárias presentes.

A solubilidade do sulfato de cálcio possui um importante papel na hidratação do cimento CSAB a partir de mudanças no mecanismo de formação de etringita, quanto maior a solubilidade mais intensamente ocorre a sua formação no período inicial de hidratação (SAHU *et al.*, 1991). A anidrita (CaSO_4 ou $\text{C}\bar{\text{S}}$) transforma-se em gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$) quando reage com água (CHEN, 2009; ODLER, 2000). A gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$) possui uma solubilidade superior à anidrita (SAHU *et al.*, 1991).

Esses cimentos reagem mais rapidamente em relação ao Portland, e a maior parte do calor liberado pela hidratação ocorre entre 2 e 12 h. Segundo Chen (2009) as reações de hidratação para formação de etringita ocorrem do seguinte modo:



HARGIS *et al.*, (2013) mostraram que a hidratação de partículas de ye'elimita na presença de CH pode acelerar o consumo de gipsita e geralmente diminui o período de indução. A Figura 2.12 mostra uma imagem de uma estrutura de etringita formada a partir da reação de partículas de $C_4A_3\bar{S}$ sintético em solução aquosa saturada com hidróxido de cálcio e gipsita.

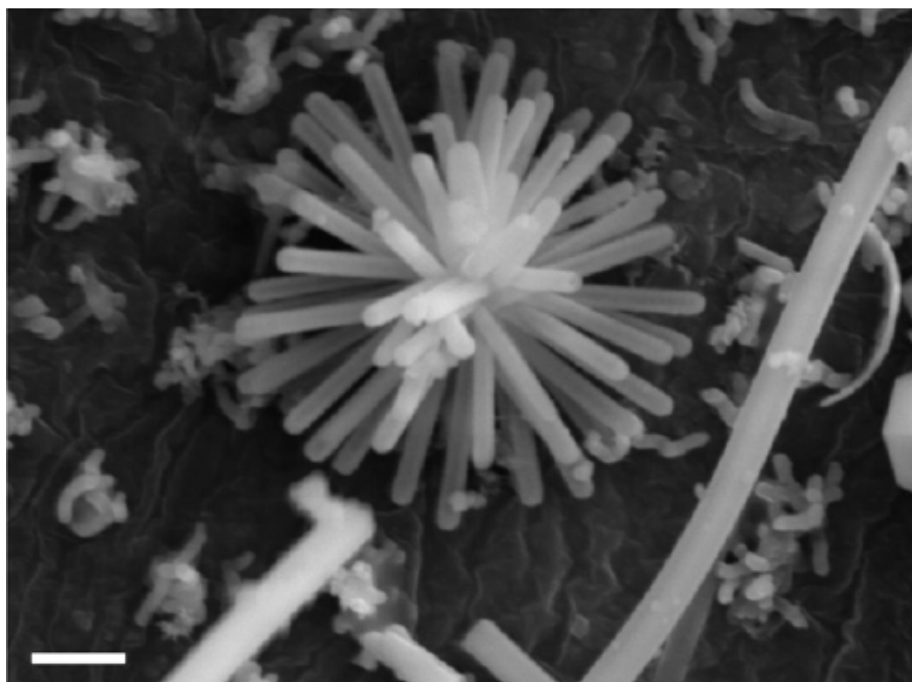
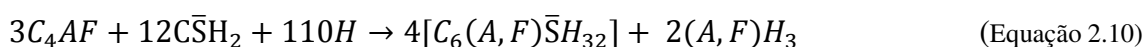


Figura 2.12: imagem de uma estrutura de agulhas de etringita obtida a partir da hidratação de partículas de ye'elimita sintética em solução saturada de hidróxido de cálcio e gipsita – 2 horas de hidratação – a barra de escala é de 2 μm (Fonte: HARGIS *et al.*, 2013)

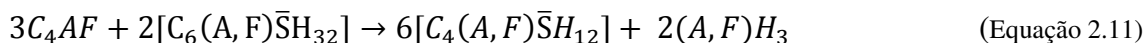
A formação de etringita, pela reação da ferrita com sulfato de cálcio dihidratado (gipsita) ocorre do seguinte modo (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002):



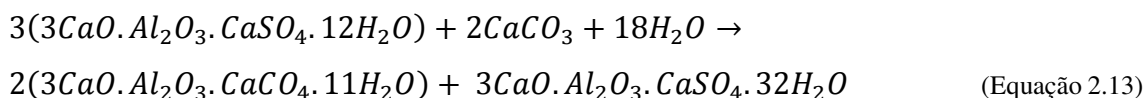
Segundo Cuesta *et al.* (2014), o efeito da estrutura cristalina da ye'elimita no mecanismo de hidratação tem sido abordado em alguns estudos. Ressaltam que estes sistemas são complexos e existem muitos fatores influentes, tais como: tipo e quantidade de sulfato, fases polimórficas da belita, e proporção água/sólidos, que afetam os mecanismos de hidratação. No entanto, os autores ao avaliarem a reatividade desta fase, observaram que a ye'elimita ortorrômbica reage mais lentamente que a ye'elimita cúbica. Tem-se ainda que o estrutura cristalina cúbica produz maiores quantidades de etringita que a forma ortorrômbica em condições de hidratação semelhantes.

2.6.3 Monossulfoaluminato e monocarboaluminato

A deficiência da quantidade de sulfato disponível para as reações de hidratação da ferrita e da ye'elimita pode levar à formação de monossulfoaluminato (SAHU *et al.*, 1991; RAMACHANDRAN *et al.*, 2002; CHEN, 2009), como segue:



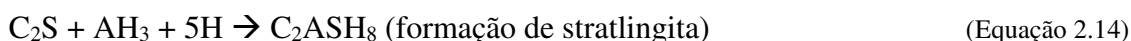
A partir da reação do monossulfoaluminato (AFm) com a calcita (CaCO₃) na presença de água, pode-se formar monocarboaluminato (AFm-CO₃) e etringita (AFt) (HARGIS *et al.*, 2014), conforme a Equação 2.13. A reação do composto AFm com agentes externos (sulfatos e carbonatos) disponíveis formam etringita tardia (IOANNOU *et al.*, 2014; TAYLOR, 1990).



(formação de monocarboaluminato)

2.6.4 Stratlingita

A stratlingita (C₂ASH₈) é um importante produto da hidratação desses cimentos em idades mais tardias (PELLETIER *et al.*, 2010). Vale ressaltar que a stratlingita é um composto da família AFm, a qual também fazem parte: monossulfato, monocarboaluminato, hemicarboaluminato (MATSCHEI *et al.*, 2007). Esta fase é também conhecido como "gehlenita hidratada" (MA *et al.*, 2013a). De acordo com Li *et al.* (2007) e Ramachandran *et al.* (2002), a stratlingita surge da reação da belita como fonte de silício e C₄A₃ \bar{S} e/ou AH₃ como fonte de alumínio, ver Equação (2.14).



Quanto a sua morfologia, o produto C_2ASH_8 é uma placa hexagonal espessa (SONG *et al.*, 2014), ver Figura 2.13.

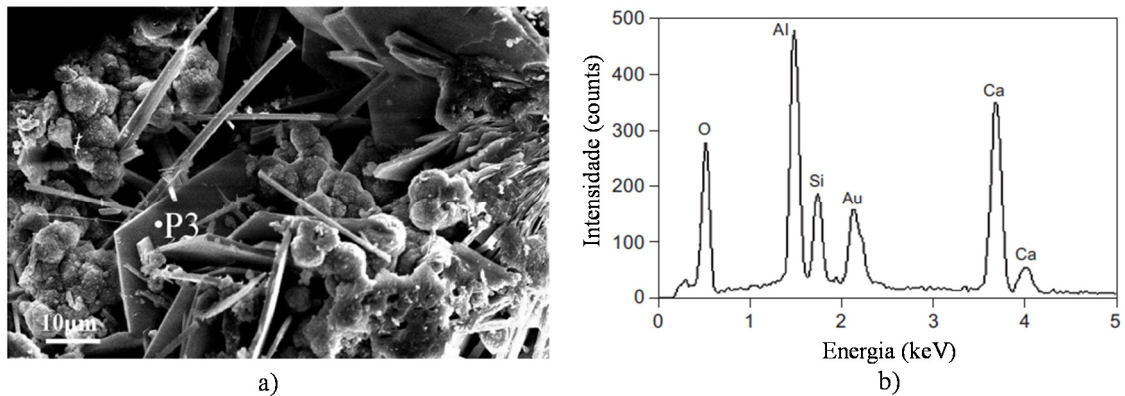


Figura 2.13: imagens de MEV e EDS de uma pasta de cimento CSAB: a) imagem de MEV da pasta; b) e espectro de EDS de cristal de stratlingita (Adaptado de: SONG *et al.*, 2014)

2.6.5 Hemicarboaluminato

Segundo Song *et al.* (2014), no cimento CSAB, quando existe uma elevada quantidade de água disponível na reação, esta acelera significativamente a carbonatação da amostra, especialmente promovendo a formação de stratlingita e hemicarboaluminato em idades mais avançadas. O hemicarboaluminato é uma placa fina tipo folha que pode formar pilhas em conjunto de estrutura lamelar (SONG *et al.*, 2014), ver Figura 2.5.

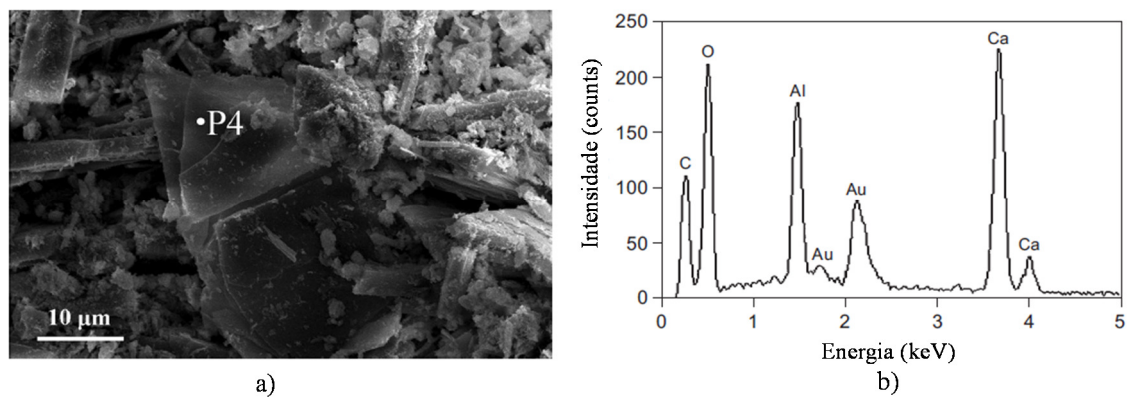
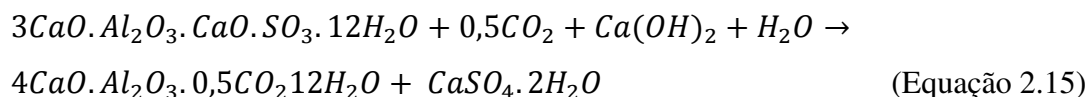


Figura 2.14: imagens de MEV e EDS de uma pasta de cimento CSAB: a) imagem de MEV da pasta; b) espectro de EDS de cristal de hemicarboaluminato (Adaptado: SONG *et al.*, 2014)

De acordo com a formulação química do hemicarboaluminato (Hc) apresentada por Duvallet (2014), com a possibilidade do AFm reagir com o CO₂ disponível na atmosfera (SONG *et al.*, 2014) e de posse da informação de que a presença do Hc no sistema reduz o pH do meio (HARGIS *et al.*, 2014), pode-se deduzir uma equação química para a formação de Hc a partir da carbonatação do AFm em meio aquoso saturado com hidróxido de cálcio, ver Equação 2.15.



2.7 DISPOSIÇÕES FINAIS: MATÉRIAS-PRIMAS E LIMITES

O presente trabalho integra o Grupo de Pesquisa em Materiais de Construção (GMAT) do Núcleo Orientado para a Inovação da Edificação (NORIE) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), que vem nos últimos anos realizando e publicando trabalhos sobre clínqueres de baixa energia e aproveitamento de resíduos industriais para a produção de cimentos hidráulicos com reduzido impacto ambiental.

A Tabela 2.11 contextualiza o tema com uma lista de estudos já publicados pelo referido grupo nesta linha de pesquisa. A partir desses estudos, entendeu-se a complexidade do aproveitamento da alumina presente em resíduos industriais para a produção de clínqueres de cimento, principalmente, a limitação imposta por determinados resíduos quanto ao elevado de conteúdo de sílica dos mesmos.

Tabela 2.11: trabalhos realizados na linha de cimentos hidráulicos com reduzido impacto ambiental pelo GMAT/NORIE/PPGEC/UFRGS

Ano	Autores	Título	Tipo	Divulgação
2011	Mancio et al.	<i>Use of high-calcium Ladle slag as a partial limestone substitute for clinker manufacturing with reduced CO₂ emissions</i>	Artigo ¹⁵	Congresso
2012	Costa et al.	Cimentos Portland e Sulfoaluminato de Cálcio Belítico: quantificação da emissão de CO ₂ pela decomposição da matéria-prima	Artigo	Congresso
2012	Duarte e Kirchheim	Análise e validação de ensaios de resistência à compressão em pastas de cimento Portland (CP) e sulfoaluminato de cálcio belítico (CSAB)	Resumo	Congresso
2012	Costa et al.	Avaliação da resistência à compressão do cimento CSAB produzido a partir do resíduo de anodização do alumínio	Resumo	Congresso
2012	Costa et al.	Utilização de cinza volante para a produção do clínquer sulfoaluminato de cálcio belítico	Artigo	Congresso
2013	Costa	Aproveitamento do resíduo de anodização do alumínio na produção do cimento sulfoaluminato de cálcio belítico	Dissertação de mestrado	Lume/UFRGS
2013	Costa et al.	Clínquer Portland com reduzido impacto ambiental	Artigo	Periódico
2013	Costa et al.	Avaliação das características físico-químicas do lodo de anodização do alumínio para sintetização do composto C ₄ A ₃ S̄	Artigo	Congresso
2013	Duarte et al.	Avaliação da resistência à compressão e da expansibilidade de um cimento CSAB a partir da variação do teor de sulfato de cálcio	Artigo	Congresso
2013	Oliveira et al.	<i>A method to estimate alternative cements carbon footprint</i>	Resumo ¹⁶	Congresso
2014	Costa et al.	Avaliação da perda de massa de farinhas precursoras de clínquer CSAB compostas com lodo de anodização do alumínio	Artigo	Periódico
2014	Costa et al.	Produção de clínqueres com reduzido impacto ambiental em escala laboratorial	Artigo	Congresso
2014	Passuello et al.	Aplicação da Avaliação do Ciclo de Vida na análise de impactos ambientais de materiais de construção inovadores: estudo de caso da pegada de carbono de clínqueres alternativos	Artigo	Periódico
2015	Nobre et al.	Concreto Ontem: Cimento Amanhã	Artigo	Periódico
2016	Costa et al.	<i>Production and hydration of CSAB cement derived from aluminum anodising sludge</i>	Artigo ¹⁷	Periódico

¹⁵ Utilização de escória do forno panela como substituto parcial do calcário para a produção de clínquer com reduzida emissão de CO₂.

¹⁶ Um método para estimar a pegada de carbono de cimentos alternativos.

Para comparar a seleção de matérias-primas precursoras de clínqueres de baixa energia em diversos estudos com aproveitamento de resíduos, apresenta-se a Tabela 2.12, a qual mostra proporções entre óxidos para diversos precursores (convencionais, resíduos e reagentes químicos), a perda ao fogo pode ser desconsiderada para efeito de cálculo. Destaca-se, como referência comparativa, os materiais caracterizados por Ali et al. (1994), os quais são de origem comercial (extraído diretamente de jazidas). O objetivo principal desses autores foi estudar a cinética de formação da fase ye'elimita.

Tabela 2.12: produção de clínqueres de cimentos de base sulfoaluminato de cálcio e belíticos – proporção CaO-Al₂O₃-SiO₂ das matérias-primas

Matérias-primas	Autores	Óxidos (%)			Proporção (≈)		Comparação	
		CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO/SiO ₂	Al ₂ O ₃ /SiO ₂		
Calcário	Popescu et al. (2003)	52,19	1,05	3,99	13	0	CaO/SiO₂ ≈ 6 Al₂O₃/SiO₂ ≈ 0 (ALI et al., 1994)	
	Chen (2009)	49,02	1,69	5,95	8	0		
	García-Díaz et al. (2011)	51,10	1,30	5,60	9	0		
	Wu et al. (2011)	55,33	0,08	0,70	79	0		
	Ma et al. (2013)	48,80	1,92	5,80	8	0		
	Yang et al. (2013)	53,92	0,30	0,22	245	1		
	Merabet (2014)	52,72	0,86	3,9	14	0		
Bauxita	Chen (2009)	0,47	85,88	6,21	0	14	CaO/SiO₂ ≈ 0 Al₂O₃/SiO₂ ≈ 12 (ALI et al., 1994)	
	Ukrainczyk (2013)	1,00	57,00	3,50	0	16		
Resíduos	Escória de alto forno	Beretka et al. (1993)	41,10	14,2	33,2	1	0	CaO/SiO₂ ≈ 1 Al₂O₃/SiO₂ ≈ 3 (Desafios)
	Lama vermelha da bauxita	Duvallet et al. (2009)	6,76	15,03	9,89	1	2	
	Cinza volante do carvão	Iacobescu et al. (2011)	5,55	13,75	58,25	0	0	
		Costa et al. (2012)	3,1	20,40	64,10	0	3	
	Cinza pesada do carvão	Ukrainczyk (2013)	5,00	23,00	54,00	0	0	
Lodo de anodização do alumínio	Costa (2013)	0,64	73,59	1,88	0	39	Potencial para complementar outros resíduos	

¹⁷ Artigo referente ao estudo da produção e da hidratação do cimento CSAB proveniente da substituição da bauxita por lodo de anodização do alumínio. *Journal: Construction & Building Materials* (Qualis: A1).

Na Tabela 2.12, observa-se em vários estudos que a utilização de matérias-primas convencionais com reduzido conteúdo de sílica pode favorecer o maior aproveitamento de resíduos ricos em SiO_2 . Algumas relações importantes são notadas no estudo de Ali et al. (1994): relação CaO/SiO_2 do calcário e a relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ da bauxita. Nota-se, conforme demonstrado a seguir, que ocorrem alterações bruscas nos valores dessas relações nas décadas seguintes, tendenciosas à seleção de matérias-primas para aumentar o conteúdo de resíduo na farinha precursora de clínqueres experimentais, o que impede a verificação do real potencial desses resíduos como materiais alternativos. Vale ressaltar, que do ponto de vista de geração de conhecimento todos os estudos citados são essenciais e possuem importante valor científico.

A relação CaO/SiO_2 da amostra do calcário empregada por Ali et al. (1994) possui valor igual a 6, enquanto no outros trabalhos investigados essa relação varia de 8 a 14 (Tabela 2.12). Duvallet et al. (2009) empregou cal hidratada com proporção CaO/SiO_2 próxima a 18, ou seja, ocorre a seleção de um precursor fonte de óxido de cálcio de elevada pureza para a produção de clínquer. Na relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ para a bauxita, o valor referência de Ali et al. (1994) é igual a 12, no entanto, os trabalhos revisados pelo presente autor mostram uma variação de 14 a 16. Wu et al. (2011) justifica a utilização de reagentes químicos puros para correção dos módulos químicos da mistura, no entanto, na indústria cimenteira, a produção de cimentos com estes materiais em escala real seria impraticável.

A Tabela 2.12 também mostra a relação entre teores de óxidos presentes em vários resíduos utilizados como matérias-primas alternativas para a produção de clínqueres de baixa energia. Observa-se que os resíduos escória de alto forno, lama vermelha da bauxita e as cinzas provenientes da queima do carvão possuem baixas relações CaO/SiO_2 e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, ou seja, elevado conteúdo de sílica. Verifica-se também o potencial do lodo de anodização do alumínio para complementar esses resíduos visando substituição da bauxita no processo de produção de clínqueres de cimento CSAB (ver Figura 2.15).

Na Figura 2.15, pode-se verificar que o aproveitamento da cinza pesada, assim como de resíduos com elevado teor de sílica, para a produção do cimento CSAB, implica redução do conteúdo de alumina, óxido essencial para formação das fases ye'elimita e ferrita. No entanto, observa-se o elevado teor de alumina e baixo conteúdo de sílica de outro resíduo, o lodo de anodização do alumínio. Portanto, a combinação desses dois resíduos pode

potencializar o maior aproveitamento da cinza pesada na substituição da bauxita, reduzindo o custo de produção do cimento CSAB.

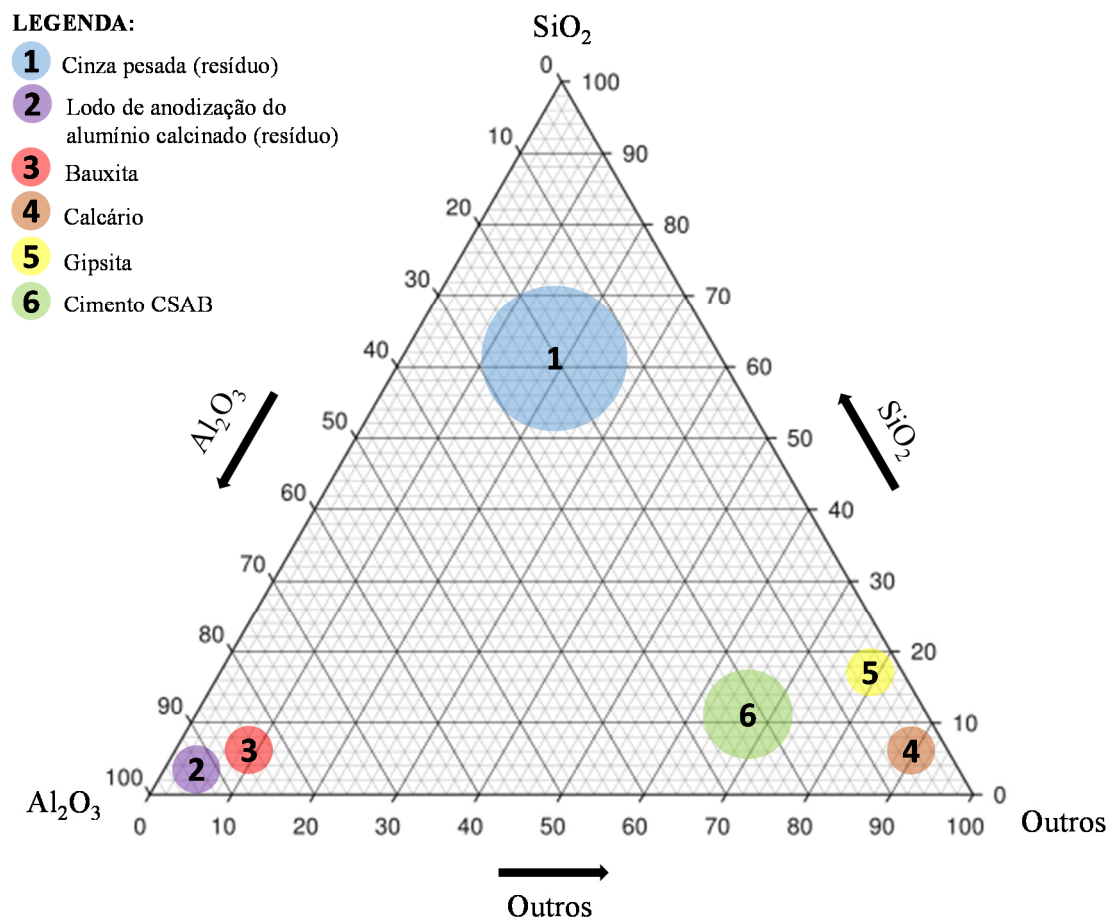


Figura 2.15: diagrama do sistema ternário – comparação do conteúdo em massa de alumina e sílica entre resíduos e matérias-primas convencionais - **1.** Cinza pesada (DEPOI *et al.*, 2008); **2.** Lodo de anodização do alumínio calcinado (SARTOR, 2006); **3.** Bauxita (CHEN, 2009; ALI *et al.*, 1994); **4.** Calcário (ALI *et al.*, 1994; MA *et al.*, 2013); **5.** Gipsita (SAHU e MAJLING, 1994; ALI *et al.*, 1994); **6.** Cimento CSAB (JEWELL *et al.*, 2009)

2.7.1 Limites composicionais das fases belita e periclásio

Entende-se, previamente, que a substituição da bauxita pela cinza pesada pode elevar o conteúdo de sílica na constituição do clínquer CSAB, demandando mais óxido de cálcio para a formação de belita. O óxido de cálcio tem como fonte principal o calcário, o qual também incrementa óxido de magnésio na formulação. Portanto, a partir da revisão bibliográfica realizada, pode-se estabelecer limites de formação de belita e periclásio para o desenho do programa experimental da presente pesquisa.

Considerando que a hidratação do periclásio pode gerar processos expansivos em idades mais avançadas e uma elevação do conteúdo de belita pode gerar um cimento com reduzida resistência à compressão nas primeiras idades, alguns limites devem ser estabelecidos para essas fases, tanto no cálculo teórico do clínquer quanto na caracterização após a produção. O óxido de magnésio na composição no cimento provém, principalmente, do calcário - fonte de óxido de cálcio para a reação com a sílica adicional do resíduo, formando a fase belita durante a produção do clínquer ($C_2S \leq 60\%$; ODLER, 2000).

Teoricamente, o conteúdo de MgO no clínquer é aproximadamente igual à formação de periclásio (CHEN, 2009), ver também Tabela 3.3. Entretanto, durante o processo de síntese das fases, uma parcela do magnésio presente pode torna-se impureza estabilizadora de outras fases, fazendo parte da sua estrutura cristalina, conforme visto na revisão da fase belita, página 26. Portanto, a formação de periclásio pode ser inferior ao conteúdo de óxido de magnésio. Assim, no presente contexto, pode-se considerar o teor máximo aceitável de periclásio nos cimentos CSAB experimentais como 6,5%, baseado na NBR 5732 (1991) e nas limitações composicionais das matérias-primas precursoras utilizadas em larga escala de produção, conforme apresentado na Tabela 2.10, página 32.

No capítulo seguinte, apresenta-se o programa experimental desta pesquisa, esboça-se uma alternativa para a verificação do potencial de aproveitamento da alumina presente em resíduos ricos em sílica para a produção de clínqueres de cimento CSAB.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Os clínqueres CSAB foram produzidos a partir de farinhas precursoras, proporcionalmente calculadas, compostas das seguintes matérias-primas: calcário, bauxita, gipsita, cinza pesada e lodo de anodização do alumínio.

Nesta pesquisa, para a produção dos clínqueres CSAB, três fontes diferentes de alumina foram utilizadas, sendo duas delas de resíduos industriais: 1) lodo de anodização do alumínio (LAA) com 70,0% de H₂O, oriundo do processo industrial de tratamento superficial do alumínio, fornecido pela Indústria de alumínio Alcoa (Tubarão/SC), coletado em locais de armazenamento, posterior a decantação em tanques, encontrava-se úmido e aglomerado; 2) cinza pesada (CzP) fornecida pela Companhia Petroquímica Braskem (Triunfo/RS), coletada úmida de bacias de decantação, onde geralmente o resíduo é armazenado; 3) e um minério de bauxita da Mineradora Curimbaba (São João Del Rei/MG).

As matérias-primas utilizadas são autossuficientes em sílica para compor as misturas. A amostra de calcário utilizada foi fornecida pela Indústria de Cimentos Cimpor (Candiota/RS). A principal fonte de sulfato para compor as misturas é oriunda de gipsita (P.A.), CaSO₄·2H₂O, fornecida pela Empresa Dinâmica Contemporânea. As amostras de calcário e bauxita utilizadas atendem as proporções de Ali et al. (1994): CaO/SiO₂ ≤ 6; Al₂O₃/ SiO₂ ≤ 12, respectivamente.

A bauxita é o minério que mais onera a produção do cimento CSAB. No sentido de encontrar matérias-primas alternativas à bauxita, este trabalho investigou a viabilização técnica e o comportamento do cimento CSAB produzido com o aproveitamento de cinza pesada e de lodo de anodização do alumínio, como mostra a Figura 3.1.



Figura 3.1: processo de produção do cimento em laboratório e os ensaios de caracterização

Esta pesquisa pode ser dividida em 4 (quatro) fases distintas descritas a seguir:

- Fase 1 – caracterização dos materiais/cálculo teórico de composição de fases dos cimentos CSAB: nesta etapa, obteve-se a composição de óxidos das matérias-primas para os proporcionamentos das farinhas precursoras dos clínqueres. A distribuição do tamanho de partículas dos grãos das farinhas foi determinada pelo ensaio de granulometria a laser. Avaliou-se também a perda de massa dessas farinhas ao longo da evolução da temperatura de queima.
- Fase 2 – produção dos clínqueres e dos cimentos: foram produzidos os clínqueres e os cimentos em laboratório a partir da sinterização das respectivas farinhas precursoras, citadas na Fase 1. Os cimentos produzidos são constituídos de clínquer moído. Nesta etapa, realizou-se uma avaliação prévia quantitativa das fases formadas nos clínqueres em comparação com cálculo teórico (Bogue adaptado versus análise quantitativa pelo método de Rietveld). As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por energia dispersiva (EDS) foram utilizadas para avaliação da morfologia e a composição elementar das fases dos clínqueres produzidos.
- Fase 3 – caracterização dos cimentos: foi realizada a investigação da composição de óxidos do produto sintetizado, obteve-se a identificação e o proporcionamento das fases formadas após a queima. Nesta etapa, realizou-se a seleção dos cimentos para os ensaios realizados na Fase seguinte, de estudo da hidratação. Para os

cimentos selecionados foram determinadas a distribuição granulométrica dos cimentos e as suas respectivas áreas superficiais; ainda determinada a resistência à compressão e a expansibilidade.

- Fase 4 – Estudo da hidratação dos cimentos: avaliação dos produtos de hidratação formados a partir dos cimentos CSAB selecionados na Fase 3. Foram utilizadas as técnicas de calorimetria, termogravimetria e difração de raios X com análise quantitativa pelo método de Rietveld.

O Fluxograma da Figura 3.2 apresenta as etapas do trabalho realizado, podem ser visualizadas na Figura 3.1, como descritas anteriormente.

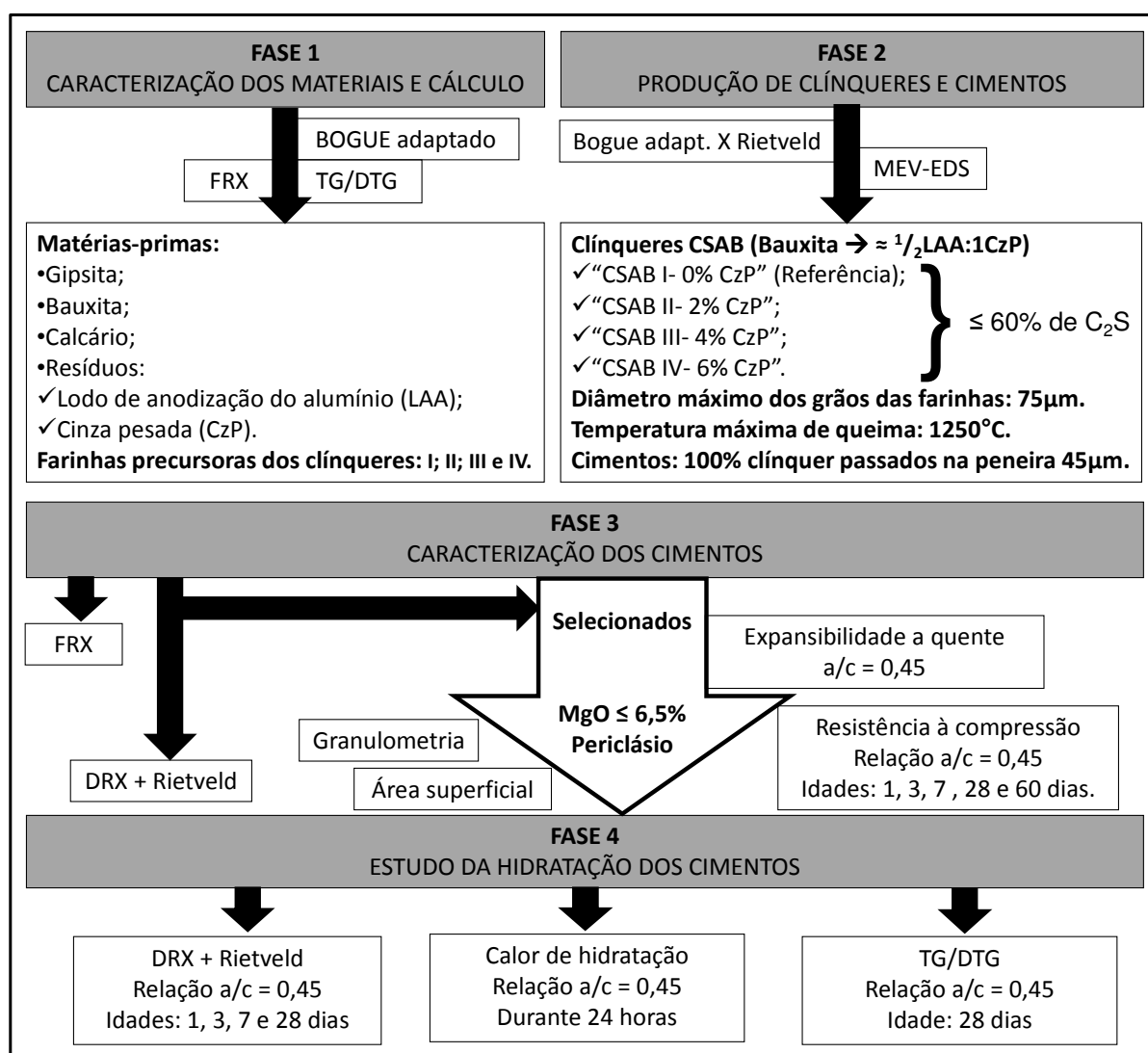


Figura 3.2: fluxograma do programa experimental

3.1 FASE 1 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E CÁLCULO

3.1.1 Fluorescência de raios X

Gobbo (2009) afirma que: “a composição química das matérias-primas, clínqueres e cimentos pode ser expressa por sua composição em óxidos, os quais são determinados mundialmente nas fábricas de cimento pela técnica analítica da espectrofotometria de fluorescência de raios X (FRX)”. Portanto, as composições de óxidos das amostras das matérias-primas foram determinadas por análise de FRX quantitativa, realizada com aparelho marca Shimadzu, modelo XRF1800 do LACER/UFRGS disponibilizado para esta pesquisa.

3.1.2 Proporcionamento de matérias-primas

A farinha precursora do clínquer CSAB referência foi composta com matérias-primas convencionais (bauxita, calcário e gipsita). Nas misturas com resíduos foram acrescentadas a CzP e o LAA gradativamente em substituição à bauxita. Determinado o teor de óxidos dos precursores por meio da técnica de fluorescência de raios X, as equações potenciais de formação de fases de Bogue (1929) adaptadas por Majling et al. (1993) para o clínquer CSAB foram utilizadas para o proporcionamento das matérias-primas. As equações de Bogue adaptadas são apresentadas a seguir, ver Equações de 3.1 a 3.7.

$$\%C_4AF = 3,043(\%Fe_2O_3) \quad \text{(Equação 3.1)}$$

$$\%C_4A_3\$ = 1,995(\%Al_2O_3) - 1,273(\%Fe_2O_3) \quad \text{(Equação 3.2)}$$

$$\%C_2S = 2,867(\%SiO_2) \quad \text{(Equação 3.3)}$$

$$\%C\$ = 1,700(\%SO_3) - 0,445(\%Al_2O_3) + 0,284(\%Fe_2O_3) \quad \text{(Equação 3.4)}$$

$$\%C = 1,000(\%CaO) - 1,867(\%SiO_2) - 1,054(\%Fe_2O_3) - 0,550(\%Al_2O_3) - 0,700(\%SO_3) \quad \text{(Equação 3.5)}$$

$$\%M (MgO) = 1,00(\%MgO) \quad \text{(Equação 3.6)}$$

$$\text{Outras Impurezas} = 1,00 (\% \text{Outras impurezas}) \quad \text{(Equação 3.7)}$$

A Tabela 3.1 apresenta as equações empregadas para a estimativa de formação de fases em um clínquer de cimento Portland. Nota-se importante, como efeito comparativo com as formulações para o CSAB, a previsão da formação de alita.

Tabela 3.1: equações de Bogue utilizadas para a formulação de clínquer de cimento Portland (porcentagem em massa) (Fonte: BOGUE, 1929)

Se $A/F > 0,64^*$	Se $A/F < 0,64$ (Casos raros)
$C_3S = 4,071 CaO - 7,602 SiO_2 - 6,719 Al_2O_3 - 1,430 Fe_2O_3 - 2,852 SO_3$	$C_3S = 4,071 CaO - 7,602 SiO_2 - 4,479 Al_2O_3 - 2,859 Fe_2O_3 - 2,852 SO_3$
$C_2S = 2,867 SiO_2 - 0,754 C_3S$	$C_2S = 2,867 SiO_2 - 0,754 C_3S$
$C_3A = 2,650 Al_2O_3 - 1,692 Fe_2O_3$	$C_3A = 0$
$C_4AF = 3,043 Fe_2O_3$	$C_4AF = 2,10 Al_2O_3 + 1,702 Fe_2O_3$

*Este valor corresponde a razão molecular de massa A/F.

Tornou-se importante ao longo deste estudo a interpretação das equações de Bogue para o entendimento da formação de alita nos clínqueres experimentais. A partir das informações apresentadas na Tabela 3.2, pode-se verificar os coeficientes das equações, agora expressos em formulações, ver Tabela 3.3.

Tabela 3.2: massas elementares e molecular dos principais elementos, óxidos e fases anidras tratadas

Elemento químico	Massa atômica (u)	Óxidos	Massa molecular (g/mol)	Fases	Massa molecular (g/mol)
O	16,00			C_2S	172,25
Si	28,09	SiO_2	60,09	C_3S	228,33
S	32,06	SO_3	80,06	$C_4A_3\bar{S}$	610,26
Al	26,98	Al_2O_3	101,96	C_4AF	485,98
Ca	40,08	CaO	56,08	$C\bar{S}$	136,14
Mg	24,31	MgO	40,31	M	40,31
Fe	55,85	Fe_2O_3	159,70	C_3A	270,20

Na Tabela 3.3, nota-se que a formação de ferrita ocorre a partir do consumo de Fe_2O_3 . Verifica-se também que a fase belita forma-se com a redução do conteúdo de SiO_2 . Observa-se o desconto da parcela de Fe_2O_3 - a associado à formação de ferrita - na formação do C_3A a partir do Al_2O_3 . Ainda, a fase alita forma-se a partir do consumo de CaO , desconta-se as parcelas associadas a formação de: belita (2 mols); C_3A (3 mols); ferrita (1 mol, restante); e anidrita (1 mol). Na formulação da fase alita, entende-se que todo conteúdo de Al_2O_3 encontra-se associado a 4 moléculas de CaO , porém uma molécula de Al_2O_3 se combina com uma de Fe_2O_3 para a formação de ferrita. A razão molecular A/F é igual a 0,64. Quando o conteúdo de Fe_2O_3 é muito elevado, essa razão

molecular pode torna-se inferior a 0,64, implicando alteração da formulação da fase alita, conforme mostra a Tabela 3.1. A formulação da fase ye'elimita é semelhante a estabelecida para o aluminato tricálcico.

Tabela 3.3: interpretações das equações potenciais de formação de fases

$\%C_3S = \left(\frac{M_{C_3S}}{M_{CaO}}\right) \cdot (\%CaO) - 2 \cdot \left(\frac{M_{C_3S}}{M_{SiO_2}}\right) \cdot (\%SiO_2) - 3 \cdot \left(\frac{M_{C_3S}}{M_{Al_2O_3}}\right) \cdot (\%Al_2O_3) - \left(\frac{M_{C_3S}}{M_{Fe_2O_3}}\right) \cdot (\%Fe_2O_3) - \left(\frac{M_{C_3S}}{M_{SO_3}}\right) \cdot (\%SO_3)$
$\%C_2S = \left(\frac{M_{C_2S}}{M_{SiO_2}}\right) \cdot (\%SiO_2) - \left(\frac{M_{C_2S}}{M_{C_3S}}\right) \cdot (\%C_3S)$
$\%C_4AF = \left(\frac{M_{C_4AF}}{M_{Fe_2O_3}}\right) \cdot (\%Fe_2O_3)$
$\%C_3A = \left(\frac{M_{C_3A}}{M_{Al_2O_3}}\right) \cdot (\%Al_2O_3) - \left(\frac{M_{C_3A}}{M_{Fe_2O_3}}\right) \cdot (\%Fe_2O_3)$
$\%C_4A_3\bar{S} = \left(\frac{1}{3}\right) \cdot \left(\frac{M_{C_4A_3\bar{S}}}{M_{Al_2O_3}}\right) \cdot (\%Al_2O_3) - \left(\frac{1}{3}\right) \cdot \left(\frac{M_{C_4A_3\bar{S}}}{M_{Fe_2O_3}}\right) \cdot (\%Fe_2O_3)$
$\%M = \left(\frac{M_M}{M_{MgO}}\right) \cdot (\%MgO)$
$\%C\bar{S} = \left(\frac{M_{C\bar{S}}}{M_{SO_3}}\right) \cdot (\%SO_3) - \left(\frac{1}{3}\right) \cdot \left(\frac{M_{C\bar{S}}}{M_{Al_2O_3}}\right) \cdot (\%Al_2O_3) + \left(\frac{1}{3}\right) \cdot \left(\frac{M_{C\bar{S}}}{M_{Fe_2O_3}}\right) \cdot (\%Fe_2O_3)$
$\%C = \left(\frac{M_C}{M_{CaO}}\right) \cdot (\%CaO) - 2 \cdot \left(\frac{M_C}{M_{SiO_2}}\right) \cdot (\%SiO_2) - \left(\frac{M_C}{M_{Al_2O_3}}\right) \cdot (\%Al_2O_3) - 3 \cdot \left(\frac{M_C}{M_{Fe_2O_3}}\right) \cdot (\%Fe_2O_3) - \left(\frac{M_C}{M_{SO_3}}\right) \cdot (\%SO_3)$

Na produção da farinha precursora do clínquer referência sem a contribuição de resíduos, foi utilizado o potencial máximo da bauxita, em termos de conteúdo de alumina, para a formação de ye'elimita, devido importância dessa fase para o desenvolvimento da resistência inicial do cimento CSAB. Baseado em Chen e Juenger (2010) foi calculado o conteúdo de 10% de formação de anidrita nos clínqueres experimentais. Concebe-se, neste trabalho, a síntese da anidrita propositalmente no clínquer, constituindo uma das fases presentes. Desta forma, os clínqueres produzidos e moídos são os próprios cimentos CSAB experimentais. Baseado em Odler (2000) o teor máximo de belita foi limitado a 60%. O teor de cal livre também foi fixado em 0%.

Em relação aos módulos químicos para o cimento CSAB, verifica-se na literatura a existência de parâmetros composicionais e valores limites de outros cimentos que foram

adaptados para esta pesquisa. Wu et al. (2011) utilizaram a relação apresentada na Equação 3.8 para o controle da composição de um cimento CSA.

$$P = \frac{Al_2O_3}{SO_3} \quad (\text{Equação 3.8})$$

Wu et al. (2011) controlaram o teor de cal livre por meio de um coeficiente de alcalinidade observado na Equação 3.9.

$$Cm = \frac{(CaO - 0,7.TiO_2)}{[1,87.SiO_2 + 0,73.(Al_2O_3 - 0,64.Fe_2O_3) + 1,40.(Fe_2O_3)]} \approx 1 \quad (\text{Equação 3.9})$$

Para adequação da formulação de (P) ao cimento CSAB, dois aspectos peculiares devem ser levados em consideração. O decréscimo de %Fe₂O₃ no percentual de Al₂O₃, na razão molar igual a 0,64, nota-se a mesma taxa na formulação do (Cm), visto que, a alumina torna-se necessária para a síntese da ferrita (4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃). Assim, determina-se a Equação 3.10.

$$P_{CSAB} = \frac{Al_2O_3 - 0,64.Fe_2O_3}{SO_3} \quad (\text{Equação 3.10})$$

Os limites inferior e superior de P_{CSAB} foram determinados e são apresentados na Tabela 3.5 a partir dos dados da Tabela 3.4. A relação P pode ser encontrada com pelo menos duas denominações diferentes em estudos internacionais: relação alumina/enxofre (*alumina-sulfur ratio*) (WU *et al.*, 2011); e módulo de alumina/enxofre (*alumina sulfur modulus*) (MA *et al.*, 2013a). Neste trabalho (P) foi denominado “fator de saturação de sulfato” pelo entendimento da sua função na síntese da fase ye’elimita.

Tabela 3.4: cálculo dos limites extremos do fator (P) no cimento CSAB (Baseado em: ODLER, 2000; “BOGUE, 1929 adaptado” por MAJLING *et al.*, 1993; DIAO *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2011; WU *et al.*, 2011)

Limite das fases (%) – ODLER				Cálculo do conteúdo de óxidos (%) – Bogue adaptado					$P_{CSAB} = \left[\frac{Al_2O_3 - 0,64.Fe_2O_3}{SO_3} \right]$
Belita	Ye'elimita	Ferrita	Anidrita	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	
45	55	0	0	44,48	15,70	27,57	0,00	7,22	3,82
60	10	5	25	44,14	20,93	6,06	1,64	16,02	0,31

Tabela 3.5: limites do fator de saturação de sulfato (P) no cimento CSAB (Baseado em: ODLER, 2000; “BOGUE, 1929 adaptado” por MAJLING *et al.*, 1993; DIAO *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2011; WU *et al.*, 2011)

Fator de saturação de sulfato	Limite	Média	Comentário
$P_{CSAB} = \frac{Al_2O_3 - 0,64 \cdot Fe_2O_3}{SO_3}$	$0,31 \leq P \leq 3,82$	2,06	O conteúdo de SO ₃ deve ser suficiente para a síntese completa da ye'elimita.

Nas composições dos clínqueres experimentais deste trabalho o valor de P_{CSAB} variou de 1,58 a 1,12; sendo inversamente proporcional ao conteúdo de CzP. O coeficiente (Cm) também foi mantido próximo a 1,00. Um módulo químico do cimento Portland conhecido como módulo de alumina, apresentado na Equação 3.11, foi utilizado como relação auxiliar nas composições das misturas com resíduos, sendo mantido constante e igual a 4,50 (baseado no cimento referência). Este valor foi considerado adequado, pois o valor médio de MA encontrado na literatura para o cimento CSAB foi 4,01 e o máximo de 6,84.

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad \text{(Equação 3.11)}$$

De acordo com a Tabela 3.6, o valor mínimo de MA para o cimento CSAB deve ser maior que 1,02. Enquadram-se nesse critério, variando de 1,18 a 6,84 (média de 4,01) os valores de MA encontrados em: Živica (2000); Janotka *et al.* (2003); Aranda *et al.* (2011); e Glasser e Zhang (2001).

Tabela 3.6: cálculo do limite mínimo do módulo de alumina (MA) no cimento CSAB (Baseado em: ODLER, 2000; BOGUE, 1929 adaptado por MAJLING *et al.*, 1993)

Limite das fases (%) – ODLER				Cálculo do conteúdo de óxidos (%) – Bogue adaptado					$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$
Belita	Ye'elimita	Ferrita	Anidrita	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	
25	10	40	25	48,72	8,72	13,40	13,14	16,02	≥ 1,02

Justifica-se o uso do MA considerando alguns aspectos importantes para a exequibilidade do trabalho: 1) para manter o fator P_{CSAB} constante seriam necessárias alterações do conteúdo teórico de formação de anidrita nos clínqueres CSAB (em torno de 10%); 2) o MA adequa-se a função do LAA de correção do conteúdo de alumina da CzP; 3) manter o fator P_{CSAB} constante implicaria aumento substancial do conteúdo de LAA nas composições, reduzindo proporcionalmente o percentual de CzP no cimento, afastando-

se do objetivo desta tese; e 4) os parâmetros composicionais do cimento foram mantidos em seus limites.

3.1.3 Granulometria das farinhas

Inicialmente, todas as matérias-primas foram passadas em uma peneira de abertura 75 μm . Posteriormente, as mesmas foram misturadas conforme a formulação dos clínqueres experimentais e homogeneizadas. Essas amostras de farinhas precursoras foram submetidas ao ensaio de granulometria a laser. A análise de distribuição do tamanho de partícula (DTP) foi realizada por difração a laser em meio líquido à base de álcool isopropílico, em um equipamento CILAS *Particle Size Analyser*, modelo CILAS 1180 Liquid (CILAS, Orleans, França), no LACER/UFRGS. A faixa de análise utilizada foi de 0,04 a 2500 μm .

3.1.4 Termogravimetria das farinhas

Os testes foram realizados no LACER/UFRGS em um equipamento Mettler Toledo TGA/TSO SDTA 851e. O intervalo de temperatura das análises foi de 30°C a 1000°C.

As amostras das farinhas precursoras experimentais ($D_{\text{máx}} \leq 75\mu\text{m}$) foram colocadas em porta-amostras de alta alumina. A balança analítica foi zerada e o porta-amostra aquecido de acordo com um ciclo térmico pré-determinado (10°C/min em atmosfera de nitrogênio, fluxo de 40 mL/s).

3.2 FASE 2 - PRODUÇÃO DE CLÍNQUERES E CIMENTOS

A metodologia utilizada baseia-se nos procedimentos para a produção de clínquer estabelecidos pela Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) descrita em detalhe por Centurione (1993) e Maringolo (2001), para clínqueres Portland e adaptada por Costa (2013) na sintetização de clínqueres CSAB.

Os clínqueres foram sintetizados a partir da mistura finamente moída e homogeneizada das matérias-primas precursoras proporcionalmente calculadas. O diâmetro máximo das farinhas precursoras foi de 75 μm . As farinhas foram umedecidas com um máximo 30% de água, formando uma massa moldável. Então, foram confeccionados *peletes* com diâmetro de aproximadamente 1,0 cm. Os *peletes* foram secos em estufa durante 24 horas

na temperatura de $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ antes do processo de clínquerização em forno mufla de alta temperatura (forno JUNG, modelo: 0910, temperatura máxima $^{\circ}\text{C}$: 1600, kW: 5, volts: 200), foram utilizados cadinhos de alumina, ver Figura 3.3.

Para evitar que as fases dos clínqueres se tornassem instáveis, realizou-se o resfriamento brusco utilizando ventilação forçada. Esse procedimento visa também um melhor desenvolvimento da resistência à compressão de cimentos ricos em belita (GIES E KNÖFEL, 1986). O diagrama da Figura 3.4 mostra os patamares e os tempos de queima utilizados. A taxa de aquecimento do forno foi de $5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$. A totalização do tempo de queima foi igual a 5,08 horas. Essa informação é importante para a comparação do consumo energético da produção de cada tipo de clínquer. A taxa de resfriamento do material foi de $385^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ a partir da temperatura máxima de 1250°C . Após 3 minutos de resfriamento, foi possível o contato tátil com as esferas de clínquer à temperatura ambiente de 25°C .

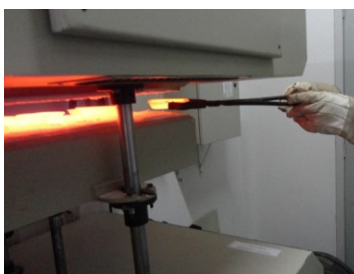


Figura 3.3: remoção dos clínqueres após o último patamar de queima a 1250°C .

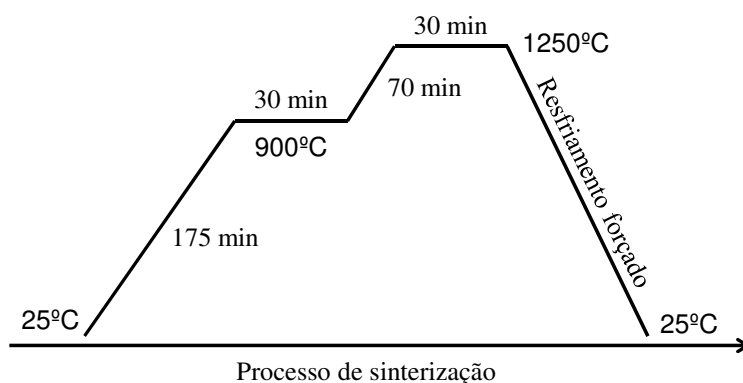


Figura 3.4: diagrama esquemático das temperaturas e patamares de queima para a preparação de clínquer (taxa de aquecimento: $5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$; taxa de resfriamento: $\approx 385^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$)

3.2.1 Produção dos cimentos experimentais

Após a produção dos clínqueres os mesmos foram moídos manualmente em almofariz e peneirados em peneira com abertura $45\ \mu\text{m}$ para obtenção dos respectivos cimentos CSAB experimentais. A gipsita, que convencionalmente é adicionada ao clínquer e

moídos conjuntamente para a produção do cimento, foi substituída pela anidrita sintetizada no próprio clínquer (10%). Assim, otimizou-se a matriz experimental.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectrometria por energia dispersiva (EDS)

As análises MEV-EDS dos clínqueres experimentais foram realizadas em equipamento JOEL, Modelo JSM-6510LV, disponível no Laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade Feevale/RS, com magnificação das amostras analisadas de até 4.000X e aceleração de voltagem de 20.0 kV. As amostras foram metalizadas com sobreposição de camada de ouro, conforme procedimento padrão.

Segundo Maliska (2000), na espectroscopia por EDS, os raios X são: “distribuídos no espectro por ordem de sua energia e mais comumente do baixo número atômico (baixa energia) para elevado Z (alta energia)”, onde Z é o número atômico do elemento químico. A análise de EDS permitiu a quantificação elementar das fases formadas durante o processo de síntese dos clínqueres. Essas quantificações foram obtidas em frações molares, ou porcentagens atômicas quando multiplicadas por 100. As frações molares de cada elemento químico identificado nos compostos observados por MEV representa a sua concentração. Isso permite a comparação entre os quantitativos dos elementos químicos presentes para a identificação das fases, além da avaliação da morfologia do cristal.

Os dados obtidos por EDS, a partir do relatório de análise laboratorial, forneceram a composição elementar das fases observadas por MEV em duas unidades distintas, porém correlacionadas. Na primeira, os valores foram apresentados em percentual em massa molar, Massa (%). Na segunda, a unidade corresponde a porcentagem atômica (%Atômica), ou frações molares multiplicadas por 100. Verificou-se ainda, por cálculos estequiométricos, que as frações molares de cada espécie química composicional podem ser calculadas a partir de sua quantificação em percentual em massa molar. Para tanto, torna-se necessária a divisão de cada porcentagem em massa individual pela massa atômica do respectivo elemento, os valores obtidos devem ser normalizados a 1 (um) a partir do somatório de todas as frações, conforme definição da propriedade de fração molar.

A partir desse entendimento, pode-se calcular a quantidade de mols de cada elemento a partir dos dados obtidos, o que permite expressar a sua formulação química do composto. Porém, verificou-se que a identificação das fases pode ser simplificada, pois a razão entre as frações molares de dois elementos constituintes de uma molécula é igual ao valor da razão entre os respectivos números de mols.

Desta forma, a Tabela 3.7 e a Tabela 3.8 auxiliaram a identificação das fases observadas em MEV a partir dos espectros e composição química fornecidos por EDS. Os traços de elementos menores presentes nas fases identificadas, a exceção do periclásio, (tal como o silício presente na ye'elimita) foram discutidos em relação a porcentagem de sua respectiva fração molar em relação ao cálcio, pois esse elemento encontra-se na constituição das fases possivelmente presentes em cimentos de base sulfoaluminato de cálcio, exceto o periclásio.

Tabela 3.7: fases sintéticas - massas molares dos elementos constituintes a partir do número de mols

Fases	Unidade	Elementos químicos (%)						
		Ca	Si	Al	S	Fe	Mg	O
Belita - Ca_2SiO_4	Massa (%)	46,5	16,3	--	--	--	--	37,2
	%Atômica	28,6	14,3	--	--	--	--	57,1
Ye'elimita - $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{SO}_{16}$	Massa (%)	26,5	--	26,0	5,3	--	--	42,2
	%Atômica	14,8	--	22,2	3,7	--	--	59,3
Ferrita - $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	Massa (%)	33,1	--	10,8	--	23,1	--	33,0
	%Atômica	22,2	--	11,1	--	11,1	--	55,6
Anidrita - CaSO_4	Massa (%)	29,4	--	--	23,5	--	--	47,0
	%Atômica	16,7	--	--	16,7	--	--	66,7
Ternesita - $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{SO}_{12}$	Massa (%)	41,7	11,7	--	6,7	--	--	39,9
	%Atômica	25,0	10,0	--	5,0	--	--	60,0
Aluminato tricálcico - $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	Massa (%)	44,7	--	19,6	--	--	--	35,7
	%Atômica	27,3	--	18,2	--	--	--	54,5
Alita - Ca_3SiO_5	Massa (%)	52,7	12,3	--	--	--	--	35,0
	%Atômica	33,3	11,1	--	--	--	--	55,6
MgO	Massa (%)	--	--	--	--	--	24,31	16,0
	%Atômica	--	--	--	--	--	50,0	50,0

Tabela 3.8: fases sintéticas - relações químicas em função do cálcio

Fases	Relações entre frações molares				Relações entre massas molares			
	Si/Ca	Al/Ca	S/Ca	Fe/Ca	Si/Ca	Al/Ca	S/Ca	Fe/Ca
Belita	0,50	--	--	--	0,35	--	--	--
Ye'elimita	--	1,50	0,25	--	--	0,98	0,20	--
Ferrita	--	0,50	--	0,50	--	0,33	--	0,70
Anidrita	--	--	1,00	--	--	--	1,25	--
Ternesita	0,40	--	0,20	--	0,28	--	0,16	--
Aluminato tricálcico	--	0,67	--	--	--	0,44	--	--
Alita	0,33	--	--	--	0,23	--	--	--

3.2.3 Cálculo Teórico *versus* Método de Rietveld

Os resultados de composição de fases dos cimentos experimentais obtidos pelo técnica de difração de raios X e posterior refinamento pelo método de Rietveld foram comparados com as perspectivas iniciais de formação de fases definidas pelas equações de Bogue (1929) adaptadas por Majling et al. (1993) para o clínquer CSAB.

Posteriormente a queima dos quatro clínqueres CSAB experimentais produzidos, as respectivas amostras foram submetidas ao ensaio de FRX para determinação da composição de óxidos. Com os resultados de FRX pós-queima, foram utilizadas novamente as equações de Bogue adaptadas, bem como para comparação com as outras duas quantificações de fases (teórica inicial e pelo método de Rietveld pós-queima). As equações utilizadas para o cálculo dos clínqueres foram apresentadas na página 48. Os detalhes do ensaio da análise de DRX mais quantificação pelo método de Rietveld estão descritos na página 58.

3.3 FASE 3 - CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS

3.3.1 Fluorescência de raios X

Amostras em pó dos quatro clínqueres CSAB experimentais foram analisadas nas dependências da empresa Panalytical, na cidade de São Paulo, em um espectrômetro por fluorescência de raios X *Axios Advanced*, marca PANalytical. As amostras foram analisadas em uma "estratégia" de análise semiquantitativa. Este método de análise utiliza

de uma única calibração para todos os tipos de materiais, sejam eles pós soltos, prensados, sólidos, filtros ou líquidos.

A análise semiquantitativa no Axios utiliza um pacote Omnian, que compõe um software e um conjunto de padrões. Esta solução permite uma varredura dos elementos existentes nas amostras de Flúor a Urânio. Sendo os Padrões Omnian um conjunto de padrões que estão em diferentes matrizes e os elementos em diversas concentrações.

A perda ao Fogo (PF) foi efetuada a 1050 °C por 1 hora. Os resultados da análise semiquantitativa são expressos em % de óxidos, normalizados a 100%.

Os resultados obtidos foram usados para complementar a avaliação da formação de fases dos clínqueres, pois a partir da composição de óxidos pode-se empregar novamente as equações de Bogue (1929) adaptadas por Majling et al. (1993) e ainda comparar com os resultados quantitativos de difração de raios X.

3.3.2 Difração de raios X

As amostras dos cimentos CSAB foram submetidas à análise de difração de raios X para coleta dos difratogramas a serem analisados pelo método de Rietveld de quantificação de fases. Fichas ICDD foram utilizadas para a identificação das fases formadas nos cimentos experimentais. Para a quantificação pelo método de Rietveld, foram utilizadas as fichas disponibilizadas pela *American Mineralogist Crystal Structure Database*¹⁸ que contém a estrutura atômica das fases.

Utilizando o método de Rietveld (1969) pode-se analisar o padrão difratométrico das amostras dos clínqueres produzidos a partir das intensidades individuais de cada passo angular, o método permitiu o refinamento das estruturas cristalinas complexas e a determinação da proporção de fases com precisão aceitável. A Tabela 3.9, mostra, em resumo, as informações básicas das fichas ICDD utilizadas para a identificação qualitativa das fases formadas nos cimentos CSAB experimentais.

¹⁸ Disponível em: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>. Acesso em: 12 de maio de 2016.

Tabela 3.9: fases identificadas nos cimentos CSAB experimentais

1ºs 5 picos coincidentes		Fase	Abrev.	Fórmula química	Sistema Cristalino	Ficha ICDD
Intensidade relativa	Posição ($^{\circ}2\theta$)					
100	32,17	Belita	C_2S	$(CaO)_2 \cdot SiO_2$	Monoclínico	01-083-0461
90	32,05					
84	32,61					
74	32,70					
61	34,17					
100	23,66	Ye'elimita	$C_4A_3\bar{S}$	$(CaO)_4 \cdot (Al_2O_3)_3 \cdot SO_3$	Cúbico	01-071-0969
29	41,59					
18	33,70					
10	56,51					
9	36,49					
100	23,73	Ye'elimita	$C_4A_3\bar{S}$	$(CaO)_4 \cdot (Al_2O_3)_3 \cdot SO_3$	Ortorrômico	01-085-2210
98	23,65					
33	33,74					
19	41,67					
19	41,56					
100	33,91	Ferrita	C_4AF	$(CaO)_4 \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	Ortorrômico	01-074-0803
50	33,54					
44	47,07					
41	32,05					
25	12,2					
100	25,41	Anidrita	$C\bar{S}$	$CaSO_4$	Ortorrômico	01-072-0916
33	31,34					
20	40,78					
18	38,62					
14	48,65					
100	42,82	Periclásio	M	MgO	Cúbico	01-074-1225
46	62,17					
12	36,86					
11	78,44*					
14	74,52					
100	32,19	Alita	C_3S	$(CaO)_3 \cdot (SiO_2)$	Monoclínico	01-086-0402
88	29,36					
87	32,50					
85	29,41					
77	34,36					

*Fora do intervalo analisado ($^{\circ}2\theta \leq 70^{\circ}$)

Para a análise quantitativa pelo método de Rietveld (refinamento), é essencial que a coleta de dados pela técnica de difração de raios X seja realizada apropriadamente (MCCUSKER *et al.*, 1999; JENKINS E SNYDER, 1996). A Tabela 3.10 apresenta as informações do ensaio de difração de raios X para a coleta dos difratogramas dos clínqueres/cimentos CSAB produzidos.

Tabela 3.10: informações da coleta dos difratogramas utilizados para quantificação de fases dos cimentos

Posição inicial [$^{\circ}2\theta$.]	10,0012	Tamanho da fenda de divergência [$^{\circ}$]	$1/4^{\circ}$
Posição final [$^{\circ}2\theta$.]	69,9832	Material do ânodo	Cu
Tamanho do passo [$^{\circ}2\theta$.]	0,0130	Configurações do gerador	40 mA, 45 kV
Scan Step Time [s]	97,9200	Modelo do difratômetro	Empyrean/Panalytical
Tempo de Medida [min]	30	Detector	PIXcel
Active Length [$^{\circ}2\theta$.]	3,35	Raio do goniômetro [mm]	240,00
Tipo da fenda de divergência	Fixed	Velocidade de giro	2s/rotação

Quanto ao refinamento pelo método de Rietveld, pode-se obter maiores informações sobre as etapas de análise e os parâmetros de avaliação de sua qualidade em Toby (2006), Speakman (2010a), Speakman (2010b), Gobbo *et al.* (2004), Gobbo (2009), Carvalho (1996), De la Torre e Aranda (2003), Cuesta *et al.*, (2013) e Gomes *et al.* (2014). A quantidade de ciclos de refinamento para um bom ajuste pode atingir a casa das centenas a depender da complexidade da estrutura do material (MCCUSKER *et al.*, 1999). As fontes das fichas utilizadas para a análise quantitativa das fases dos clínqueres CSAB, as quais contém a estrutura atômica do composto, são apresentadas na Tabela 3.11.

Tabela 3.11: fontes das fichas utilizadas para a análise quantitativa pelo método de Rietveld

Fases	Publicação
Belita	Jost et al. (1977)
Alita	Nishi et al. (1985)
Ye'elimita ortorrômbica	Calos et al. (1995)
Ye'elimita cúbica	Saalfeld e Depmeier (1972)
Ferrita	Redhammer et al. (2004)
Anidrita	Hawthorne e Ferguson (1975)
Periclásio	Hazen (1976)

O refinamento pelo método de Rietveld possui indicadores numéricos para a avaliação da qualidade do ajuste. O $R_{expected}$ (R_{exp}) ou índice esperado avalia a qualidade dos dados (SPEAKMAN, 2010b). O *weighted R profile* (R_{wp}) ou índice ponderado é utilizado para comparar os resultados calculados para os dados. O valor de R_{wp} abaixo de 15% torna o refinamento bem sucedido (DELHEZ *et al.*, 1993; MCCUSKER *et al.*, 1999; GOMES *et al.* 2014). Porém, recomenda-se que este valor seja inferior a 10% (SPEAKMAN, 2010b; GOBBO *et al.*, 2004).

O *goodness of fit* (GOF) ou χ^2 compara R_{exp} com R_{wp} , ver Equação 3.12 (SPEAKMAN, 2010b). É de consenso geral na literatura que quanto mais próximo de 1 for o valor do GOF melhor será ajuste do modelo. No entanto, Gomes et al. (2014) consideram um refinamento bem sucedido quando a análise apresentar valores de GOF inferiores a 2. Gobbo et al. (2004) defendem que esse valor geralmente deve ficar em torno de 3,5, já Speakman (2010b) admite valores para o GOF inferiores a 4, e outros autores (ANTONIASSI, 2010; GOBBO, 2009; CORDEIRO, 2009; GOMES *et al.*, 2014) consideram também um refinamento otimizado quando o GOF é menor que 5. Desta forma a Tabela 3.12 apresenta, em resumo, as recomendações presentes na literatura para os valores do GOF e do R_{wp} .

$$Goodness\ of\ fit = GOF = \chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (\text{Equação 3.12})$$

Tabela 3.12: indicadores estatísticos da análise quantitativa pelo método de Rietveld

Autor	GOF (<i>goodness of fit</i>)*	Qualidade
Consenso geral	$\approx 1,0$	Ideal
Gomes et al. (2014)	$< 2,0$	Bem sucedido
Gobbo et al. (2004)	$\approx 3,5$	Normal
Speakman (2010b)	$< 4,0$	Desejável
Consenso geral	$< 5,0$	Aceitável

*Recomenda-se também que o *weighted R profile* (R_{wp}) ou índice ponderado seja inferior a 10% (SPEAKMAN, 2010b; GOBBO *et al.*, 2004).

Os resultados da quantificação de fases pelo método de Rietveld dos cimentos foram correlacionados através de ajuste de função pelo método dos mínimos quadrados para a verificação de tendências entre formações de fases (ver critérios de qualidade do ajuste na Tabela 3.13, página 69).

3.3.3 Granulometria e Área superficial

Os cimentos CSAB experimentais foram submetidos ao ensaio de granulometria a laser. O objetivo deste ensaio foi avaliar a distribuição do tamanho de partículas dos cimentos produzidos para verificar a semelhança das curvas granulométricas. A distribuição granulométrica está associada à superfície específica do cimento, quanto maior a superfície específica maior será a velocidade das reações de hidratação. A análise de distribuição do tamanho de partícula (DTP) foi realizada por difração a laser em meio líquido à base de álcool isopropílico, em um equipamento CILAS *Particle Size Analyser*, modelo CILAS 1180 *Liquid* (CILAS, Orleans, França), no LACER/UFRGS. A faixa de análise utilizada foi de 0,04 a 2500 μm .

O ensaio de superfície específica também foi realizado com a colaboração da equipe do LACER/UFRGS. As áreas superficiais dos cimentos produzidos foram determinadas pelo modelo de Braunauer, Emmet e Teller (BET). Essa determinação é realizada a partir de isotermas de adsorção (BRUNAUER *et al.*, 1938). O instrumento calculou a área da superfície total da amostra através do nitrogênio adsorvido (m^2), a partir do volume de gás adsorvido (V) em função da pressão relativa (P/Po). A área superficial é então medida e dividida pelo peso total da amostra testada (g), a fim de se obter a área superficial específica (m^2/g) (WEBB E ORR, 1997).

3.3.4 Resistência à compressão

Nesta etapa foi necessária a produção de pastas (água e cimento) para moldagem em fôrmas e obtenção dos corpos de prova para a realização do ensaio de resistência à compressão, ver Figura 3.5. Foram adotados corpos de prova em escala reduzida, segundo o método proposto por Mehta (1974) para avaliação da resistência de cimentos ao ataque por sulfatos. O objetivo fundamental dessa proposta foi reduzir a quantidade de material necessário à execução do ensaio. Foram preparadas pastas com relação em massa água/cimento (a/c) igual a 0,45 (baseado em: CHEN E JUENGER, 2011) - conforme definido na página 65.



Figura 3.5: desmoldagem de corpos de prova para o ensaio de resistência à compressão

Moldaram-se corpos de prova cúbicos com medidas aproximadas de 1,3x1,3x1,3 cm, conforme mostra a Figura 3.6, os quais foram rompidos após 1, 3, 7, 28 e 60 dias para obtenção da resistência de ruptura à compressão. Os corpos de prova foram moldados e permaneceram submersos em água, saturada de cal, conforme procedimento padrão, em uma câmara úmida (etapa de cura) no LAMTAC-NORIE/UFRGS. Os mesmos foram rompidos no LACER/UFRGS em máquina de ensaio universal (Shimadzu UH-F2000KN). A velocidade de carregamento adotada foi de 0,2 N/mm².s.



Figura 3.6: aferição com paquímetro digital das medidas dos corpos de prova para a determinação da resistência à compressão das pastas de cimento

3.3.5 Expansibilidade

O ensaio de estabilidade dimensional foi realizado no LAMTAC-NORIE/UFRGS. Para realização do ensaio foi utilizada a norma NBR 11582: Cimento Portland - Determinação da expansibilidade de Le Chatelier (1991). A NBR 11582 (1991) recomenda a realização do ensaio de expansibilidade a frio e a quente. A cura inicial deve ser logo após a moldagem dos corpos de prova, os quais devem ser imergidos conjuntamente com as agulhas de Le Chatelier (servem de fôrma) em água a (23 ± 2) °C por (20 ± 4) h.

Devido à limitação da quantidade de cimento CSAB produzido, optou-se pela realização do ensaio de expansibilidade a quente com moldagem de apenas dois corpos de prova, sendo que o recomendado por norma seria a moldagem de três corpos de prova, ver Figura 3.7. Sob a ação da água quente (ebulição), as diferenças entre as medidas consecutivas do afastamento das agulhas são a forma de controle, de duas em duas horas são realizadas verificações até a observação da constância da abertura.

Também devido à limitação da quantidade de cimento produzido em laboratório, não foi realizado o procedimento para determinação da pasta de consistência normal, que exigia até 500g de cimento. Desta maneira, foi adotada a relação água/cimento (a/c) 0,45, a mesma utilizada para moldagem dos corpos de prova do ensaio de resistência à compressão. A mesma relação a/c foi adotada para a realização de todos os ensaios de hidratação, conforme definido na página 65.



Figura 3.7: corpos de prova do ensaio de estabilidade dimensional

3.4 FASE 4 - ESTUDO DA HIDRATAÇÃO DOS CIMENTOS

3.4.1 Água requerida

Foi deduzida uma equação para a determinação da água requerida pelos cimentos CSAB para a sua completa hidratação em função da sua composição de fases. Porém, foi adotado apenas uma porcentagem de água ($a/c = 0,45$) sobre a massa dos cimentos para a realização deste ensaio e continuação dos demais de hidratação. Para essa dedução, foram considerados as seguintes condições ideais do sistema, conforme estequiometria: 1) suficiência de sulfato de cálcio no sistema; 2) formação completa de etringita; 3) e o consumo total de portlandita gerada como produto de hidratação dos silicatos de cálcio.

Foi necessário o conhecimento prévio das massas moleculares de fases anidras e da demanda de água para a formação dos compostos hidratados: ye'elimita ($610,26 \text{ g.mol}^{-1}$), ferrita ($485,98 \text{ g.mol}^{-1}$), belita ($172,25 \text{ g.mol}^{-1}$; $4\text{H}_2\text{O}$), C-S-H ($360,50 \text{ g.mol}^{-1}$), anidrita ($136,14 \text{ g.mol}^{-1}$) e H_2O ($18,02 \text{ g.mol}^{-1}$). De acordo com as equações apresentadas no capítulo 2 de revisão, páginas 34 e 34, considerando a formação completa de etringita do AH_3 disponível, são necessários 54 mols de H_2O . A hidratação de 1 mol de belita depende de 2,5 mols de H_2O . Quanto à anidrita e à ferrita, 2 e 16 mols de H_2O , respectivamente. Assim, define-se a Equação 3.13.

$$\%H_2O = \%C_4A_3\bar{S} \cdot \left[54 \cdot \left(\frac{M_{H_2O}}{M_{C_4A_3\bar{S}}} \right) \right] + \%C_4AF \cdot \left[16 \cdot \left(\frac{M_{H_2O}}{M_{C_4AF}} \right) \right] + \%C\bar{S} \cdot \left[2 \cdot \left(\frac{M_{H_2O}}{M_{C\bar{S}}} \right) \right] + \%C_2S \cdot \left[2,5 \cdot \left(\frac{M_{H_2O}}{M_{C_2S}} \right) \right]$$

ou,

$$\%H_2O = \%C_4A_3\bar{S} \cdot \left[54 \cdot \left(\frac{18,02}{610,26} \right) \right] + \%C_4AF \cdot \left[16 \cdot \left(\frac{18,02}{485,98} \right) \right] + \%C\bar{S} \cdot \left[2 \cdot \left(\frac{18,02}{136,14} \right) \right] + \%C_2S \cdot \left[2,5 \cdot \left(\frac{18,02}{172,25} \right) \right]$$

resolvendo,

$$\%H_2O = 1,59 \cdot (\%C_4A_3\bar{S}) + 0,59 \cdot (\%C_4AF) + 0,26 \cdot (\%C\bar{S}) + 0,26 \cdot (\%C_2S)$$

(Equação 3.13)

A Equação 3,13 permitiu a avaliação da água requerida pelos cimentos experimentais a partir da variação da composição de fases. Porém, tendo em vista a comparação de resultados com outras pesquisas desenvolvidas, foi padronizada a relação água/cimento igual a 0,45 para o desenvolvimento dos estudos relacionados à hidratação, além dos ensaios de resistência à compressão e de expansibilidade (baseado em: CHEN E JUENGER, 2011; COSTA *et al.*, 2012; COSTA, 2013; DUARTE *et al.*, 2013; JEWELL *et al.*, 2009).

A relação a/c dotada parte do ensaio de resistência à compressão. A medida em que os corpos de prova foram sendo rompidos em idades específicas as amostras foram preparadas com paralização das reações de hidratação (com álcool isopropílico) para análise de produtos hidratados. Desta forma, existe compatibilidade entre todos os resultados apresentados no capítulo 4. Abranger/testar todas as relações requeridas por cada cimento, além de outras mais reduzidas que elevassem a resistência à compressão das pastas geraria uma larga extrapolação da matriz experimental que fugiria dos objetivos estabelecidos para esta tese. Assim, a equação desenvolvida auxiliou o entendimento dos resultados obtidos de grau de hidratação dos cimentos. A fixação da relação a/c na presente pesquisa a partir do ensaio de resistência à compressão possibilitou a correlação entre todos os resultados e a otimização da matriz experimental.

3.4.2 Calor de hidratação

Os ensaios de calor de hidratação dos cimentos experimentais foram realizados na Escola Politécnica da USP (POLI-USP) no Departamento de Engenharia Civil, na cidade de São Paulo, no Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência (LME). Foi utilizado um calorímetro isotérmico da marca TA *Instruments*, modelo TAM AIR, Figura 3.8. Este equipamento utiliza em média 10 gramas de material para realizar cada leitura.



Figura 3.8: canais do calorímetro - recipiente com pasta de cimento a ser adicionada ao equipamento

As amostras foram pesadas e misturadas conforme o seguinte procedimento: foi pesada a ampola de vidro; o cimento foi pesado e vertido para um saco plástico; a água foi pesada e também vertida para o saco plástico iniciando o tempo de contagem da hidratação (relação em massa água/cimento = 0,45); repouso por 1 (um) minuto com o saco plástico lacrado; passado o repouso, mistura manual por 2 minutos; o quarto minuto foi vertida a pasta de cimento para a ampola de vidro; no quinto e último minuto foi pesado o conjunto, lacrou-se a ampola de vidro sendo esta introduzida no calorímetro isotérmico.

Vale ressaltar que os 5 (cinco) minutos ocorridos desde o início da mistura da água com o cimento não afetam numericamente o cálculo do período de dormência e dos tempos de pega, os quais foram obtidos a partir das curvas de fluxo de calor, pois tal acréscimo aos tempos inicial e final de cada variável anula-se em decorrência da operação de subtração na determinação do intervalo. No entanto, os 5 minutos que antecederam a introdução da pasta ao equipamento foram contabilizados para o cálculo de início e fim dos períodos de dormência e de pega.

As massas das pastas ensaiadas são anotadas para normalizar o resultado e poder comparar as intensidades do calor acumulado e fluxo de calor, sendo necessário dividir o sinal gerado pelo calorímetro pela massa de amostra ensaiada. Vale ressaltar que nos primeiros 45 minutos de ensaio há uma grande troca de calor de toda a massa do sistema (amostra+ampola de vidro+tampa+abertura) com o meio ambiente do calorímetro, de modo que o sinal do equipamento não equivale exatamente ao calor da reação.

A Figura 3.9 mostra a metodologia utilizada para a determinação dos tempos de início e fim de pega para os cimentos CSAB experimentais. A metodologia apresentada não encontra-se validada pelo teste de Vicat. Nas condições normalizadas de ensaio¹⁹, o início de pega é o intervalo de tempo transcorrido desde a adição de água ao cimento até o momento em que a agulha de Vicat correspondente penetra na pasta até uma distância de (4 ± 1) mm da placa base. Já o fim de pega, é o momento na qual a agulha estabiliza a 0,5 mm na pasta. Para a realização desse ensaio é necessário pelo menos 500 g de cimento,

¹⁹ A norma que regulamenta este ensaio é a ABNT NM 65:2003 (2003) – Cimento Portland – Determinação do tempo de pega.

quantidade não atingida pela produção em laboratório de clínqueres experimentais neste trabalho.

Por outro lado, a execução do ensaio de calor de hidratação em microcalorímetro é possível com emprego de poucas gramas de material. Apesar da composição química de cimentos Portland e CSAB serem diferentes, principalmente, em relação a velocidade de hidratação das fases constituintes, a Figura 3.9 foi elaborada com o suporte de referências de cimento Portland sobre uma curva de fluxo de calor de um cimento CSAB (COSTA, 2013). A definição de uma metodologia, mesmo sem a referida validação, foi necessária para comparar os cimentos produzidos entre si quanto esse parâmetro tão importante para a indústria do cimento, que indica o tempo disponível para manusear o material após a sua mistura com a água.

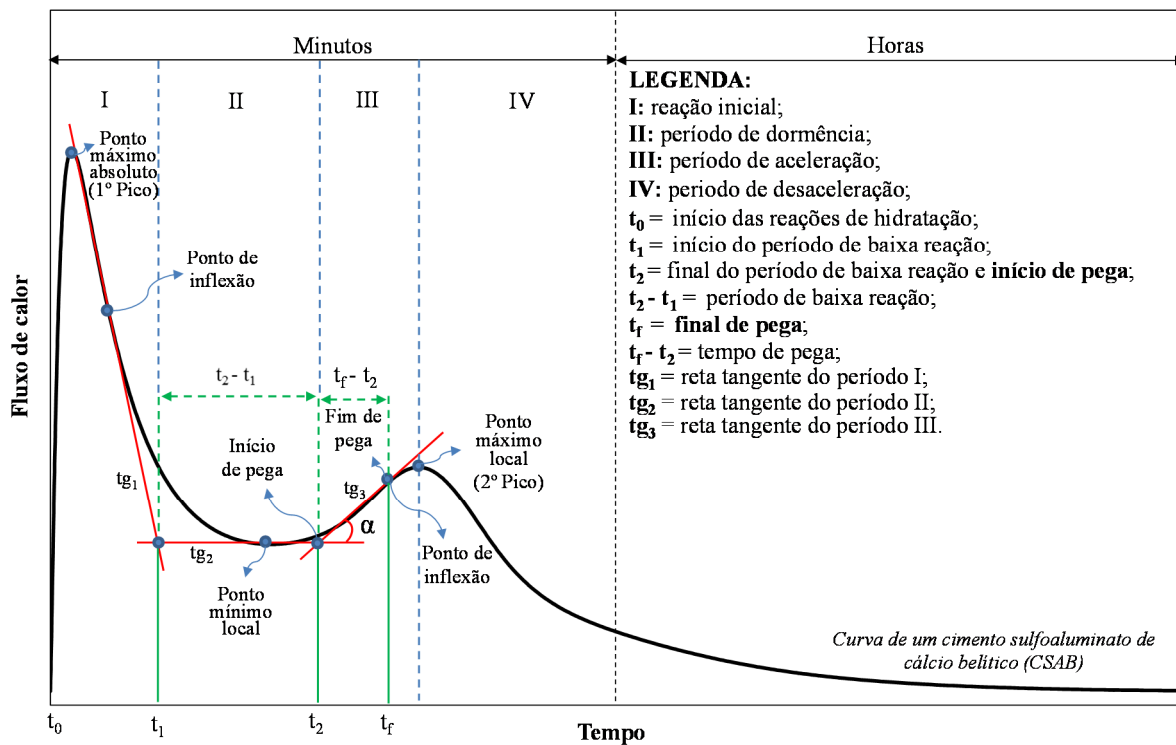


Figura 3.9: representação esquemática de curva de calor de hidratação e critérios para a determinação de variáveis (Baseado em: QUARCIONI, 2008; LYRA, 2010; ASSALI E LOH, 2011; MANTUANO NETTO, 2006; FARIA, 2004; LYRA *et al.*, 2012; BETIOLI, 2007; JAWED *et al.*, 1983; ZAMPIERI, 1989; COSTA, 2013; BULLARD *et al.*, 2011)

A partir das curvas de fluxo de calor obtidas no calorímetro isotérmico, pode-se definir o início do tempo de pega como o tempo correspondente ao final do período de dormência; e o final de pega corresponde ao tempo de ocorrência do ponto de inflexão da curva após o início de pega. As determinações são definidas por intersecção de retas tangentes à curva em três pontos específicos: ponto de inflexão após o primeiro pico, ponto mínimo

local subsequente (reta tangente horizontal) e ponto de inflexão antecedente ao segundo pico. Nos pontos de intersecção são traçadas retas perpendiculares ao eixo das abscissas, as quais determinam o período de dormência e o tempo de início de pega, assim como, uma linha de chamada vertical passante pelo segundo ponto de inflexão determina o tempo de final de pega do cimento.

Os valores das variáveis determinadas pelo ensaio de calor de hidratação para cada cimento CSAB experimental investigado foram correlacionados linearmente com os resultados obtidos nos ensaios de distribuição granulométrica, área superficial, resistência à compressão e difração de raios X mais quantificação pelo método de Rietveld. A Tabela 3.13 apresenta a escala adotada quanto à categorização do indicador estatístico R^2 , calculado por mínimos quadrados, da qualidade do ajuste linear.

Tabela 3.13: categorização do ajuste linear para a correlação dos resultados de calor de hidratação com parâmetros físico-químicos-mecânicos (utilizados também para a análise dos demais resultados)

Qualidade	R^2
Excelente	1,000
Ótima	0,950 - 0,999
Boa	0,900 – 0,949
Razoável	0,850 – 0,899
Fraca	< 0,850

3.4.3 Difração de raios X

Amostras das pastas dos cimentos experimentais foram submetidas ao ensaio de difração de raios X para a identificação e quantificação das fases formadas em várias idades de hidratação. As amostras nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias dos cimentos selecionados para o aprofundamento do estudo da hidratação (CSAB I-0%CzP, II-2%CzP e III-4%CzP) foram moídas com auxílio de almofariz na presença de álcool isopropílico, sendo passado o material na peneira de abertura $75\mu\text{m}$ após a secagem do material na temperatura máxima de 40°C , objetivando parar a hidratação.

A Tabela 3.14 mostra, em resumo, as informações básicas das fichas ICDD utilizadas para a identificação das fases hidratadas formadas nas pastas dos cimentos experimentais.

Para a análise quantitativa dos compostos hidratados pelo método de Rietveld foi adotado o mesmo procedimento descrito na página 58.

Tabela 3.14: fases hidratadas identificadas nas pastas dos cimentos CSAB experimentais

1ºs cinco picos principais		Fase	Abrev.	Fórmula química	Sistema Cristalino	Ficha ICDD
Posição (°2Theta)	Intensidade relativa					
9,06	100	Etringita	$C_6A\bar{S}_3H_{32}$ (AFt)	$Ca_6(Al(OH)_6)_2 \cdot (SO_4)_3 \cdot (H_2O)_{25,7}$	Hexagonal	01-072-0646
15,73	41					
22,87	31					
18,85	23					
34,91	20					
9,93	100	Monossulfato	$C_4A\bar{S}H_{12}$ (AFm)	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$	Hexagonal	00-045-0158
19,94	70					
38,10	40					
41,19	40					
43,69	40					
10,78	100	Hemicarboaluminato	$C_4A\bar{C}_{0,5}H_{12}$ (Hc)	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 0,5Ca(OH)_2 \cdot 0,5CaCO_3 \cdot 11,5H_2O$	Romboédrico*	00-041-0221
21,66	90					
30,98	50					
40,85	35					
44,34	35					
7,07	100	Stratlingita	C_2ASH_8	$Ca_2Al_2SiO_7 \cdot 8H_2O$	Romboédrico*	00-029-0285
21,24	70					
14,11	40					
31,08	20					
34,28	20					

*Sistema cristalino romboédrico ou trigonal (pode-se imaginar a morfologia típica de placas hexagonais empilhadas).

Foi adicionado uma porcentagem de 10% de fluoreto de lítio (LiF) sobre a massa de cada pasta após o procedimento de parar a hidratação, sendo a mistura homogeneizada com auxílio de almofariz. A adição de uma substância de teor conhecido deve-se à necessidade de quantificação da parcela amorfa das pastas (produtos de hidratação amorfos, tais como aluminatos e silicatos de cálcio hidratados). O LiF foi identificado nos difratogramas das pastas de cimento utilizando a ficha ICDD de código “00-004-0857”, pertence ao sistema cristalino cúbico e seu pico de maior intensidade se encontra na posição 45,0 [°2Theta].

A Tabela 3.15 apresenta, em resumo, a posição do pico principal de cada fase (entre outros importantes para a sua diferenciação) de cada fase identificada nos cimentos experimentais e pastas com a adição de fluoreto de lítio.

Tabela 3.15: posição [$^{\circ}2\theta$] dos picos de maior intensidade dos compostos identificados

Ficha ICDD	Fase	Posição [$^{\circ}2\theta$]	Intensidade (%)
00-029-0285	Stratlingita	7,07	100
01-072-0646	Etringita	9,06	100
00-045-0158	Monossulfato	9,93	100
00-041-0221	Hemicarboaluminato*	10,78	100
01-085-2210	Ye'elimita ortorrômbica	23,65	98
	Ye'elimita ortorrômbica	23,73	100
01-071-0969	Ye'elimita cúbica	23,66	100
01-072-0916	Anidrita	25,41	100
01-086-0402	Alita	29,36	88
01-083-0461	Belita	32,05	90
	Belita**	32,17	100
01-086-0402	Alita	32,19	100
01-074-0803	Ferrita	33,90	100
01-074-1225	Periclásio	42,82	100
00-004-0857	Fluoreto de lítio	44,98	100
01-086-0402	Alita	51,70	59

*Próximo ao hemicarboaluminato, o monocarboaluminato, cuja posição [$^{\circ}2\theta$] do pico principal fica em torno de 11,7 (código referência da ficha ICDD: 01-087-0493), não foi identificado nas pastas experimentais até os 28 dias de cura.

**Próxima à belita, a ternesita, cuja posição [$^{\circ}2\theta$] do pico principal fica em torno de 31,3 (ICDD: 01-088-0812), não foi identificada nos cimentos.

As fontes das fichas utilizadas para a análise quantitativa das fases hidratadas, as quais contém a estrutura atômica do composto, são apresentadas na Tabela 3.16

Tabela 3.16: fontes das fichas utilizadas para a análise quantitativa dos compostos hidratados pelo método de Rietveld

Fases	Publicação
Etringita	(GOETZ-NEUNHOEFFER E NEUBAUER, 2006)
Stratlingita	(RINALDI <i>et al.</i> , 1990)
Hemicarboaluminato	(TOMČE <i>et al.</i> , 2012)
Monossulfato	(ALLMANN, 1977)
Fluoreto de lítio (padrão interno)	(WYCKOFF, 1963)

3.4.4 Termogravimetria

Após os testes de DRX, para confrontação dos resultados, análises de TGA foram realizadas para identificar as fases hidratadas formadas em idades mais avançadas, tais como o hemicarboaluminato e a stratlingita. As amostras de pasta de cimento (I, II e III) na idade de 28 dias foram moídas com auxílio de almofariz na presença de álcool isopropílico, sendo passado o material na peneira de abertura 75 μ m após a secagem do material na temperatura máxima de 40°C, objetivando parar a hidratação e conservar a amostra até o momento da análise. As condições de ensaio estão descritas na página 53.

A Tabela 3.17 mostra os principais picos de temperatura de decomposição de fases hidratadas que podem estar presentes nas pastas de cimento CSAB.

Tabela 3.17: temperaturas de decomposição de diferentes produtos de hidratação

Fases	Temperatura de pico (°C)	Fonte
Monossulfato	≈ 180	Lothenbach et al. (2008)
	180 – 200	Ramachandran et al. (2002)
C-S-H	115 – 125	
Gipsita	140 – 170	
Portlandita	450 – 500	
Etringita	120 – 130	
AH ₃	260 – 330	Pelletier et al. (2010)
	200 - 300	
Hemicarboaluminato	800 – 850 (descarbonatação)	Duvallet (2014)
Stratlingita	≈ 150	Winnefeld e Lothenbach (2010)
		Song et al. (2014)
		Pelletier et al. (2010)

A Tabela 3.18 apresenta os fatores de conversão de cada fase para o cálculo de sua porcentagem em massa presente na amostra a partir da perda de massa em determinado intervalo de temperatura em função de dissociações decorrentes de desidratação ou descarbonatação.

Tabela 3.18: concentração de H₂O e CO₂ em diferentes produtos de hidratados

Fase (%)	Massa molar (g.mol ⁻¹)			Fator de conversão (M_{Total}/M_{nH_2O}) (M_{Total}/M_{nCO_2})
	Total	nCO ₂	nH ₂ O	
$\%Hc = \left(\frac{M_{Hc}}{M_{nH_2O}}\right) \cdot \%H_2O$ Hemicarboaluminato	354,29	22,00	216,24	1,64
				16,10
$\%AFm = \left(\frac{M_{AFt}}{M_{nH_2O}}\right) \cdot \%H_2O$ Monossulfoaluminato	406,34	0,00	216,24	1,88
$\%C - S - H = \left(\frac{M_{C-S-H}}{M_{nH_2O}}\right) \cdot \%H_2O$ Silicato de cálcio hidratado	360,50		72,08	5,00
$\%C\bar{S}H_2 = \left(\frac{M_{C\bar{S}H_2}}{M_{nH_2O}}\right) \cdot \%H_2O$ Gipsita	172,18		36,04	4,78
$\%CH = \left(\frac{M_{CH}}{M_{nH_2O}}\right) \cdot \%H_2O$ Portlandita	74,10		18,02	4,11
$\%AH_3 = \left(\frac{M_{AH_3}}{M_{nH_2O}}\right) \cdot \%H_2O$ Aluminato hidratado	78,00		27,02	2,89
$\%AFt = \left(\frac{M_{AFt}}{M_{nH_2O}}\right) \cdot \%H_2O$ Etringita	1.255,26		576,64	2,18
$\%C_2ASH_8 = \left(\frac{M_{C_2ASH_8}}{M_{nH_2O}}\right) \cdot \%H_2O$ Stratlingita	418,37		144,16	2,90

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 FASE 1 - CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1.1 Fluorescência de raios X

Os resultados de fluorescência de raios X de cada matéria-prima deram suporte para a realização dos cálculos teóricos de composição de fases, permitindo a execução e análise do experimento proposto nesta pesquisa. A Tabela 4.1 apresenta a composição de óxidos das matérias-primas empregadas neste estudo. Observa-se que o lodo de anodização do alumínio apresenta elevado teor de alumina e a cinza pesada elevado teor de sílica, porém com teor interessante para ser aproveitado. Dentre as matérias-primas convencionais: o calcário apresenta-se como a fonte principal de óxido de cálcio e magnésio, e secundariamente de sílica; a gipsita torna-se a principal fonte de sulfato e secundariamente de óxido de cálcio, porém sem a dissociação do CO₂ comparativamente ao calcário, o que é considerado positivo ambientalmente; ainda, a bauxita apresenta-se como fonte principal de Al₂O₃ e secundariamente de SiO₂ e Fe₂O₃.

Tabela 4.1: composição de óxidos das matérias-primas

Matérias-primas	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	Outras impurezas (%)	Perda ao fogo (%)
Gipsita	-	-	-	46,40	32,47	-	-	-	-	-	21,13
Calcário	12,92	2,26	1,36	0,06	41,18	3,99	-	0,66	0,14	0,33	37,16
Bauxita calcinada	10,00	75,00	12,70	-	0,03	0,05	-	0,19	1,14	0,66	0,23
Lodo de anodização seco*	1,88	73,59	0,46	20,53	0,64	0,25	1,16	0,17	-	1,23	0,09
Cinza pesada seca*	64,52	21,21	4,26	0,17	2,76	0,25	-	2,50	1,80	0,52	2,00

*Material seco em estufa durante 24 horas na temperatura de 100°C ±5.

Pires e Querol (2004) também caracterizaram uma amostra de cinza pesada da termoelétrica CGTEE localizada em Candiota/RS. O percentual dos óxidos SiO₂ e Al₂O₃ encontrados pelos referidos autores foram de 58,9 e 36,0%, respectivamente, contra 64,5 e 21,2% da amostra analisada nesta pesquisa.

4.1.2 Proporcionalamento

Foram realizadas simulações de composição de fases para os clínqueres CSAB a partir do aproveitamento de CzP e LAA em substituição à bauxita. Na Tabela 4.2, pode-se observar em cada interação as variações das porcentagens das matérias-primas. Nota-se que no clínquer CSAB referência não são empregados resíduos. O conteúdo máximo de CzP na última interação de mistura foi de 7,2%. Pode-se considerar esse percentual como o de saturação da mistura, ou seja, mesmo forçando um conteúdo de 8% de CzP, após a correção dos módulos químicos e do fator de saturação da cal, retorna-se a composição de fases estabelecida em 7,2% de CzP, ver Figura 4.1 a qual mostra o ponto de completa substituição da bauxita.

Por conseguinte, foi adotado o teor máximo de CzP na mistura igual a 6,0%, visto que, nessa interação o teor de belita aproxima-se de 60%, ver Tabela 4.5, enquanto a interação de 7,0% de CzP já ultrapassa 60% de belita, sendo essa a porcentagem máxima considerada para o cimento CSAB segundo Odler (2000). Além do clínquer CSAB referência, sem aproveitamento de resíduos, e do composto com 6,0% CzP, foram selecionados para produção dois clínqueres intermediários, sendo um deles com 2,0% de CzP e o outro com 4,0% de CzP, ver Tabela 4.4. Verifica-se que nas composições com resíduos selecionadas para a produção experimental dos clínqueres CSAB, o teor de LAA corresponde a aproximadamente 50% da CzP. Desta forma, tem-se a possibilidade de uma produção de cimento CSAB no Brasil da ordem de 4.398 mil toneladas anualmente.

Tabela 4.2: simulação das quantificações de matérias-primas

Cálculo teórico	Simulação (em destaque os clínqueres selecionados para a produção)								
	Referência	1	2	3	4	5	6	7	8*
Matérias-primas (%)									
Gipsita	15,4	14,7	13,9	13,2	12,3	11,6	10,9	10,0	9,8
Cinza pesada (CzP)	--	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	7,2
Lodo de anodização seco (LAA)	--	0,4	0,9	1,4	2,1	2,7	3,3	3,9	4,1
Relação LAA/CzP	--	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6
Bauxita calcinada	15,5	13,6	11,5	9,2	6,9	4,8	2,8	0,6	0,0
Calcário	69,0	70,4	71,7	73,2	74,5	75,9	77,2	78,5	78,9

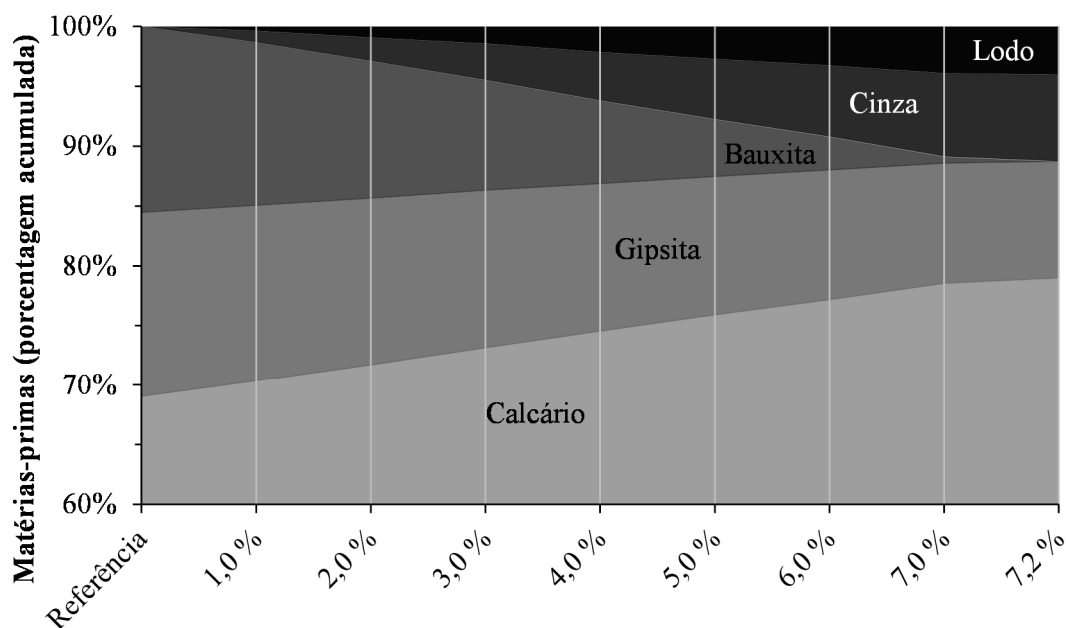
*A partir de 7,2% de cinza pesada ocorre a total substituição da bauxita na mistura.

A Tabela 4.3 apresenta o proporcionamento das matérias-primas nas farinhas precursoras dos clínques.

Tabela 4.3: percentual em massa de cada matéria-prima na composição das farinhas precursoras e denominação dos clínques/cimentos experimentais

Denominação	Porcentagem em massa (%)				
	Cinza Pesada (CzP)	Lodo (LAA)	Bauxita	Calcário	Gipsita
CSAB I – 0%CzP ou Referência	0,0	0,0	15,5	69,0	15,4
CSAB II – 2%CzP	2,0	0,9	11,5	71,7	13,9
CSAB III – 4%CzP	4,0	2,1	6,9	74,5	12,3
CSAB IV – 6%CzP	6,0	3,3	2,8	77,2	10,9

Com a substituição bauxita por CzP e LAA, observar-se um aumento gradativo do conteúdo de calcário e redução da contribuição da gipsita na composição da farinha, ver Figura 4.1. Em 7,2% de CzP na farinha ocorre a completa substituição da bauxita. Nessa condição, verifica-se que o teor de resíduos ultrapassa os 10%.



Simulações composicionais CSAB (%Cinza pesada - CzP)

■ Calcário ■ Gipsita ■ Bauxita ■ Cinza pesada ■ Lodo de anodização do alumínio

Figura 4.1: associada à Tabela 4.2 – simulação de composições de matérias-primas

A Figura 4.2 mostra o quanto de bauxita foi substituída na farinha precursora a partir da utilização do lodo. Assim, o LAA mostrou a sua potencialidade para composições com

outros resíduos para a produção de cimentos de base sulfoaluminato de cálcio, tais como a cinza volante (SAHU E MAJLING, 1994) e a escória de alto forno (BERETKA *et al.*, 1993), devido ao conteúdo de CaO, SiO₂ e Al₂O₃ presentes nos mesmos.

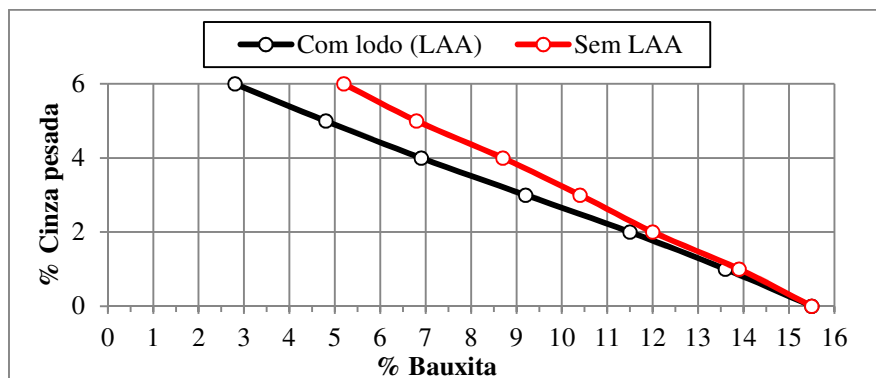


Figura 4.2: comparação da redução percentual da bauxita com o uso lodo de anodização do alumínio

A Tabela 4.4 mostra a composição de óxidos das interações realizadas com CzP e LAA, além da apresentação dos módulos químicos dos clínqueres simulados. Nota-se que é diretamente proporcional ao conteúdo de cinza pesada os teores de sílica, óxido de cálcio e magnésio. Os teores de alumina, ferrita e trióxido de enxofre sofrem redução a medida em que a bauxita é substituída pela combinação CzP-LAA, ver Figura 4.3.

Tabela 4.4: simulação de composição de óxidos dos clínqueres CSAB e parâmetros químicos

Cálculo teórico	Simulação (em destaque os clínqueres selecionados para a produção)								
	Referência	1	2	3	4	5	6	7	8*
SiO ₂	14,7	15,7	16,6	17,7	18,7	19,7	20,6	21,6	21,9
Al ₂ O ₃	18,6	17,4	16,1	14,7	13,4	12,1	10,9	9,6	9,2
Fe ₂ O ₃	4,1	3,9	3,6	3,3	3,0	2,7	2,4	2,1	2,1
SO ₃	10,1	9,8	9,5	9,2	9,0	8,7	8,4	8,1	8,0
CaO	47,0	47,8	48,5	49,4	50,1	50,9	51,6	52,4	52,6
MgO	3,9	4,0	4,1	4,2	4,3	4,4	4,5	4,6	4,7
Outras impurezas	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Parâmetros químicos									
MA ≥ 1,0	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
0,3 ≤ P ≤ 3,8	1,6	1,5	1,4	1,4	1,3	1,2	1,1	1,0	1,0
Cm ≈ 1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1

*A partir de 7,2% de cinza pesada ocorre saturação da mistura.

Em decorrência dessas variações entre os conteúdos dos óxidos, tem-se um aumento gradativo da fase belita e redução da ye'elimita, ou seja, potencial redução da resistência inicial e do calor de hidratação dos cimentos experimentais. Os módulos químicos mantiveram-se com valores dentro dos limites adequados. Nota-se a consistência do módulo de alumina que regula a relação Al_2O_3/Fe_2O_3 , permanecendo constante, possibilidade permitida pelo lodo de anodização do alumínio devido à sua elevada pureza com reduzido conteúdo de sílica. O fator de saturação de sulfato (P) permaneceu acima de 1,0 e o da cal (Cm) próximo a 1,0. Esses valores garantem que as reações químicas para a formação das fases dos clíniques CSAB ocorram adequadamente.

A Figura 4.3 mostra graficamente a variação do conteúdo de óxidos em cada interação realizada. Em função da substituição da bauxita pela combinação CzP-LAA: obteve-se um aumento gradativo dos conteúdos de CaO e SiO_2 com redução de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e SO_3 . Essas alterações indicam que o aproveitamento da cinza pesada reduz a disponibilidade de óxidos essenciais para a síntese da fase ye'elimita e promove a formação de belita.

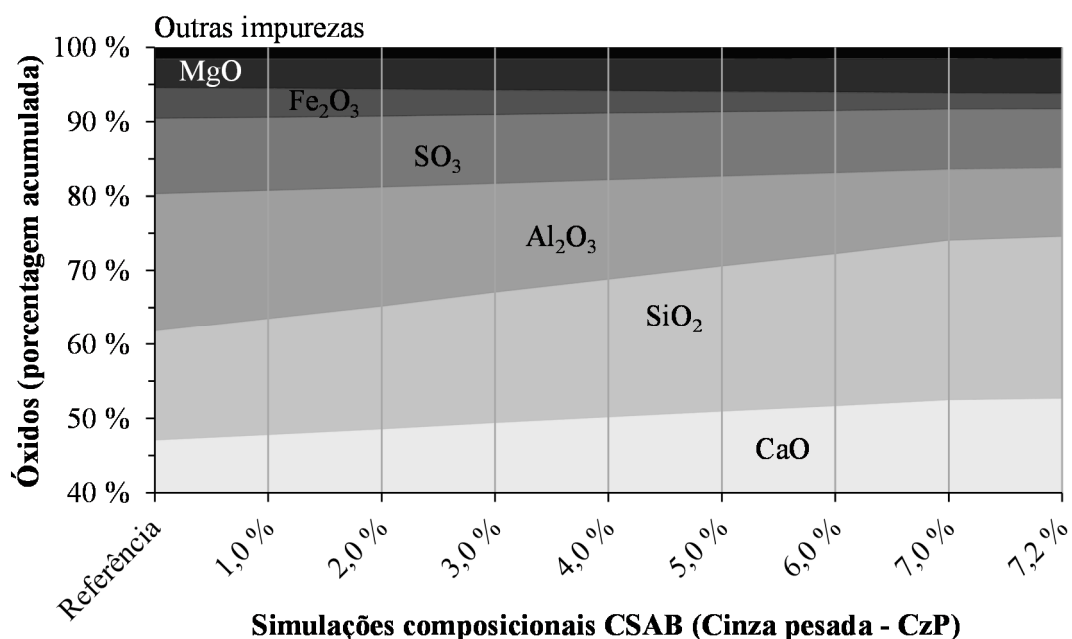


Figura 4.3: associada à Tabela 4.4 - simulação de composições de óxidos de farinhas precursoras

A substituição da bauxita por cinza pesada, apesar da correção dos módulos químicos, altera a composição teórica de fases em uma tendência de redução do conteúdo de ye'elimita e ferrita, com aumento da fase belita. A menor formação de ye'elimita em função da utilização da cinza pesada também modifica a quantidade da água requerida

desses cimentos, visto que ocorrerá a menor formação de etringita. Assim, os cimentos CSAB com maiores incrementos de CzP podem apresentar resistência à compressão reduzidas nas primeiras idades de hidratação. Pode-se esperar também menor calor de hidratação nas primeiras horas, algo positivo tratando-se de cimentos de rápida pega, pois ganha-se em mais tempo de manuseio do material do estado fresco para a moldagem.

Tabela 4.5: simulação de composições de fases e de água requerida

Cálculo teórico	Simulação (em destaque os clínqueres selecionados para a produção)								
	Referência	1	2	3	4	5	6	7	8*
Composição de fases (%)									
C ₄ AF	12,2	11,5	10,7	9,9	9,0	8,1	7,3	6,4	6,2
C ₄ A ₃ S̄	31,2	29,1	27,1	24,7	22,6	20,4	18,4	16,2	15,6
C ₂ S	41,4	44,0	46,8	49,9	52,7	55,6	58,3	61,3	62,1
C ₃ S̄	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
C	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
M	3,8	3,9	4,0	4,1	4,2	4,4	4,5	4,6	4,6
Outras impurezas**	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Água requerida (%)									
%H ₂ O	70,1	67,1	64,1	60,6	57,5	54,3	51,3	48,1	47,3

*A partir de 7,2% de cinza pesada ocorre saturação da mistura.

**Porcentagem em massa agregada ao clínquer por óxidos menores presentes nos precursores: Cl; Cr₂O₃; CuO; K₂O; MnO; Na₂O; NiO; P₂O₅; Rb₂O; SnO₂; SrO; TiO₂; ZnO e ZrO₂.

Na Tabela 4.6, observa-se o aumento ou a redução do conteúdo proporcional de óxidos. Ressalta-se que o conteúdo de calcário na farinha precursora do clínquer CSAB aumenta em função da elevação do teor de cinza pesada na mistura, implicando maior formação da fase belita e menor da fase ye'elimita

Tabela 4.6: evolução observada do conteúdo de óxidos e de formação de fases ao longo da substituição da bauxita pelos resíduos CzP e LAA

Óxido	Com a substituição da bauxita por cinza pesada	Causas do aumento (↑) ou redução (↓)
CaO	↑	↑ fase belita
Al ₂ O ₃	↓	↓ fase ye'elimita
SiO ₂	↑	↑ fase belita
MgO	↑	↑ fase belita
SO ₃	↓	↓ fase ye'elimita
Fe ₂ O ₃	↓	↓ fase ferrita

Na Figura 4.4, observa-se graficamente os resultados apresentados na Tabela 4.5. Uma linha horizontal a 60% de belita define o limite de substituição da bauxita pelos resíduos cinza pesada e lodo de anodização do alumínio. Considerando o teor de 6,0% de cinza pesada, tem-se um aumento de 40,8% do conteúdo de belita em relação à composição de fases do clínquer referência CSAB I-0%CzP. Isso implica aumento do conteúdo de periclásio, visto que o calcário utilizado é a principal fonte de óxido de magnésio na mistura. A água requerida de hidratação varia de 47 a 70% entre os clínqueres/cimentos simulados. O %H₂O requerida mostra-se inversamente proporcional ao conteúdo de CzP.

A Figura 4.4 mostra que o conteúdo de belita nas misturas com 7,0 e 7,2% (porcentagem de CzP na farinha precursora) ultrapassa a porcentagem de 60% recomendada para o cimento CSAB (ODLER, 2000). O aproveitamento extremo da cinza pesada pode inviabilizar a produção desse cimento devido à possibilidade do material apresentar baixa resistência à compressão. O teor de ye'elimita sofre uma redução de 41,0%, enquanto o percentual de redução da ferrita é de 40,2% em relação à composição referência. Nota-se que a formação de belita preenche, percentualmente, o espaço gerado pela redução das fases ye'elimita e ferrita devido ao acréscimo de CzP à mistura precursora.

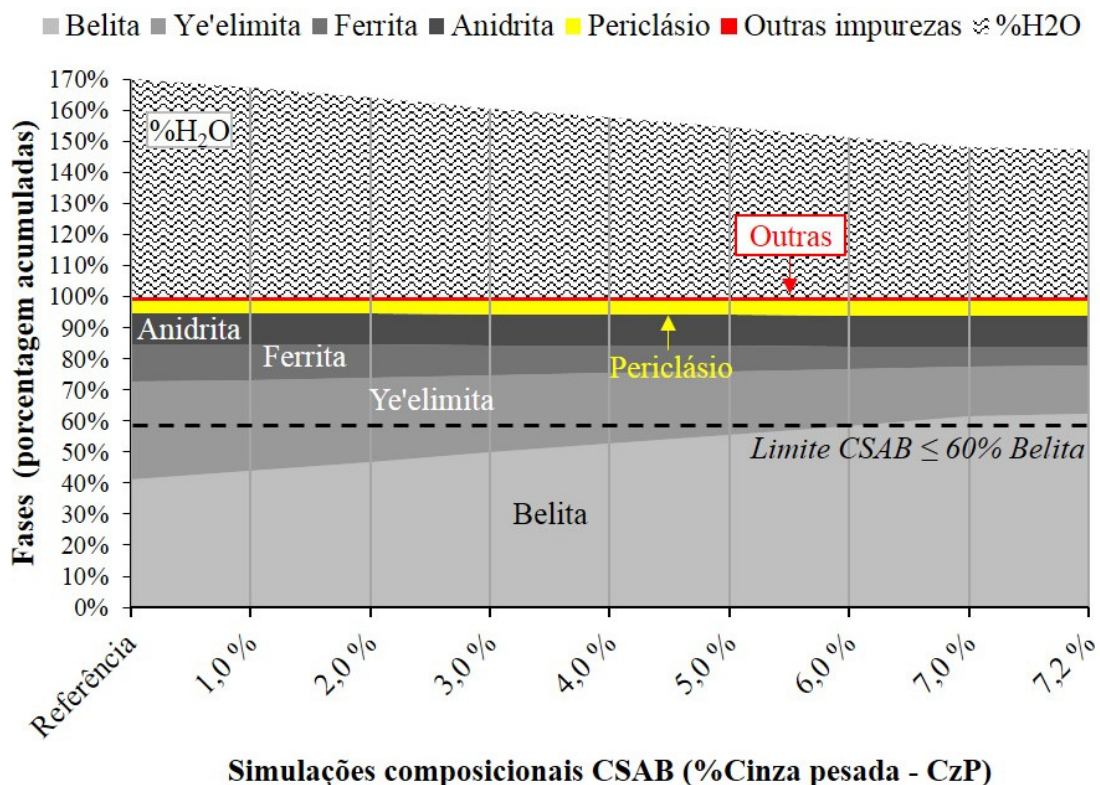


Figura 4.4: associada à Tabela 4.5 – simulação de composição de fases dos clínqueres CSAB a partir da substituição da bauxita por cinza pesada e lodo de anodização do alumínio

As matérias-primas precursoras sofreram perdas de massa ao longo da temperatura de queima. Na análise termogravimétrica das farinhas, página 85, tais perdas estão detalhadas. Então, torna-se interesse saber qual a contribuição efetiva de cada matéria-prima para a formação da massa mineral dos clínqueres produzidos, divergindo esse percentual daquele correspondente à composição da farinha. Na Tabela 4.7, pode-se observar que aumento relativo máximo da contribuição do calcário na massa final do clínquer CSAB IV-6%CzP foi de 15,7%; a gipsita e a bauxita sofreram redução de sua participação devido ao emprego de cinza pesada e lodo de anodização com valores máximos de 26,9% e 81,7%, respectivamente.

Tabela 4.7: contribuição de cada matéria-prima para a massa final dos clínqueres CSAB

Matérias-primas		CSAB I - 0% CzP (%)	CSAB II - 2% CzP (%)	CSAB III - 4% CzP (%)	CSAB IV - 6% CzP (%)
Materiais convencionais e resíduos	Calcário	61,1	64,2	67,5	70,7
	Gipsita	17,1	15,6	14,0	12,5
	Bauxita	21,8	16,3	10,0	4,0
	Cinza pesada (CzP)	0,0	2,6	5,4	8,1
	Lodo (LAA)	0,0	1,3	3,1	4,7
Resíduos que substituem a bauxita	LAA + CzP	0,0	3,9	8,5	12,8
Em relação à referência	Redução da bauxita	0,0	25,2	54,1	81,7
	Redução da gipsita	0,0	8,8	18,1	26,9
	Aumento do calcário	0,0	5,1	10,5	15,7

4.1.3 Granulometria

As farinhas experimentais foram submetidas ao ensaio de distribuição de tamanho de partículas por granulometria a laser a fim de verificar o tamanho médio das partículas e distribuição das mesmas, ver Figura 4.5. Observa-se semelhança entre as curvas de distribuição granulométrica. Porém nota-se um pequeno distanciamento para a direita da curva CSAB II – 2%CzP das demais, o que indica maiores diâmetros de tamanho dos grãos para a mesma porcentagem cumulativa.

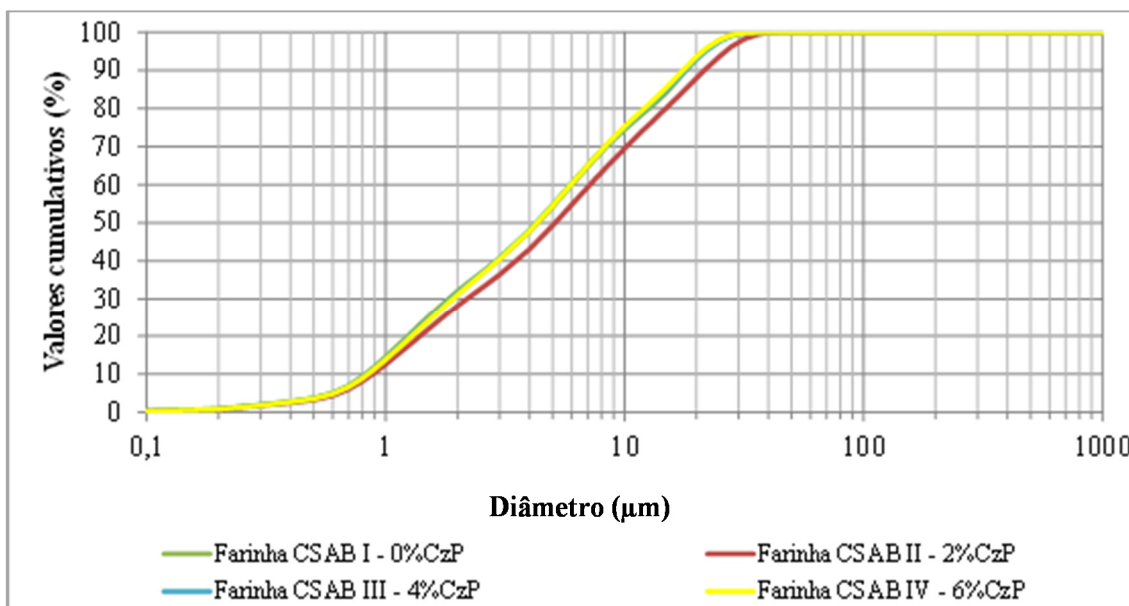


Figura 4.5: distribuição granulométrica das partículas das farinhas

A Tabela 4.8 apresenta os resultados de distribuição de tamanho de partículas das farinhas precursoras experimentais.

Tabela 4.8: distribuição de tamanho de partículas das farinhas (μm)

Diâmetro	CSAB I - 0%CzP	CSAB II - 2%CzP	CSAB III - 4%CzP	CSAB IV - 6%CzP
a 10%	0,82	0,88	0,83	0,84
a 50%	4,33	5,12	4,27	4,29
a 90%	18,04	21,59	17,97	17,57
médio	6,94	8,33	6,92	6,83

Deseja-se grãos com diâmetro de partícula inferior a 75 μm para que os constituintes químicos das matérias-primas possam reagir adequadamente durante o processo de clínquerização (CENTURIONE, 1993).

4.1.4 Termogravimetria

A Figura 4.6 compara as curvas de perda de massa ao longo da evolução da temperatura de quatro farinhas precursoras CSAB (0%, 2%, 4% e 6% de cinza pesada - CzP). Observa-se nas curvas de TG que as farinhas compostas com resíduo apresentam maior perda de massa, isto se deve à decomposição do lodo e ao conteúdo maior de calcário nessas

farinhas. Entre as temperaturas de 580 a 990°C, verifica-se a maior porcentagem de perda de massa, decorrente da descarbonatação do calcário, associada a emissão química de CO₂ para a atmosfera.

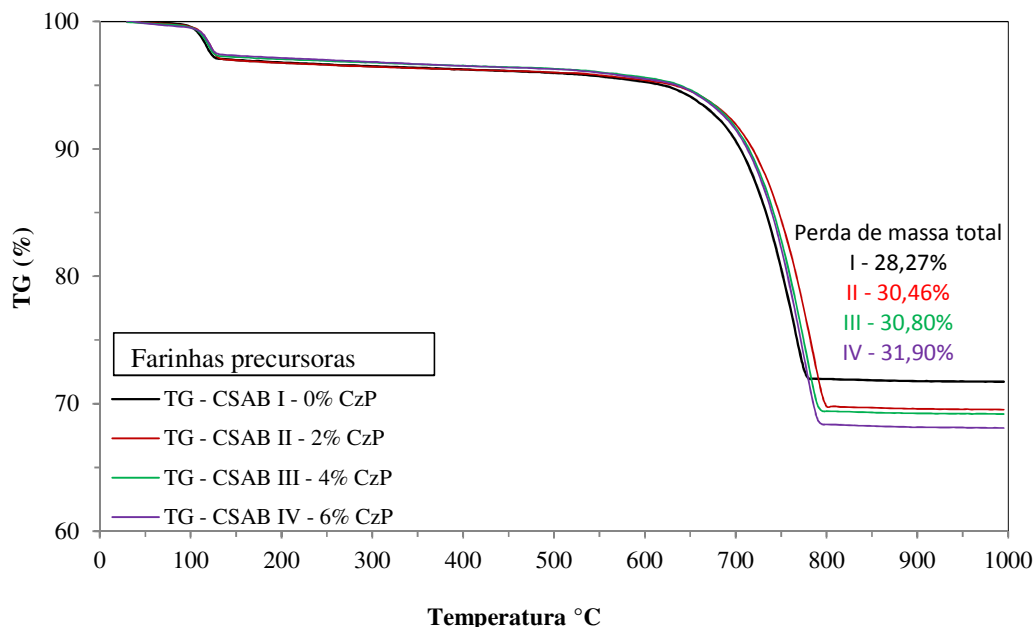


Figura 4.6: curvas termogravimétricas (TG) das farinhas precursoras sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C/min

A Tabela 4.9 mostra as emissões de CO₂ geradas pela descarbonatação da farinha dos clínqueres CSAB experimentais ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). A emissão dos clínqueres variou de forma crescente com o conteúdo de cinza pesada, no intervalo de 330,58 kg/tonelada (Referência) a 405,14 kg/tonelada (6% de CzP). O aumento relativo máximo da emissão foi de 22,52% em relação ao clínquer referência. Segundo Costa (2013), em clínqueres Portland a emissão de CO₂ gerada apenas pela calcinação da matéria-prima pode atingir até 501 kg/tonelada do material produzido. A redução desse tipo de emissão no CSAB I - 0% CzP seria igual a 170,42 kgCO₂ ou 34,02% menor em relação ao clínquer Portland. Quanto à máxima emissão atingida pelo “CSAB IV - 6% CzP”, tem-se ainda uma redução de 95 kgCO₂/tonelada em relação ao clínquer Portland, ou 19,13% inferior.

Quanto ao consumo energético, nas condições laboratoriais, todos os clínqueres CSAB consumiram 25,40 kWh para serem produzidos na temperatura de 1250°C (tempo total de queima = 5,08 h; potência do forno elétrico = 5 kW). Caso fosse produzido um clínquer Portland, o qual atingiria a temperatura de 1450°C, esse tempo total seria de 5,75 horas, resultando em um consumo energético de 28,75 kWh, ou 1,13 vezes superior à produção

dos clínqueres CSAB no mesmo forno. Esse fator deve se manter constante independente da fonte energética. No entanto, esse fator de consumo energético é inferior ao de descarbonatação apresentado para o caso mais crítico (CSAB IV-0%CzP), onde o clínquer Portland é 1,24 vezes superior.

A produção de clínqueres CSAB no forno utilizado (ver item 3.2, página 53) possibilitou apenas a produção de algumas centenas de gramas durante a queima realizada devido às implicações: tamanho do forno e dos cadinhos. Isso eleva o consumo energético e a emissão de CO₂ por unidade de massa de material produzido, algo que pode ser verificado fazendo algumas conversões relacionando a utilização de combustíveis para produção de energia elétrica, considerando ainda as reações completas de combustão.

Ao se pensar em um teor de adição para reduzir o fator clínquer do cimento Portland e igualar a sua emissão de CO₂ ao mesmo nível dos cimentos CSAB, foram considerados fatores referentes à descarbonatação e ao consumo energético. As parcelas de emissão (matérias-primas e energia) devem diluídas por unidade de massa ao passo que ocorre a redução do fator clínquer do cimento, ver Tabela 4.9. A parcela de adição ao cimento Portland para equilibrar a emissão de CO₂ quanto ao consumo energético equivale a 12% de forma constante devido à consideração de produção do clínquer Portland no mesmo tipo de forno, utilizando a mesma fonte energética, variando apenas o seu tempo de queima em relação ao clínquer CSAB.

Vale ressaltar que no Brasil, no qual se consome largamente cimentos Portland com adições, variando de 6 a 75%, a emissão média de CO₂ gira em torno de 660 kg/ton de cimento (LIMA E JOHN, 2010). Em harmonia com (PASSUELLO *et al.*, 2014; COSTA, 2013), na comparação realizada na Tabela 4.9, os clínqueres/cimentos CSAB possuem os menos patamares de emissão do cimento Portland CP IV, o qual possui teor de adição (material pozolânico e carbonático) variando de 15 a 55%.

Tabela 4.9: quantificação da emissão de CO₂ por tonelada de clínquer CSAB decorrente do processo de descarbonatação da farinha

Farinha CSAB	Perda de massa (%)		Emissão de CO ₂ /tonelada de farinha (kg)	Emissão de CO ₂ /tonelada de clínquer (kg) = $\left[\frac{1000 \cdot (\%Descarbonatação)}{100 - \%Total} \right]$ (EC _{CSAB})	Teor de adição equivalente cimento Portland*		
	Total	Descarbonatação			$= \left[1 - \left(\frac{EC_{CSAB}}{EC_{Portland}} \right) \right]$ $+ \left[1 - \left(\frac{CE_{CSAB}}{CE_{Portland}} \right) \right]$		
0% CzP	28,27	23,72	237,20	330,68	34%	+ 12%	46%
2% CzP	30,46	26,02	260,20	374,17	25%		37%
4% CzP	30,80	26,59	265,90	384,25	23%		35%
6% CzP	31,90	27,59	275,90	405,14	19%		31%

Onde:

EC -Emissão de CO₂ por unidade de massa do clínquer;

CE – Consumo Energético (Potência do equipamento forno x Tempo de funcionamento).

*Considerar: EC_{Portland} = 501 kgCO₂/ton (COSTA, (2013)); CE_{CSAB} = 25,40 kWh; e CE_{Portland} =28,75 kWh.

A Figura 4.7 compara as derivadas da curva de TG (DTG) das 4 (quatro) farinhas precursoras CSAB. Li *et al.* (2001) também identificaram os picos 2 e 3 correspondentes a uma perda de massa resultante da desidratação da gipsita e à decomposição do CaCO₃, ver Tabela 4.10. No referido estudo, as temperaturas de pico foram observadas a 125,1 °C e 795,9 °C, respectivamente.

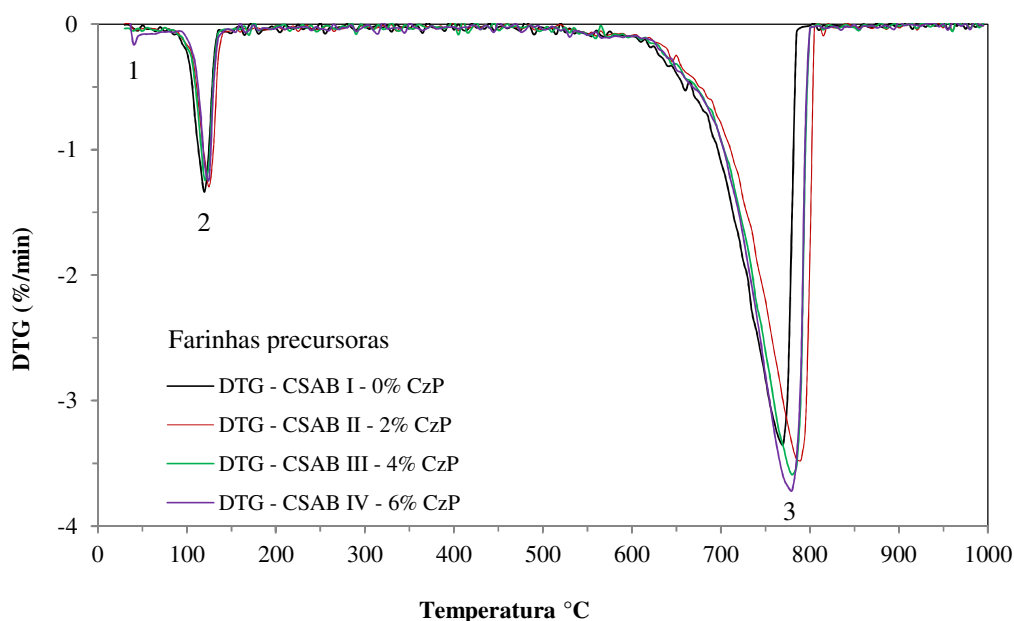


Figura 4.7: curvas da derivada termogravimétrica (DTG) das farinhas precursoras dos clínqueres CSAB sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C/min

Pode-se observar na Tabela 4.10 que a perda de massa no intervalo compreendido entre 100 e 260°C, relacionado à desidratação da gipsita, sofre uma redução de 2,98% (farinhas com menos cinza) para 2,55% (farinhas com mais CzP). A quantidade de gipsita empregada nessas farinhas decresce a medida que menos ye'elimita é formada no clínquer.

A Tabela 4.10 apresenta a tradução dos picos da curva derivada termogravimétrica identificados na Figura 4.7.

Tabela 4.10: eventos determinados na TG/DTG para as farinhas precursoras dos clínqueres CSAB

Evento	Farinha CSAB	Fenômeno	Temperatura de pico	*Tp.(°C)	Perda de massa (%)
1	I	Perda de umidade	30 – 100 (MARTINS, 2006)	50	0,43
	II				0,43
	III				0,47
	IV				0,51
2	I	Desidratação: Gipsita – CaSO ₄ .2H ₂ O	100 – 260 (MARTINS, 2006)	130	2,98
	II				2,99
	III				2,66
	IV				2,55
3	I	Decomposição: Carbonato de cálcio – CaCO ₃	580 – 990 (ODLER, 2000; FILIPPIDIS <i>et al.</i> , 1996)	790	23,72
	II				26,02
	III				26,59
	IV				27,59
Perda de massa Total	I	Farinha precursora	30 - 1000		28,27
	II				30,46
	III				30,80
	IV				31,90

* temperatura no pico na curva DTG.

A menor quantidade de gipsita (CaSO₄.2H₂O) empregada nessas farinhas também contribui para isto, visto que, constitui-se de uma fonte de CaO sem emissão de CO₂. Na curva de DTG da farinha CSAB II – 0%CzP, nota-se um leve deslocamento para a direita do terceiro pico relacionado a descarbonatação da calcita presente no calcário; isto pode estar relacionado com o maior diâmetro médio das partículas apresentado pela farinha II; porém, a curva de perda de massa associada mostra que a descarbonatação ocorreu adequadamente quando comparadas as demais farinhas.

4.2 FASES 2 E 3- CARACTERIZAÇÃO DOS CLÍNQUERES/CIMENTOS

4.2.1 Análises de MEV-EDS

Estão apresentadas a seguir as imagens de MEV e os espectros de EDS coletados a partir de amostras dos clínqueres CSAB produzidos. O sinal de Au (ouro) encontra-se presente nos espectros de EDS, o qual surge devido à metalização da superfície da amostra utilizada para aumentar a condutividade elétrica.

A Figura 4.8 mostra uma imagem de MEV do clínquer CSAB I-0%CzP (centro). Dois cristais de belita e ye'elimita foram identificados através do espectro de EDS, os quais também compõe a Figura 4.8. Observa-se que as partículas de belita e ye'elimita possuem diâmetro inferior a 5 μm . Segundo (SONG *et al.*, 2014; ODLER, 2000), os cristais das fases do cimento CSAB possuem diâmetro entre 1 e 10 μm . O espectro de EDS da belita indica a composição elementar dessa partícula: Si, O e Ca e um pouco de Mg e Al (e outros traços menores).

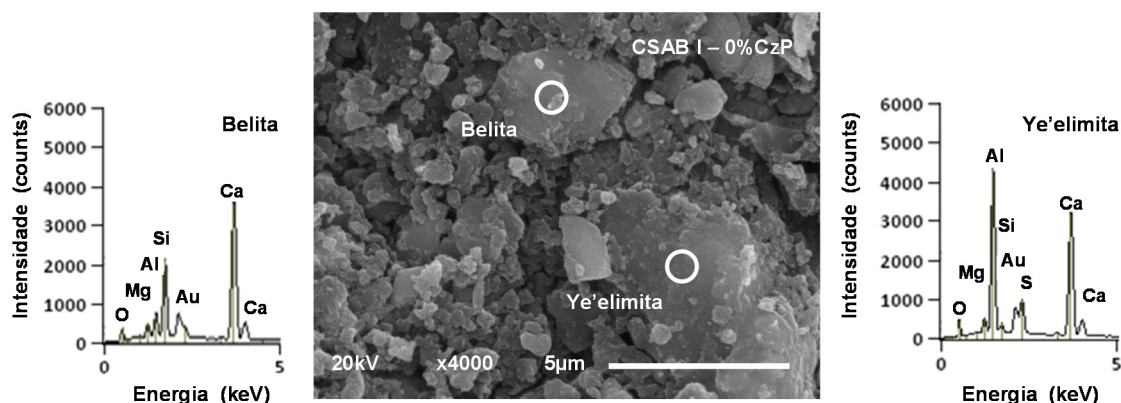


Figura 4.8: imagem de MEV (centro) e espectros de EDS do clínquer CSAB I – 0%CzP; identificação das fases belita e ye'elimita

A confirmação da presença de belita pode ser verificada na Tabela 4.11. Portanto, essa fase encontra-se estabilizada com um pouco de MgO e Al₂O₃ e por outros traços menores de: Na₂O, K₂O, TiO₂ e Fe₂O₃ (ver Tabela 4.11). A Figura 4.9 e a Tabela 4.12 também apresentam a identificação de cristais de belita no clínquer CSAB I-0%CzP, nota-se as mesmas características verificadas na Tabela 4.11. Kim e Hong (2004) investigaram a estabilização do polimorfo β -C₂S por íons menores: Al³⁺, B³⁺, P⁵⁺, Fe³⁺, S⁶⁺ e K⁺. Os autores observaram que o tipo de íon estabilizante e a sua concentração possuem efeito

determinante para a formação desse polimorfo, na qual ocorre a substituição do Si^{4+} pelos íons menores.

Desta forma, a razão atômica Si/Ca da fase pura C_2S pode ser superior a encontrada na belita sintetizada na presença de impurezas. Em relação à partícula de ye'elimita, no seu espectro de EDS consta os seguintes elementos: Al, O, S e Ca e um pouco de Mg e Si (e outros). A fase ye'elimita encontra-se estabilizada com um pouco de MgO e SiO_2 e traços menores de: Na_2O , K_2O e Fe_2O_3 (Tabela 4.11). Segundo Taylor (1990), as razões atômicas menores para a fase belita são: Mg/Ca (0,01); Al/Ca (0,04); Fe/Ca (0,01); K/Ca (0,02) e Na/Ca (0,005). Foi verificado que a maioria das razões atômicas menores possui valores acima da composição típica da fase belita (ver Tabela 4.20, página 97). Isso sugere que pequenos depósitos de óxidos (ou compostos) presentes na superfície das partículas investigadas foram computados, somando-se a parcela constituinte da estrutura cristalina. Em relação à fase ye'elimita, a razão atômica Fe/Ca pode alcançar até 0,01 a partir da substituição do Al_2O_3 por Fe_2O_3 (SCHMIDT E POLLMANN, 1999). Nos resultados obtidos esse valor varia de 0,02 a 0,07 (ver Tabela 4.22, página 99), o que sugere as mesmas considerações referentes às partículas de belita.

Tabela 4.11: associada à Figura 4.8 – fases belita e ye'elimita presentes no clínquer CSAB I – 0%CzP: relações entre frações molares com o elemento cálcio

CSAB I – 0%CzP: Fases belita e ye'elimita – Relações entre frações molares								
Pontos	Na/Ca	Mg/Ca	Al/Ca*	Si/Ca*	S/Ca	K/Ca	Ti/Ca	Fe/Ca
Belita	0,02	0,09	0,13	0,45	0,00	0,01	0,01	0,03
Ye'elimita	0,01	0,12	1,05	0,08	0,08	0,02	0,00	0,07

*Os valores característicos das relações Al/Ca (ye'elimita) e Si/Ca (belita) são, respectivamente, iguais a 1,50 e 0,50.

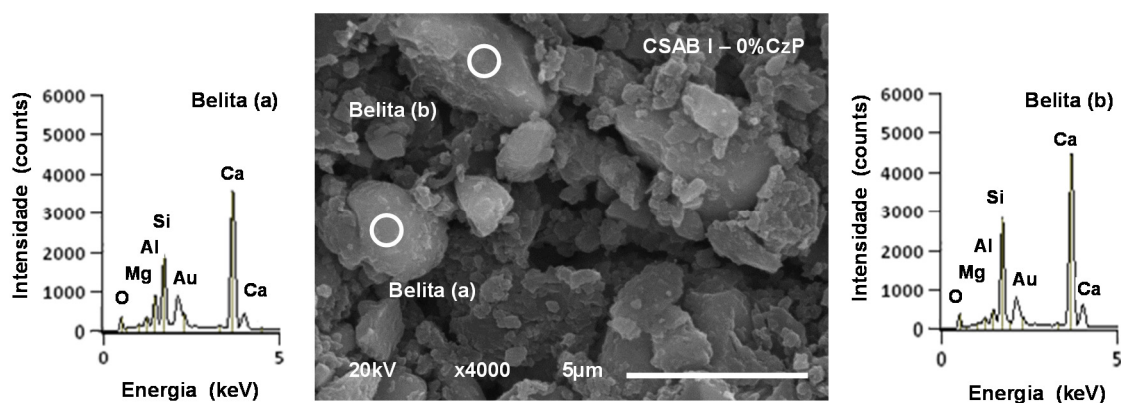


Figura 4.9: imagem de MEV (centro) e espectros de EDS do clínquer CSAB I – 0%CzP; identificação da fase belita

Tabela 4.12: associada à Figura 4.9 – fase belita presente no clínquer CSAB I – 0%CzP: relações entre frações molares com o elemento cálcio

CSAB I – 0%CzP: Fase belita– Relações entre frações molares								
Pontos	Na/Ca	Mg/Ca	Al/Ca	Si/Ca*	S/Ca	K/Ca	Ti/Ca	Fe/Ca
Belita (a)	0,02	0,07	0,17	0,43	0,00	0,02	0,01	0,03
Belita (b)	0,01	0,03	0,13	0,52	0,00	0,01	0,00	0,02

*O valor característico da relação Si/Ca da fase belita é igual a 0,50.

A Figura 4.10 mostra uma imagem de MEV do clínquer CSAB II–2%CzP, na qual dois cristais de ye'elimita são destacados com a representação de seus respectivos espectros de EDS, compondo conjuntamente a Figura 4.10. Os espectros de EDS da partícula de ye'elimita indica a composição elementar característica: Al, O, S e Ca e um pouco de Mg e Si (e outros elementos menores). Na Tabela 4.11, confirma-se a fase ye'elimita, a qual encontra-se estabilizada com MgO e SiO₂ e traços menores de: Na₂O, Fe₂O₃ (ver Tabela 4.13). Observa-se em uma das partículas de ye'elimita (b) a boa formação do cristal, hábito poligonal, com diâmetro próximo a 5 µm. A diferença da intensidade do pico de Al no espectro de EDS pode estar associada ao tipo de estrutura cristalina da fase ye'elimita (cúbica ou ortorrômbica). Nota-se que a partícula de ye'elimita (b) apresenta o pico mais intenso de Al no espectro de EDS em relação a ye'elimita (a), assim possui o hábito poligonal bem definido e tende a morfologia cúbica. Na Tabela 4.13, a ye'elimita (a) apresenta-se com menor relação Al/Ca.

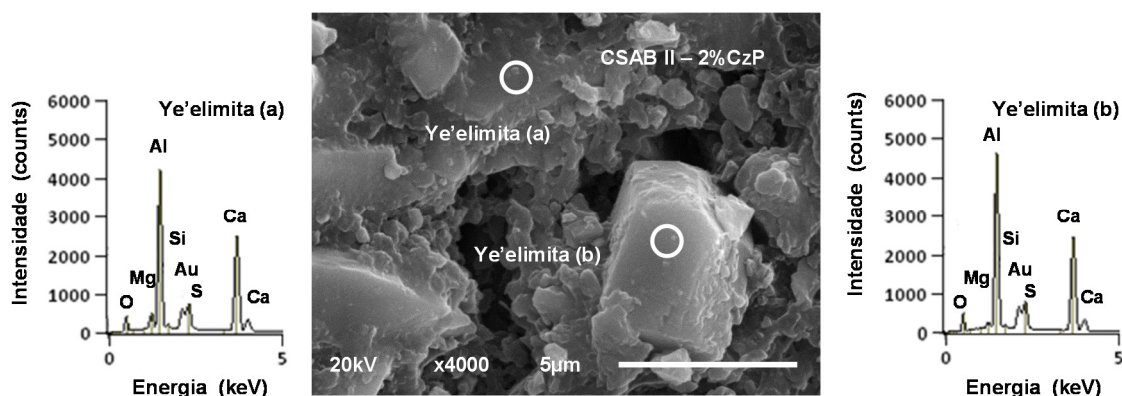


Figura 4.10: imagem de MEV (centro) e espectros de EDS do clínquer CSAB II – 2%CzP; identificação da fase ye'elimita

Tabela 4.13: associada à Figura 4.10 – fases belita e ye’elimita presentes no clínquer CSAB II – 2%CzP: relações entre frações molares com o elemento cálcio

CSAB II – 2%CzP: Fase ye’elimita – Relações entre frações molares								
Pontos	Na/Ca	Mg/Ca	Al/Ca*	Si/Ca	S/Ca	K/Ca	Ti/Ca	Fe/Ca
Ye’elimita (a)	0,01	0,15	1,29	0,06	0,08	0,00	0,00	0,03
Ye’elimita (b)	0,00	0,06	1,41	0,04	0,08	0,00	0,00	0,04

*O valor característico da relação Al/Ca da fase ye’elimita é igual a 1,50.

A Figura 4.11 mostra uma imagem de MEV do clínquer CSAB II–2%CzP, ao centro, e dois espectros de EDS das fases belita e ye’elimita que compõem a Figura 4.11. A partícula de belita apresenta diâmetro da ordem de 1,5 µm e a ye’elimita próximo a 5 µm. O espectro de EDS da belita indica a composição elementar característica: Si, O e Ca, estabilizada por elementos menores (ver Tabela 4.14). No espectro de EDS da partícula de ye’elimita, os seguintes elementos são identificados: Al, O, S e Ca e um pouco de Mg e Si (e outros menores). A fase ye’elimita encontra-se estabilizada com MgO e SiO₂ e por traços de: Na₂O, K₂O e Fe₂O₃ (Tabela 4.14).

A partícula de ye’elimita destacada na Figura 4.11 e a analisada na Figura 4.8 possuem baixa relação Al/Ca, próxima a 1,00. Ao contrário da partícula mostrada na Figura 4.10 (ye’elimita “b”), cuja valor da relação Al/Ca foi igual a 1,41 (ver Tabela 4.13), aproximando-se do valor correspondente a fase pura sendo igual a 1,5. Na Tabela 4.14, pode-se observar a baixa relação Al/Ca da partícula de ye’elimita identificada. Indica-se, portanto, a maior participação de elementos menores na estabilização da fase ye’elimita.

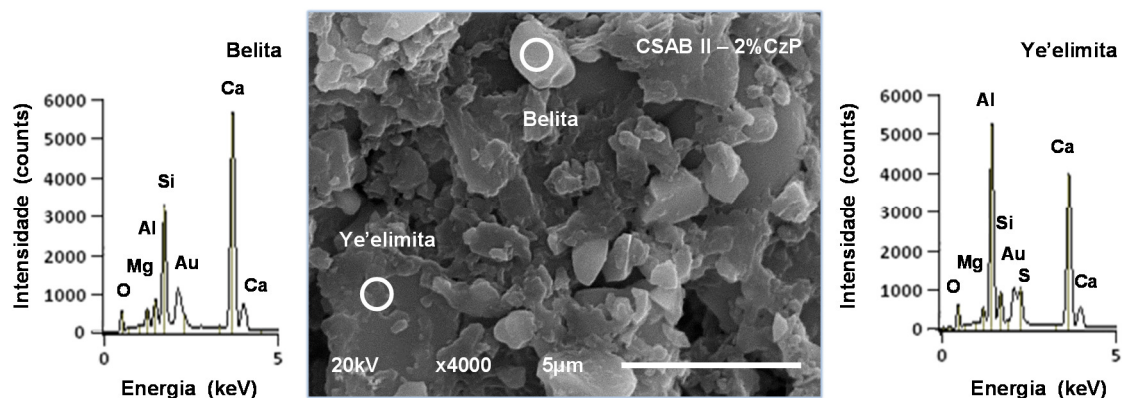


Figura 4.11: imagem de MEV (centro) e espectros de EDS do clínquer CSAB II – 2%CzP; identificação das fases belita e ye’elimita

Tabela 4.14: associada à Figura 4.11 – fases belita e ye’elimita presentes no clínquer CSAB II – 2%CzP: relações entre frações molares com o elemento cálcio

CSAB II – 2%CzP: Fases belita e ye’elimita – Relações entre frações molares								
Pontos	Na/Ca	Mg/Ca	Al/Ca*	Si/Ca*	S/Ca	K/Ca	Ti/Ca	Fe/Ca
Belita	0,00	0,08	0,09	0,45	0,00	0,01	0,01	0,01
Ye’elimita	0,01	0,04	1,02	0,13	0,04	0,01	0,00	0,02

*Os valores característicos das relações Al/Ca (ye’elimita) e Si/Ca (belita) são, respectivamente, iguais a 1,50 e 0,50.

Tem-se ainda que a maior intensidade do pico de Al no espectro de EDS das partículas de ye’elimita pode influenciar na morfologia do cristal. Destaca-se a morfologia poligonal comum às partículas de ye’elimita apresentadas na Figura 4.10 (CSAB II–2%CzP: ye’elimita “b”) e na Figura 4.12 (CSAB III – 4%CzP). Nos resultados de DRX, página 106, verifica-se que existe a formação de estruturas cristalinas diferentes da fase ye’elimita (cúbica e ortorrômbica) em todos os clínqueres experimentais. No entanto, a taxa de formação de ye’elimita cúbica/ortorrômbica varia com o aumento do teor de cinza pesada na farinha precursora do clínquer CSAB.

A Figura 4.12 mostra uma imagem de MEV do clínquer CSAB III–4%CzP mais os Espectros de EDS das fases belita e ye’elimita, compondo a Figura 4.12. As partículas destacadas possuem diâmetro próximo a 5 µm. Os respectivos espectros de EDS indicam as composições elementares características. Na Tabela 4.15, observa-se a estabilização das fases a partir de impurezas. A partícula de belita destacada apresenta o hábito esférico (comum). A partícula de ye’elimita apresenta-se com morfologia poligonal bem definida, tendendo à morfologia cúbica, alinhando-se ao valor da relação Al/Ca mais elevado, sendo igual a 1,28. Em relações Al/Ca abaixo de 1,20, nota-se uma morfologia diferenciada em relação à forma cúbica (ver Tabela 4.25, página 102).

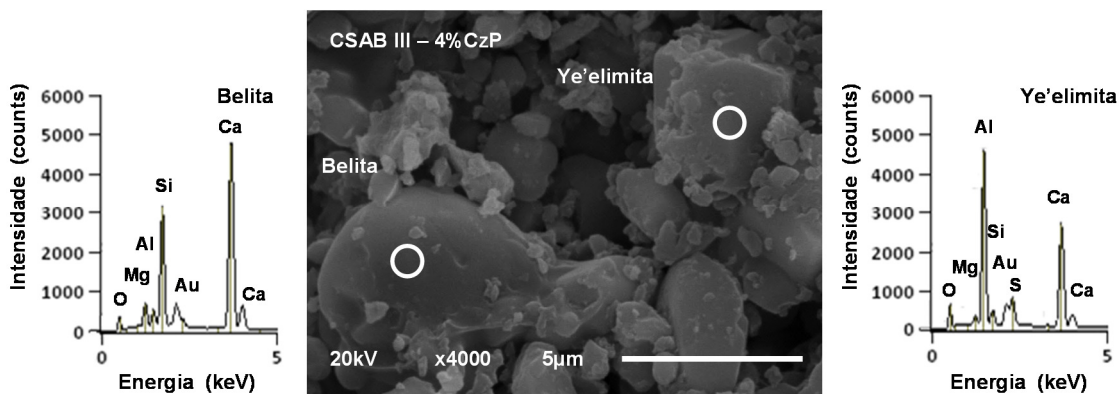


Figura 4.12: imagem de MEV (centro) e espectros de EDS do clínquer CSAB III – 4%CzP; identificação das fases belita e ye'elimita

Tabela 4.15: associada à Figura 4.12 – fases belita e ye'elimita presentes no clínquer CSAB III – 4%CzP: relações entre frações molares com o elemento cálcio

CSAB III – 4%CzP: Fases belita e ye'elimita – Relações entre frações molares								
Pontos	Na/Ca	Mg/Ca	Al/Ca*	Si/Ca*	S/Ca	K/Ca	Ti/Ca	Fe/Ca
Belita	0,00	0,13	0,06	0,51	0,00	0,00	0,01	0,01
Ye'elimita	0,01	0,06	1,28	0,16	0,07	0,01	0,00	0,02

*Os valores característicos das relações Al/Ca (ye'elimita) e Si/Ca (belita) são, respectivamente, iguais a 1,50 e 0,50.

A Figura 4.13 mostra uma imagem de MEV do clínquer CSAB III–4%CzP com dois espectros de EDS de dois cristais de belita. Os espectros de EDS indicam a composição das partículas: Ca, O, Si e um pouco de Mg e Al (e outros menores indicados na Tabela 4.16). Assim, confirma-se a presença das partículas de belita (valor da relação Si/Ca próximo a 0,50 - Tabela 4.16).

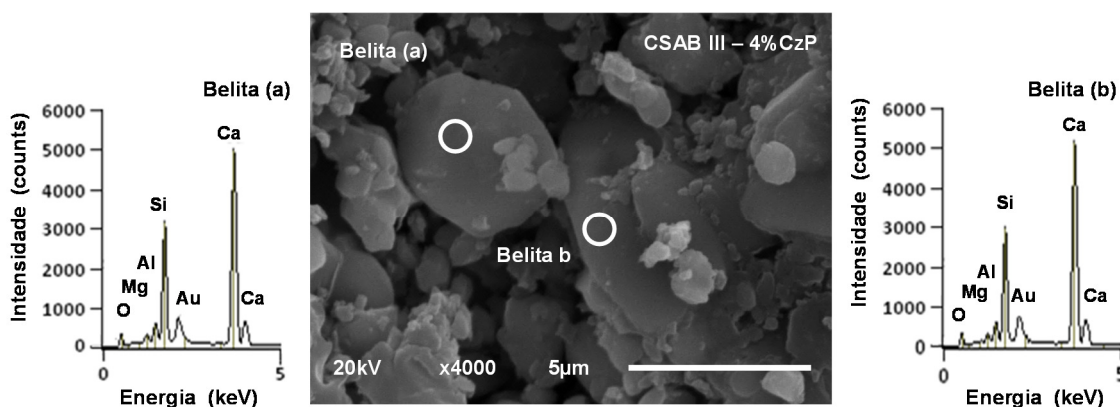


Figura 4.13: imagem de MEV (centro) e espectros de EDS do clínquer CSAB III – 4%CzP; identificação da fase belita

Tabela 4.16: associada à Figura 4.13: fase belita presentes no clínquer CSAB III – 4%CzP: relações entre frações molares com o elemento cálcio

CSAB III – 4%CzP: Fase belita – Relações entre frações molares								
Pontos	Na/Ca	Mg/Ca	Al/Ca	Si/Ca*	S/Ca	K/Ca	Ti/Ca	Fe/Ca
Belita (a)	0,01	0,04	0,06	0,48	0,00	0,00	0,00	0,01
Belita (b)	0,00	0,04	0,08	0,44	0,00	0,00	0,01	0,02

*O valor característico da relação Si/Ca da fase belita é igual a 0,50.

Uma imagem de MEV do clínquer CSAB IV-6%CzP e dois espectros de EDS referentes à identificação de ye'elimita e belita compõem a Figura 4.14. Na Tabela 4.17 confirma-se as fases através das relações Al/Ca (ye'elimita) e Si/Ca (belita). Na partícula de ye'elimita identificada, nota-se, novamente, o valor reduzido das relações Al/Ca, o que indica substituição do Al³⁺ por elementos menores. Na partícula de ye'elimita, destaca-se a relação Si/Ca elevada.

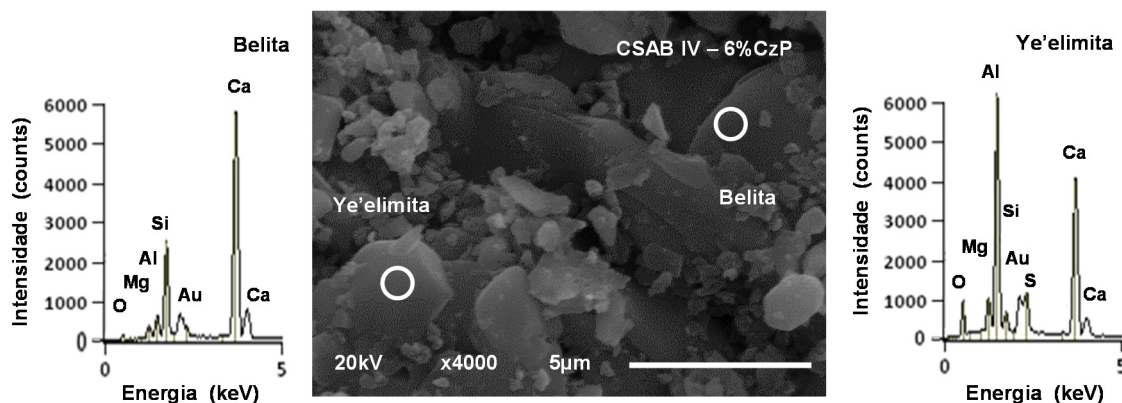


Figura 4.14: imagem de MEV (centro) e espectros de EDS do clínquer CSAB IV – 6%CzP; identificação das fases belita e ye'elimita

Tabela 4.17: associada à Figura 4.14 – fases belita e ye'elimita presentes no clínquer CSAB IV – 6%CzP: relações entre frações molares com o elemento cálcio

CSAB IV – 6%CzP: Fases belita e ye'elimita – Relações entre frações molares								
Pontos	Na/Ca	Mg/Ca	Al/Ca*	Si/Ca*	S/Ca	K/Ca	Ti/Ca	Fe/Ca
Belita	0,01	0,05	0,05	0,44	0,00	0,00	0,00	0,01
Ye'elimita	0,00	0,07	1,18	0,22	0,09	0,01	0,00	0,02

*Os valores característicos das relações Al/Ca (ye'elimita) e Si/Ca (belita) são, respectivamente, iguais a 1,50 e 0,50.

A Figura 4.15 mostra uma imagem de MEV do clínquer CSAB IV – 6%CzP (centro). Dois cristais de belita e alita foram identificados através do espectro de EDS, os quais também compõem a Figura 4.15. Observa-se que as partículas de belita e alita identificadas possuem diâmetro inferior a 5 µm. Os espectros de EDS de ambas as fases indicam a mesma composição elementar: Si, O e Ca e um pouco de Mg e Al (e outros traços menores), ver Tabela 4.18.

A partícula de belita destacada Figura 4.15 possui relação Si/Ca igual a 0,50 (coincidente com o cálculo estequiométrico da fase pura). A partícula de alita possui relação Si/Ca igual a 0,30 (valor próximo ao valor estequiométrico 0,33). Verifica-se que a principal diferença da composição química das fases belita e alita é a relação Si/Ca, tendo a alita um valor menor, ou seja, maior conteúdo de Ca. A fase alita encontra-se estabilizada com quantidades reduzidas de MgO, Al₂O₃, SO₃ e Fe₂O₃ (ver Tabela 4.18).

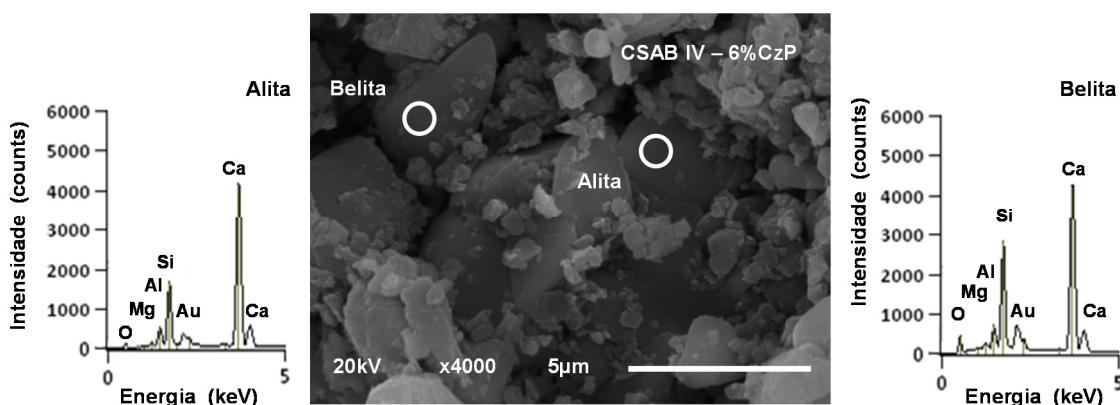


Figura 4.15: imagem de MEV (centro) e espectros de EDS do clínquer CSAB IV – 6%CzP; identificação das fases belita e alita

Tabela 4.18: associada à Figura 4.15 – fases belita e alita presentes no clínquer CSAB IV – 6%CzP: relações entre frações molares com o elemento cálcio – em **destaque** o valor característico

CSAB IV – 6%CzP: Fases belita e alita – Relações entre frações molares								
Pontos	Na/Ca	Mg/Ca	Al/Ca	Si/Ca	S/Ca	K/Ca	Ti/Ca	Fe/Ca
Belita	0,01	0,03	0,09	0,50	0,00	0,01	0,00	0,02
Alita	0,00	0,03	0,09	0,30*	0,01	0,00	0,00	0,02

*Valor característico da relação Si/Ca = 0,33 para a fase alita.

A Figura 4.16 mostra uma imagem de MEV do clínquer CSAB IV – 6%CzP (centro). Dois cristais de alita foram identificados através do espectro de EDS, os quais também compõe a Figura 4.16. Observa-se que as partículas de alita identificadas possuem diâmetro inferior a 5 μm . Os espectros de EDS de ambas partículas indicam a mesma composição elementar: Si, O e Ca e um pouco de Mg e Al (e outros traços menores). A confirmação das fases pode ser verificada na Tabela 4.19. A partícula de alita (a) possui relação Si/Ca igual a 0,34. A partícula de alita (b) possui relação Si/Ca igual a 0,33 (coincide com o valor da relação molar da fase pura).

Segundo Taylor (1990), as razões atômicas típicas para a fase alita são: Si/Ca (0,33); Mg/Ca (0,02); Al/Ca (0,01); Fe/Ca (0,01) e Na/Ca (0,003). Ao comparar com os resultados obtidos, sugere-se, assim como feito para a fase belita, a ocorrência de depósitos de óxidos (ou compostos) sobre a superfície das partículas observadas. No entanto, a principal razão atômica de caracterização se mantém próxima ao valor típico, o que permite a confirmação de identificação da fase alita.

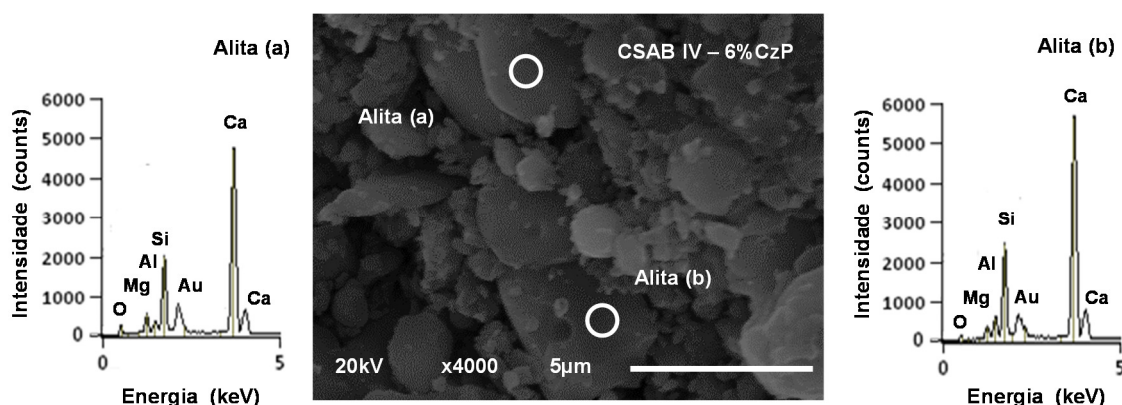


Figura 4.16: imagem de MEV (centro) e espectros de EDS do clínquer CSAB IV – 6%CzP; identificação da fase alita

Tabela 4.19: associada à Figura 4.16 – fase alita presente no clínquer CSAB IV – 6%CzP: relações entre frações molares com o elemento cálcio – em **destaque** o valor característico

CSAB IV – 6%CzP: Fase alita – Relações entre frações molares								
Pontos	Na/Ca	Mg/Ca	Al/Ca	Si/Ca	S/Ca	K/Ca	Ti/Ca	Fe/Ca
Alita (a)	0,01	0,10	0,04	0,34	0,00	0,00	0,00	0,02
Alita (b)	0,00	0,05	0,07	0,33	0,00	0,01	0,00	0,02

- Alita

Ao contrário dos resultados da Tabela 4.18, a Tabela 4.19 mostra a participação de Na₂O ou K₂O, com ausência de SO₃, na estabilização da fase alita. Nota-se também a presença de Fe₂O₃ em sua estabilização. Vale ressaltar que essa fase foi identificada em todos os clínqueres experimentais através da técnica de difração de raios X e quantificada pelo método de Rietveld, além de outras fases presentes: ye'elimita, belita, ferrita, anidrita e periclásio (ver página 106).

Verifica-se que as impurezas/estabilizantes podem influenciar a relação Si/Ca da fase alita (ver Tabela 4.19). Pode ocorrer a estabilização com MgO em situações de elevada relação Si/Ca. Nota-se que quando a relação Si/Ca é igual ou menor a 0,33 a estabilização da fase alita com Al₂O₃ predomina sobre o MgO (alinha-se com os resultados da Tabela 4.18). O magnésio é oriundo do calcário utilizado na produção dos clínqueres experimentais. O emprego da cinza pesada em substituição à bauxita implica maiores teores de MgO e SiO₂ e menor teor de Al₂O₃. Desta forma, a presença de cinza pesada na farinha precursora dos clínqueres CSAB pode influenciar no equilíbrio de formação da fase alita. Pode-se inclusive ocorrer a estabilização da alita em condições elevadas de Si/Ca a partir do MgO, ou seja, em níveis mais elevados de substituição da bauxita pela combinação CzP-LAA.

- Belita

A fase belita foi identificada em todos os clínqueres produzidos através da técnica de EDS, a qual permitiu a quantificação em frações molares dos elementos químicos constituintes. A Tabela 4.20 apresenta os resultados de EDS para a várias partículas de belita detectadas nos clínqueres. Em algumas partículas de belita, a relação Si/Ca igual a 0,50 coincide com o cálculo estequiométrico da fase pura. Vale ressaltar que a relação Si/Ca para a fase alita pura é igual a 0,33.

Observa-se que os valores das relações Si/Ca apresentados possuem uma amplitude de 0,43 a 0,52. Esse limite superior distancia-se 4,0% da relação Si/Ca igual a 0,50 da fase pura. O limite inferior distancia-se 14% de 0,5. A média global da relação Si/Ca da belita foi igual a 0,47 (6% inferior ao valor 0,50). O coeficiente de variação pode ser considerado baixo, sendo igual a 0,06 (seria necessário um tamanho de amostra igual a 6 para uma confiança de 95%). Apenas a relação Si/Ca possui baixa variação global.

Tabela 4.20: fase belita: relações entre frações molares– em **destaque** o valor característico

Clínqueres	Na/Ca	Mg/Ca	Al/Ca	Si/Ca*	S/Ca	K/Ca	Ti/Ca	Fe/Ca
CSAB I – 0%CzP	0,02	0,07	0,17	0,43	0,00	0,02	0,01	0,03
	0,02	0,09	0,13	0,45	0,00	0,01	0,01	0,03
	0,01	0,03	0,07	0,48	0,00	0,01	0,00	0,01
	0,02	0,04	0,16	0,49	0,00	0,02	0,01	0,03
	0,01	0,03	0,13	0,52	0,00	0,01	0,00	0,02
CSAB II – 2%CzP	0,00	0,01	0,06	0,43	0,00	0,00	0,00	0,01
	0,01	0,01	0,08	0,44	0,00	0,00	0,01	0,02
	0,00	0,08	0,09	0,45	0,00	0,01	0,01	0,01
	0,02	0,02	0,07	0,47	0,00	0,01	0,01	0,02
	0,01	0,01	0,06	0,47	0,00	0,00	0,00	0,01
CSAB III – 4%CzP	0,00	0,04	0,08	0,44	0,00	0,00	0,01	0,02
	0,00	0,08	0,10	0,47	0,00	0,01	0,00	0,01
	0,00	0,04	0,06	0,48	0,00	0,01	0,00	0,01
	0,01	0,04	0,06	0,48	0,00	0,00	0,00	0,01
	0,00	0,06	0,06	0,51	0,00	0,00	0,00	0,01
	0,00	0,13	0,06	0,51	0,00	0,00	0,01	0,01
CSAB IV – 6%CzP	0,01	0,05	0,05	0,44	0,00	0,00	0,00	0,01
	0,02	0,05	0,11	0,48	0,00	0,01	0,00	0,01
	0,01	0,02	0,05	0,50	0,00	0,00	0,01	0,01
	0,01	0,03	0,09	0,50	0,00	0,01	0,00	0,02
Média	0,01	0,05	0,09	0,47	0,00	0,01	0,00	0,02
Desvio Padrão	0,01	0,03	0,04	0,03	0,00	0,01	0,00	0,01
Variação	0,83	0,66	0,42	0,06	3,08	0,98	1,16	0,48

Na Tabela 4.20, verificou-se que a variação global da relação Si/Ca das partículas de belita é baixa. Torna-se interessante também a avaliação particular de cada clínquer CSAB quanto à formação da fase belita. A Tabela 4.21 apresenta a variação individual da relação Si/Ca das partículas de belita para cada clínquer. Constata-se que essa variação continua baixa. Segundo Taylor (1990), normalmente, a fase belita contém de 4 a 6% de óxidos menores, principalmente, Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Isso explica a tendência de aumento da relação Si/Ca nos clínqueres com maiores incrementos de cinza pesada, visto que, ocorre a redução do conteúdo de Al_2O_3 e Fe_2O_3 a partir da substituição da bauxita.

Tabela 4.21: associada a Tabela 4.20 - indicadores estatísticos da relação Si/Ca para a fase belita nos clínqueres CSAB experimentais

Clínqueres experimentais	Relação Si/Ca*		
	Média	Desvio padrão	Variação
CSAB I – 0%CzP	0,47	0,03	0,07
CSAB II – 2%CzP	0,45	0,02	0,04
CSAB III – 4%CzP	0,48	0,02	0,05
CSAB IV – 6%CzP	0,48	0,02	0,05
Global	0,47	0,03	0,06

*O valor característico da relação Si/Ca da fase belita é igual a 0,50.

Referente à estabilização da fase belita, o Mg^{2+} substitui Ca^{2+} e Al^{3+} substitui Si^{4+} . O comportamento da estabilização da belita quanto ao conteúdo de MgO e Al_2O_3 parece ser particular de cada clínquer CSAB experimental. Sabe-se que em misturas precursoras ricas em SiO_2 existe a necessidade de uma maior quantidade de fundentes para a formação da fase belita para uma mesma temperatura de queima (CENTURIONE, 1993). De acordo com a Tabela 4.20 (página 97), a média da relação Al/Ca das partículas de belita do CSAB I é 70% superior aos demais.

Quanto à relação Mg/Ca das partículas de belita observadas, os clínqueres apresentam-se semelhantes. Ocorre que tanto no clínquer CSAB referência quanto nos produzidos com cinza pesada, a estabilização da belita ocorre adequadamente com média da relação Si/Ca igual a 0,47 a partir da participação mais intensa do Al_2O_3 no CSAB I–0%CzP. Observou-se que as partículas de belita estabilizaram nos clínqueres próximo à relação Si/Ca igual a 0,50 (valor estequiométrico). Apesar de ocorrerem variações da intensidade de participação das impurezas na estabilização da belita, inclusive, no mesmo clínquer, foi possível verificar que a presença de cinza pesada na mistura precursora dos clínqueres CSAB não compromete a formação e a estabilização da fase.

Segundo Taylor (1990), em clínqueres belíticos, geralmente, contém de 4 a 6% de óxidos menores, principalmente, Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Segundo o referido autor, também podem existir correlações importantes entre o conteúdo de MgO do clínquer e da belita, Fe_2O_3 do clínquer e da belita, e entre o conteúdo total de impurezas da belita e o conteúdo de MgO total do clínquer. Em relação à fase belita, constata-se a coerência dos resultados obtidos e das observações realizadas com o conhecimento consolidado na literatura.

- Ye'elimita

A Tabela 4.22 apresenta as composições das partículas de ye'elimita identificadas nos clínquer. Observa-se uma elevada variação global para todas as relações, inclusive, a Al/Ca (valor estequiométrico igual a 1,50). Diferentemente, a relação Si/Ca para a fase belita apresentou baixa variabilidade tanto no cálculo global quanto no individual de cada clínquer.

Tabela 4.22: fase ye'elimita: relações entre frações molares

Clínqueres	Na/Ca	Mg/Ca	Al/Ca*	Si/Ca	S/Ca	K/Ca	Ti/Ca	Fe/Ca
CSAB I – 0%CzP	0,01	0,03	1,13	0,10	0,10	0,02	0,00	0,04
	0,01	0,12	1,05	0,08	0,08	0,02	0,00	0,07
CSAB II – 2%CzP	0,00	0,06	1,41	0,04	0,08	0,00	0,00	0,04
	0,01	0,15	1,29	0,06	0,08	0,00	0,00	0,03
	0,01	0,04	1,02	0,13	0,04	0,01	0,00	0,02
CSAB III – 4%CzP	0,01	0,06	1,28	0,16	0,07	0,01	0,00	0,02
	0,01	0,18	1,25	0,22	0,06	0,01	0,00	0,02
CSAB IV – 6%CzP	0,00	0,07	1,18	0,22	0,09	0,01	0,00	0,02
	0,01	0,20	1,16	0,14	0,06	0,01	0,00	0,03
Média	0,01	0,10	1,20	0,13	0,07	0,01	0,00	0,03
Desvio padrão	0,00	0,06	0,12	0,06	0,02	0,01	0,00	0,02
Coefficiente de variação	0,57	0,62	0,10	0,51	0,25	0,71	-	0,51

*O valor característico da relação Al/Ca da fase ye'elimita é igual a 1,50.

A variação relação Al/Ca das partículas ye'elimita, individual para cada clínquer, é apresentada na Tabela 4.23. Essa maior variação global entre as partículas de ye'elimita pode estar associada à presença de impurezas na estrutura cristalina, implicando formação de ye'elimita cúbica e ortorrômbica (ver resultados de quantificação de fases pelo método Rietveld na Tabela 4.27, 115), ou seja, os estabilizantes da fase podem alterar a relação Al/Ca. Destaca-se a participação do conteúdo de SiO₂ na estabilização da ye'elimita (ver Tabela 4.22). Dentre as partículas de ye'elimita identificadas, as pertencentes ao clínquer CSAB II apresentaram a maior variação.

Tabela 4.23 associada a Tabela 4.22 - indicadores estatísticos da relação Al/Ca para a fase ye'elimita

Clínqueres experimentais	Relação Al/Ca*		
	Média	Desvio padrão	Variação
CSAB I – 0%CzP	1,09	0,06	0,05
CSAB II – 2%CzP	1,24	0,20	0,16
CSAB III – 4%CzP	1,27	0,02	0,02
CSAB IV – 6%CzP	1,17	0,01	0,01
Total	1,20	0,12	0,10

*O valor característico da relação Al/Ca da fase ye'elimita é igual a 1,50.

A Figura 4.17 apresenta graficamente as principais relações com o elemento cálcio para a fase ye'elimita a partir dos resultados agrupados de cada clínquer CSAB experimental. Verifica-se a elevação da relação Si/Ca das partículas de ye'elimita nos clínqueres produzidos com cinza pesada, principalmente. Porém, como mostrado anteriormente, as análises estatísticas da relação Al/Ca das partículas de ye'elimita em termos globais e individuais para o clínquer CSAB II -2%CzP apresentam elevada variabilidade.

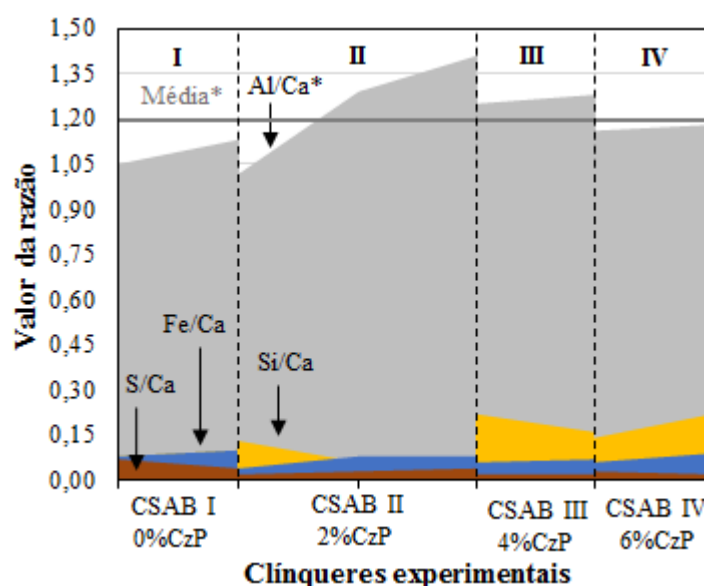


Figura 4.17: associada à Tabela 4.22 - fase ye'elimita: amplitude das relações entre as frações molares com o cálcio (*valor característico da fase pura é igual a 1,50)

Desta forma, foram analisados dois grupos de partículas de ye'elimita tomando como divisor de águas a média global da relação Al/Ca, sendo esta igual a 1,20. Assim, as partículas de ye'elimita podem ser melhor avaliadas em dois grupos distintos, conforme

mostra a Tabela 4.24. Verifica-se que a variabilidade da relação Al/Ca tornou-se baixa a partir dessa forma de análise. Portanto, as partículas de ye'elimita que possuem o valor da relação Al/Ca igual ou maior a 1,20 podem apresentar uma estrutura cristalina diferente das que estão abaixo desse valor.

Na Tabela 4.24, destaca-se o grupo de partículas com Al/Ca < 1,20 quanto à relação Si/Ca. Nota-se a tendência de contribuição do SiO₂ para a estabilização desse grupo de partículas com baixa relação Al/Ca. Sabe-se que o Fe₂O₃ estabiliza a estrutura cristalina cúbica (ÁLVAREZ-PINAZO *et al.*, 2014; BULLERJAHN *et al.*, 2014; CUESTA *et al.*, 2014). Assim, torna-se interessante avaliar a correlação desses dois grupos de ye'elimita (1,20 < Al/Ca; 1,20 ≤ Al/Ca) com as relações Fe/Ca (Figura 4.20) e Si/Ca (Figura 4.21).

Tabela 4.24: associada à Tabela 4.22 - indicadores estatísticos das relações entre frações molares para as partículas de ye'elimita agrupadas pelo valor da relação Al/Ca

Clínqueres experimentais		Fase ye'elimita – Relações entre frações molares							
		Na/Ca	Mg/Ca	Al/Ca*	Si/Ca	S/Ca	K/Ca	Ti/Ca	Fe/Ca
Relação Al/Ca < 1,20									
CSAB I – 0%CzP	Tabela 4.11	0,01	0,12	1,05	0,08	0,08	0,02	0,00	0,07
CSAB I – 0%CzP	Tabela 4.22	0,01	0,03	1,13	0,10	0,10	0,02	0,00	0,04
CSAB II – 2%CzP	Tabela 4.14	0,01	0,04	1,02	0,13	0,04	0,01	0,00	0,02
CSAB IV – 6%CzP	Tabela 4.22	0,01	0,20	1,16	0,14	0,06	0,01	0,00	0,03
CSAB IV – 6%CzP	Tabela 4.17	0,00	0,07	1,18	0,22	0,09	0,01	0,00	0,02
Média		0,01	0,09	1,11	0,13	0,07	0,01	0,00	0,04
Desvio padrão		0,00	0,07	0,07	0,05	0,02	0,01	0,00	0,02
Variação		0,56	0,76	0,06	0,40	0,32	0,39	-	0,58
Relação Al/Ca ≥ 1,20									
CSAB II – 2%CzP	Tabela 4.13	0,01	0,15	1,29	0,06	0,08	0,00	0,00	0,03
CSAB II – 2%CzP	Tabela 4.13	0,00	0,06	1,41	0,04	0,08	0,00	0,00	0,04
CSAB III – 4%CzP	Tabela 4.22	0,01	0,18	1,25	0,22	0,06	0,01	0,00	0,02
CSAB III – 4%CzP	Tabela 4.15	0,01	0,06	1,28	0,16	0,07	0,01	0,00	0,02
Média		0,01	0,11	1,31	0,12	0,07	0,01	0,00	0,03
Desvio padrão		0,01	0,06	0,07	0,08	0,01	0,01	0,00	0,01
Coeficiente de variação		0,67	0,55	0,05	0,71	0,13	1,16	-	0,34

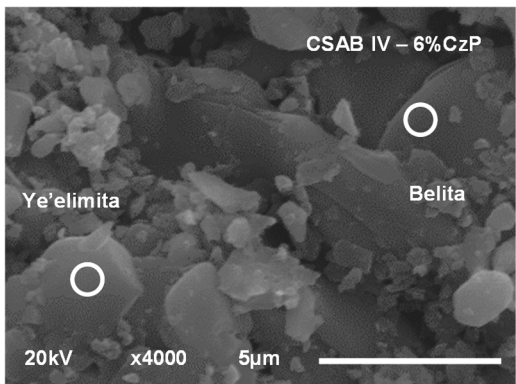
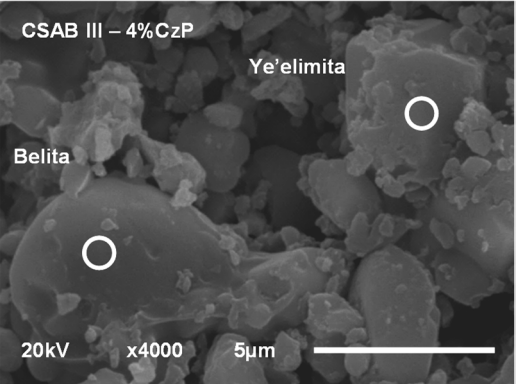
*O valor característico da relação Al/Ca da fase ye'elimita pura é igual a 1,50.

Vale ressaltar que, nos clínqueres experimentais, foram identificadas estruturas cristalinas diferentes da fase ye'elimita por difração de raios X (ver Figura 4.36, página 120). Verificou-se que nos clínqueres com elevado teor de SiO₂, devido à substituição da bauxita pelos resíduos CzP e LAA, ocorreu a maior formação da estrutura ortorrômbica

em relação à forma cúbica. Associado a isto, nota-se, no grupo com relação Al/Ca < 1,20, que a relação Si/Ca é superior quando comparada ao grupo “Al/Ca ≥ 1,20” (Tabela 4.24). Desta forma, foi verificado de modo mais detalhado a influência da relação Si/Ca na morfologia das partículas de ye’elimita e de sua correlação com outras relações, buscando padrões de comportamento.

A Tabela 4.25 apresenta uma comparação entre imagens de MEV de partículas de ye’elimita com a relação Al/Ca determinada pela análise de EDS. Observa-se, que a morfologia das partículas de ye’elimita com Al/Ca < 1,20 possui um hábito mais alongado em relação à partícula com Al/Ca ≥ 1,20, o que pode indicar variação da estrutura cristalina entre as partículas. Na Tabela 4.25, sugere-se para a fase ye’elimita que: a partícula que possui morfologia mais alongada e Al/Ca < 1,20 esteja relacionada à estrutura cristalina ortorrômbica; e a partícula que possui morfologia cúbica e Al/Ca ≥ 1,20 possua estrutura cristalina cúbica (ver Figura 4.36, página 120).

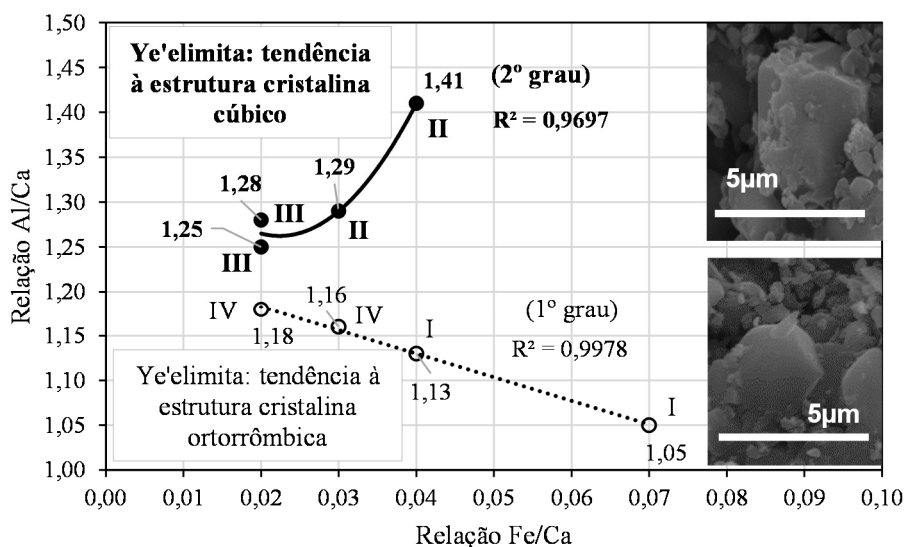
Tabela 4.25: avaliação da morfologia quanto à tendência à estrutura cristalina cúbica e ortorrômbica da fase ye’elimita a partir da relação Al/Ca

Relação Al/Ca < 1,20 – Tendência à estrutura cristalina ortorrômbica	Relação Al/Ca ≥ 1,20 – Tendência à estrutura cristalina cúbica
	
<p>Figura 4.18: ye’elimita - Al/Ca = 1,18 (adaptação da Figura 4.14)</p>	<p>Figura 4.19: ye’elimita - Al/Ca = 1,28 (adaptação da Figura 4.12)</p>

Atualmente, sabe-se que a condição estequiométrica tende a formar a estrutura ortorrômbica da ye’elimita e que o Fe₂O₃ pode estabilizar a estrutura cúbica (CALOS *et al.*, 1995; IDRISSE *et al.*, 2010; CUESTA *et al.*, 2014). No entanto, conforme demonstrado, podem ser possíveis outras formas de estabilização da estrutura ortorrômbica da fase ye’elimita através da participação do SiO₂. Através da avaliação da relação Fe/Ca quanto

a sua influência na estabilização da fase ye'elimita e na determinação de sua estrutura cristalina, pode-se entender melhor o efeito da cinza pesada na sintetização dessa fase. A Figura 4.20 apresenta curvas de correção entre as relações Al/Ca e Fe/Ca para os grupos de partículas de ye'elimita diferenciados pela relação Al/Ca maior ou menor que 1,20 (Tabela 4.24).

Na Figura 4.20, observa-se que a relação Fe/Ca ajusta-se de modo distinto para as partículas de ye'elimita com tendência à estrutura cristalina cúbica (polinômio de 2º grau) e ortorrômbica (polinômio de 1º grau). Porém, nota-se que um mesmo valor de Fe/Ca pode estabilizar ambas as formas da ye'elimita. Assim, a sua forma ortorrômbica pode encontrar-se estabilizada com outras contribuições de SiO₂, além do Fe₂O₃. Como foi mostrado na Figura 4.17 e na Tabela 4.24, o SiO₂ pode ser uma impureza estabilizante na formação da ye'elimita ortorrômbica.



Legenda:

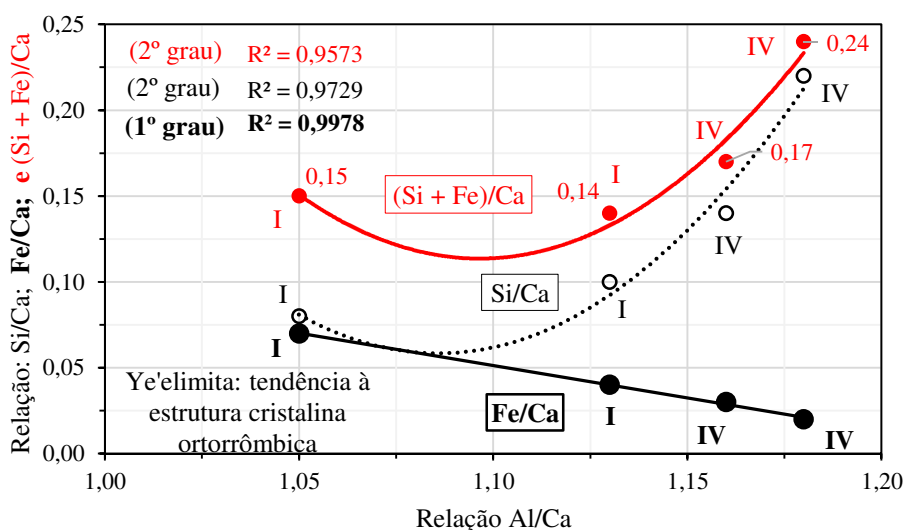
I: "CSAB I - 0%CzP" II: "CSAB II - 2%CzP" III: "CSAB III - 4%CzP" IV: "CSAB IV - 6%CzP"

Figura 4.20: associada à Tabela 4.24 – correlação das relações Al/Ca e Fe/Ca da fase ye'elimita e indicação de estruturas cristalinas da fase ye'elimita

A Figura 4.21 apresenta as curvas de correlação da relação Al/Ca com as relações Si/Ca e Fe/Ca para as partículas de ye'elimita com tendência à estrutura cristalina ortorrômbica (Al/Ca < 1,20). Destaca-se a ótima qualidade dos ajustes realizados ($R^2 \approx 1$) para as partículas selecionadas dos clínqueres CSAB "I - 0%CzP" e "IV - 6%CzP" (Tabela 4.24). Ressalta-se que a mesma qualidade de ajuste não foi obtida para as partículas de ye'elimita com $Al/Ca \geq 1,20$ dos clínqueres CSAB "II - 2%CzP" e "III - 4%CzP". Porém,

deixa-se claro que o principal objetivo da presente análise é o entendimento da estabilização da fase ye'elimita nos clínqueres experimentais. Desta forma, até mesmo o clínquer CSAB referência (I-0%CzP) pode ajudar no entendimento da estabilização dessa com a participação do SiO₂.

A Figura 4.21 mostra também que o somatório das relações Si/Ca e Fe/Ca possui uma ótima correlação com a relação Al/Ca das partículas de ye'elimita com Al/Ca < 1,20. No ponto de maior abscissa do CSAB IV-6%CzP, verifica-se que em condições de baixa relação Fe/Ca ocorre a estabilização da fase ye'elimita a partir da elevação da relação Si/Ca. Nesse grupo de partículas de ye'elimita, observa-se que a intensidade da relação Fe/Ca sempre é inferior à Si/Ca, algo que também é comum às partículas com Al/Ca ≥ 1,20 (ver Tabela 4.24). Porém o somatório da relação “[Si + Fe] /Ca” das partículas com Al/Ca < 1,20 é em média 19% superior ao grupo Al/Ca ≥ 1,20, ou seja, sugere-se, novamente, uma maior participação do óxido SiO₂ na estabilização da ye'elimita ortorrômbica.



Legenda:
 I: "CSAB I - 0%CzP" IV: "CSAB IV - 6%CzP"

Figura 4.21: associada à Tabela 4.24 – correlação polinomial da relação Al/Ca (<1,20) com as relações Si/Ca e Fe/Ca da fase ye'elimita, e indicação de tendência à estrutura cristalina ortorrômbica

Desta forma, a substituição da bauxita pela combinação CzP-LAA para a produção de clínqueres CSAB pode influenciar a formação da fase ye'elimita, porém não compromete a sua estabilização, pois as condições impostas pela presença desses resíduos, principalmente, da cinza pesada devido à elevação do óxido SiO₂ implicou redução dos conteúdos de Al₂O₃ e Fe₂O₃. A presença de cinza pesada pode contribuir para a

estabilização da estrutura cristalina ortorrômbica da fase ye'elimita. Desta forma, a substituição da bauxita pode alterar a formação quantitativa total e as relações entre as estruturas cristalinas da fase ye'elimita, porém não prejudica a estabilização dessa fase.

4.2.2 Fluorescência de raios X

A Tabela 4.26 mostra a composição de óxidos e a perda ao fogo dos clínqueres/cimentos CSAB experimentais produzidos.

Tabela 4.26: composição de óxidos e perda ao fogo dos cimentos CSAB experimentais

Óxidos	CSAB I - 0%CzP (%)	CSAB II - 2%CzP (%)	CSAB III - 4%CzP (%)	CSAB IV - 6%CzP (%)
CaO	54,03	56,08	56,20	57,56
Al ₂ O ₃	16,81	14,51	12,48	10,03
SiO ₂	12,77	14,01	16,22	17,34
MgO	4,91	5,06	5,36	6,06
SO ₃	4,00	3,64	3,32	2,87
Fe ₂ O ₃	3,01	2,45	2,04	1,37
K ₂ O	1,78	1,63	2,40	2,16
TiO ₂	0,59	0,61	0,44	0,30
ZrO	0,15	0,12	0,07	0,12
MnO	0,09	0,42	0,07	0,08
P ₂ O ₅	0,04	0,04	0,03	0,03
SrO	0,04	0,00	0,04	0,04
Nb ₂ O ₅	0,03	0,02	0,01	0,00
ZnO	0,02	0,00	0,01	0,03
Na ₂ O	0,00	0,23	0,32	0,42
CuO	0,00	0,00	0,00	0,02
NiO	0,00	0,00	0,02	0,00
BaO	0,00	0,00	0,00	0,06
Perda ao fogo	1,73	1,19	0,96	1,51
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Os valores de perda ao fogo apresentados são considerados adequados quando se compara ao limite de 2% recomendado pela NBR 5732 (1991), a qual estabelece as condições exigíveis para o recebimento do cimento Portland comum (CP I). Observa-se também a

proximidade dos resultados quando se comparara a perda ao fogo de 1,8% obtida por Winnefeld e Lothenbach (2010) para um clínquer CSA comercial. Verifica-se na literatura que quando o cimento possui a adição de gipsita essa perda é maior (5,1%; CSA, WINNEFELD, F.; LOTHENBACH, 2010).

Os teores de CaO, Al₂O₃, SO₃, e Fe₂O₃ nas amostras dos clínqueres após a queima são diferentes em todas as amostras, levando a composições quantitativas de fases diferente. Os aumentos dos conteúdos de MgO e Na₂O são diretamente relacionados ao incremento de calcário e de lodo de anodização do alumínio, respectivamente. Em clínqueres de cimento sulfoaluminato alítico, mesmo quando o teor de MgO adicionado fica entre 5% e 8%, pode ocorrer um efeito benéfico para a formação de alita e C₄A₃S̄ no clínquer; a depender da intensidade da interação de SO₃ e MgO no sistema (LIU *et al.*, 2002).

Na Tabela 4.26, observa-se a redução do conteúdo de Fe₂O₃ com o aumento da adição de CzP. O ferro ajuda a estabilizar a fase cúbica da fase ye'elimita (ÁLVAREZ-PINAZO *et al.*, 2014; BULLERJAHN *et al.*, 2014; CUESTA *et al.*, 2014), assim tem-se um maior conteúdo relativo da estrutura cristalina ortorrômbica dessa fase nos cimentos CSAB II-2%CzP, III-4%CzP e IV-6%CzP (ver Tabela 4.27). Observa-se também o aumento e redução gradativa dos conteúdos de SiO₂ e Al₂O₃, relacionados à substituição da bauxita pela cinza pesada para compor as farinhas precursoras dos clínqueres CSAB experimentais (os cimentos produzidos correspondem aos clínqueres moídos).

4.2.3 Difração de raios X

Os resultados de difração de raios X dos clínqueres/cimentos CSAB foram analisados qualitativa e quantitativamente. A partir dos difratogramas foi possível a identificação das fases cristalinas presentes. A Figura 4.22 mostra a visualização em perspectiva dos difratogramas dos clínqueres CSAB experimentais com destaque para o pico principal da fase ye'elimita, onde se observa a redução de sua intensidade em função do acréscimo de CzP na farinha precursora. Essas quantificações podem ser apreciadas na Tabela 4.27.

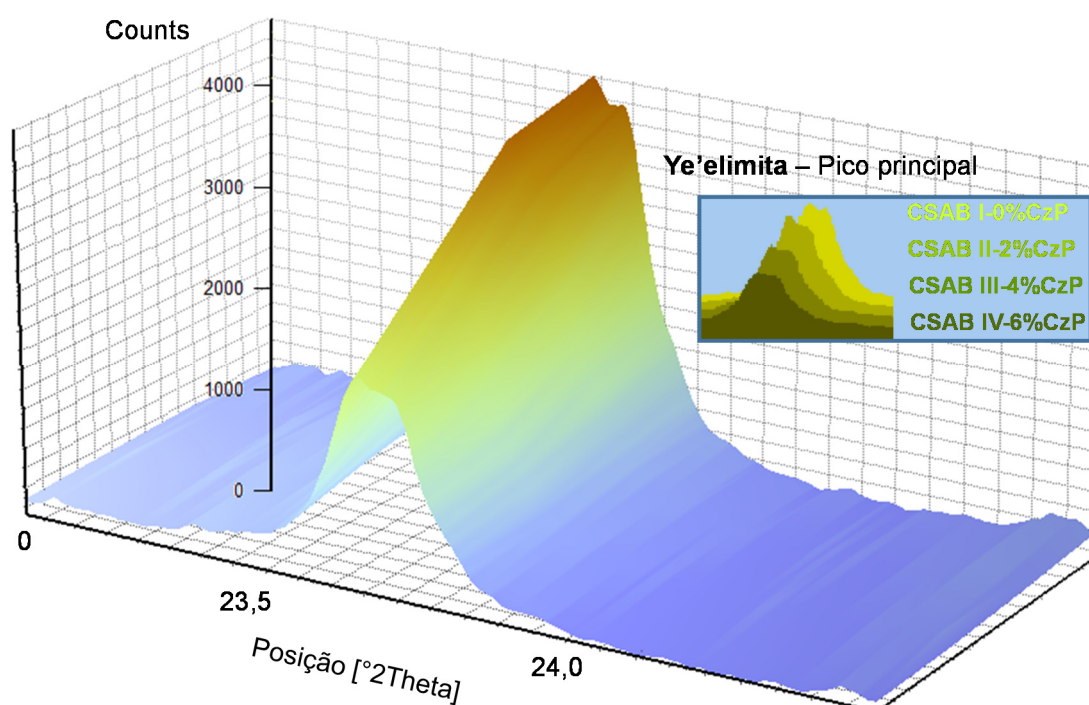


Figura 4.22: difratogramas - identificação da fase ye'elimita nos clínqueres CSAB experimentais

Esses cimentos foram submetidos à seleção a partir da quantificação de fases obtida pela análise dos difratogramas de difração de raios X com refinamento pelo método de Rietveld. A formação de belita e periclásio torna-se crítica com a utilização de cinza pesada na produção dos clínqueres CSAB. Foi utilizado como critério de seleção os conteúdos máximos estabelecidos para as fases belita ($C_2S \leq 60\%$; ODLER, 2000) e periclásio ($M \leq 6,5\%$; baseado na NBR 5732, 1991).

Na análise quantitativa pelo método de Rietveld dos clínqueres CSAB experimentais apresentam difratogramas calculados e observados bem próximos à linearidade (ver Figura 4.23, Figura 4.25, Figura 4.27 e Figura 4.29). Todos os clínqueres experimentais produzidos formaram as fases ye'elimita ($C_4A_3\bar{S}$), belita (C_2S), ferrita (C_4AF), periclásio (M), anidrita ($C\bar{S}$) – considerada fase pela concepção do experimento por ser sintetizada no próprio clínquer, e alita (C_3S).

A Figura 4.23 mostra o refinamento realizado para o clínquer/cimento CSAB I-0%CzP. As fases formadas no CSAB I são semelhantes as identificadas nos clínqueres produzidos com substituição da bauxita pelos resíduos (CzP e LAA), porém as quantificações de cada fase são diferentes.

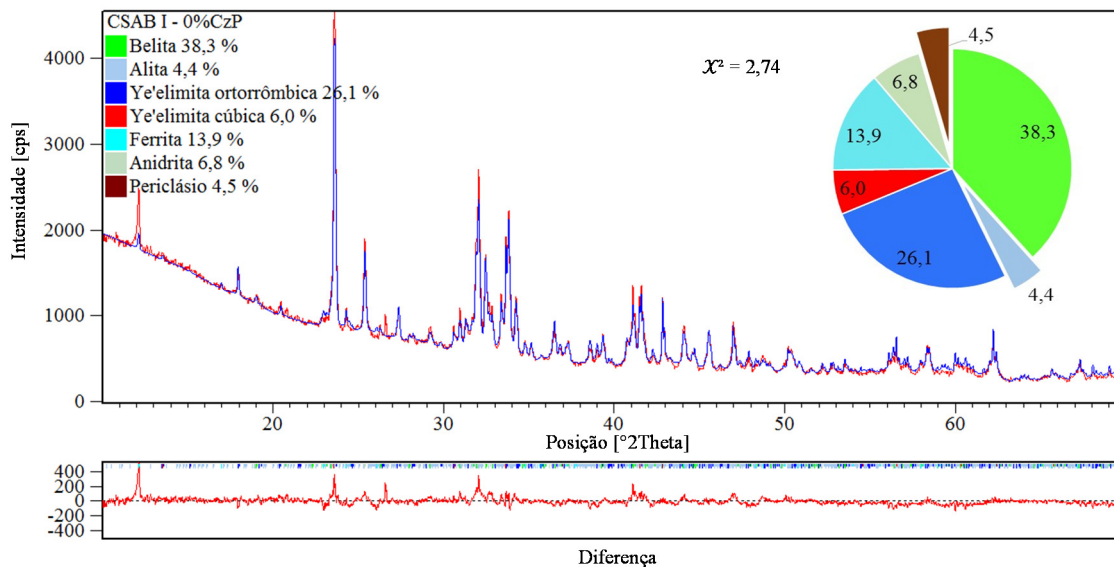


Figura 4.23: difratograma da amostra referência CSAB I – 0%CzP refinado pelo método de Rietveld

A belita apresenta-se como a fase majoritária, seguida pela ye'elimita, assim ocorre para todos os cimentos experimentais. Porém, a relação ye'elimita/belita decai com o aumento de cinza pesada na farinha precursora do clínquer. Verifica-se, desde o CSAB I-0% CzP, a presença de alita, como uma fase extra, e de anidrita, considerada fase por ser produzida durante o processo de sintetização do clínquer, após a sua contribuição para a formação de ye'elimita.

A identificação de fases nos difratogramas dos cimentos experimentais é fundamental para o entendimento do efeito da substituição da bauxita pelos resíduos e, posteriormente, verificação dos efeitos da química de cada cimento em suas propriedades. Desta forma, a análise quantitativa pode, eficientemente, auxiliar na identificação dos picos por meio das curvas de refinamento de cada fase. Assim, compreende-se melhor a contribuição de cada fase na quantificação pelo método de Rietveld, além de facilitar a apresentação dos resultados. A identificação das fases nos difratogramas dos cimentos experimentais foi realizada a partir do desmembramento do refinamento de cada fase presente. Assim, pode verificar os picos independentes de cada fase.

A Figura 4.24 mostra a identificação das fases no difratograma do cimento CSAB I-0%CzP. Pode-se verificar as contribuições de cada fase para a formação dos picos: ferrita (F); ye'elimita ortorrômbica (Yo); ye'elimita cúbica (Yc); anidrita (An); belita (B); periclásio (P); e alita (A).

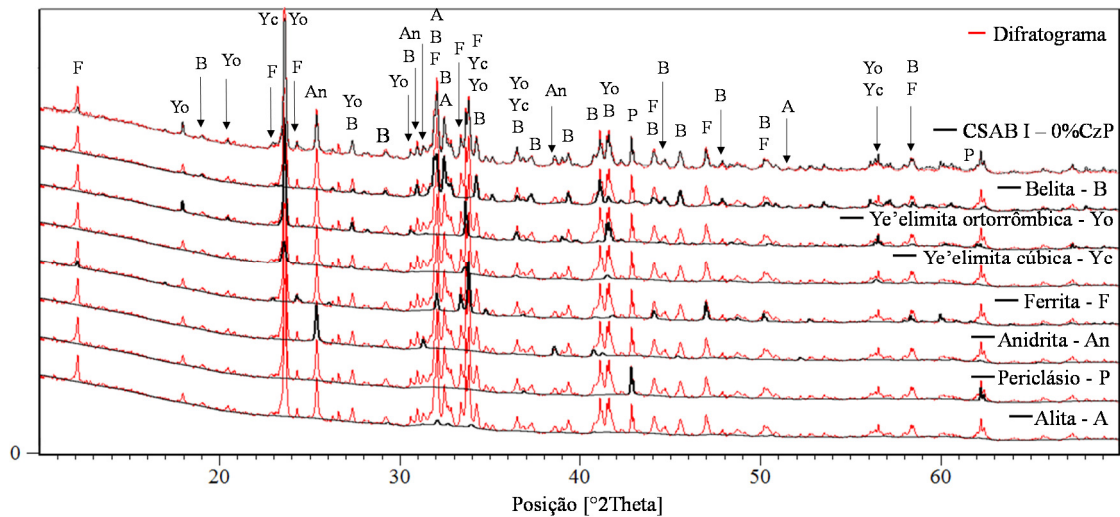


Figura 4.24: associada à Figura 4.23 - identificação de fases no difratograma do cimento “CSAB I – 0% CzP” a partir do refinamento pelo método de Rietveld de cada fase individual

A Figura 4.25 apresenta o refinamento realizado para o clínquer/cimento CSAB II- 2% CzP. A quantificação das fases formadas no CSAB II difere em relação ao CSAB I- 0% CzP quanto a maior formação de alita, implicando, inclusive, na redução do conteúdo de belita. Nota-se também a elevação do teor de periclásio e a redução geral do conteúdo das outras fases (exceto da fase belita).

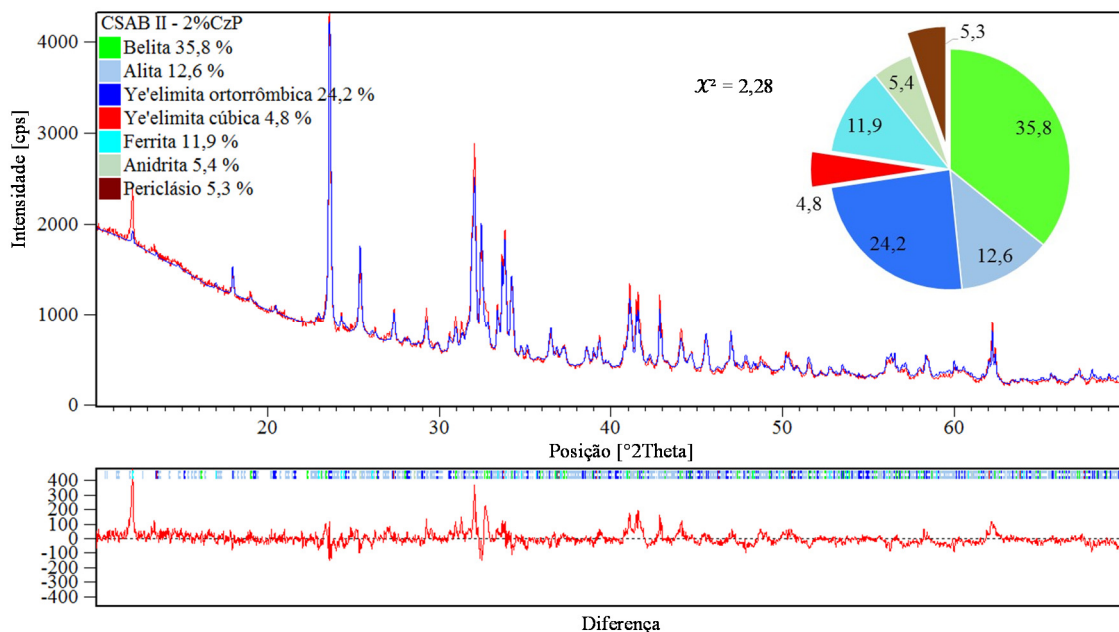


Figura 4.25: difratograma da amostra CSAB II – 2% CzP refinado pelo método de Rietveld

A Figura 4.26 mostra a identificação das fases no difratograma do cimento CSAB II-2%CzP. No intervalo compreendido entre 30 e 35 °2θ, observa-se que os picos de alita são sobrepostos aos da fase belita, dificultando a clara identificação da alita. Porém, após a posição 50 °2θ, pode-se visualizar de modo mais nítido – em relação à Figura 4.24 referente ao CSAB I -0%CzP - um pico da fase alita isolado na 51,7 °2θ (ficha ICDD: código 01-086-0402; intensidade relativa 59%; sistema cristalino monoclinico) (ver detalhe na Figura 4.38, página 122).

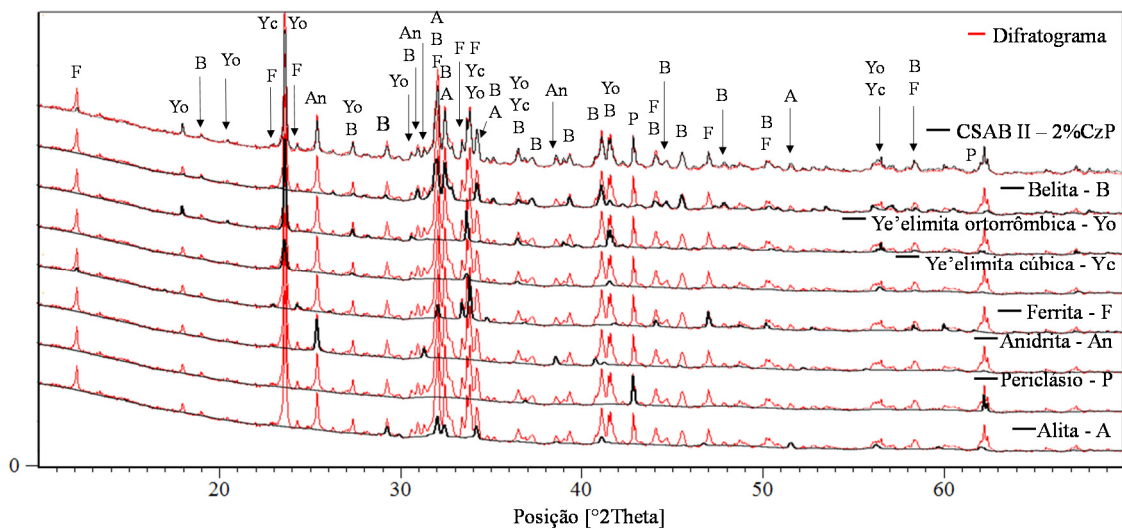


Figura 4.26: associada à Figura 4.25 - identificação de fases no difratograma do cimento CSAB II – 2% CzP a partir do refinamento pelo método de Rietveld de cada fase individual

A Figura 4.27 apresenta o refinamento realizado para o clínquer/cimento CSAB III-4%CzP. A quantificação das fases formadas no CSAB III difere em relação ao CSAB I-0%CzP quanto a maior formação de alita, belita e periclásio, ocorrendo a redução do conteúdo de outras fases presentes (anidrita, ferrita e ye'elimita). Em relação ao CSAB II-2%CzP, a quantificação das fases do CSAB III apresenta menor conteúdo de alita, anidrita, ferrita e ye'elimita, sendo maiores os teores de belita e periclásio. O CSAB III apresenta um menor valor para o fator de saturação da cal em relação ao CSAB II, além da soma ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$) ser também menor. O aumento do conteúdo de alita no CSAB III em relação ao CSAB I pode ser associado ao seu maior módulo de sílica [$SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$].

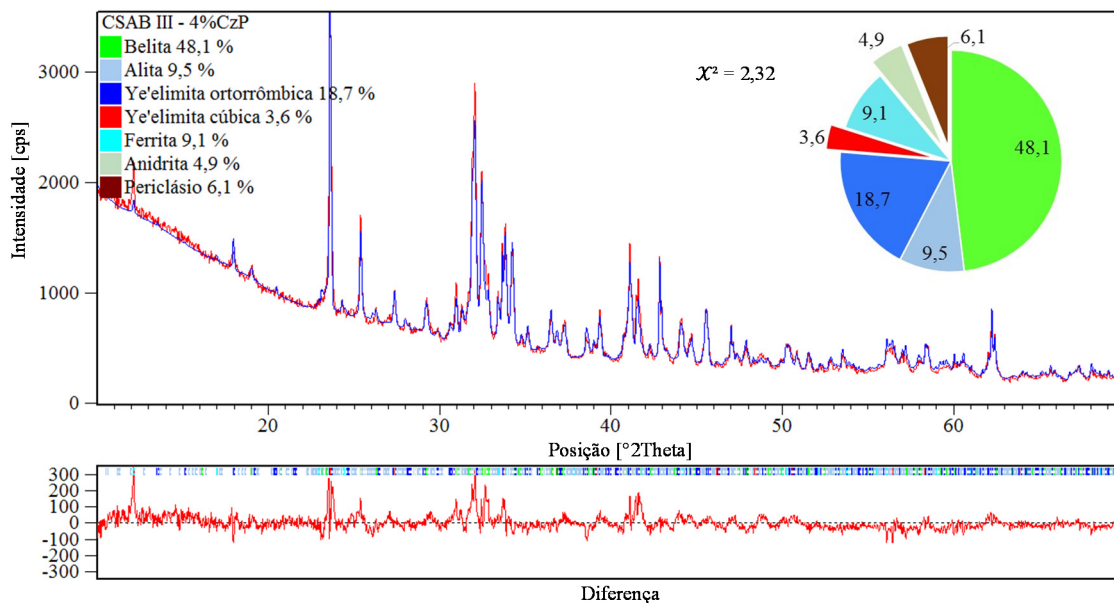


Figura 4.27: difratograma da amostra CSAB III – 4% CzP refinado pelo método de Rietveld

A Figura 4.28 mostra a identificação das fases no difratograma do cimento CSAB III – 4% CzP. Ao longo do difratograma, nota-se os picos secundários da fase belita mais aparentes, indicando a maior presença do composto. No CSAB III, o pico principal da fase ye'elimita (cúbica e ortorrômbica) após a posição 23 °2θ apresenta-se de modo mais perceptível com intensidade reduzida em relação ao pico principal da belita (próxima a 32 °2θ). Esse fenômeno acontece gradativamente em função do aumento da cinza pesada como matéria-prima precursora do clínquer CSAB.

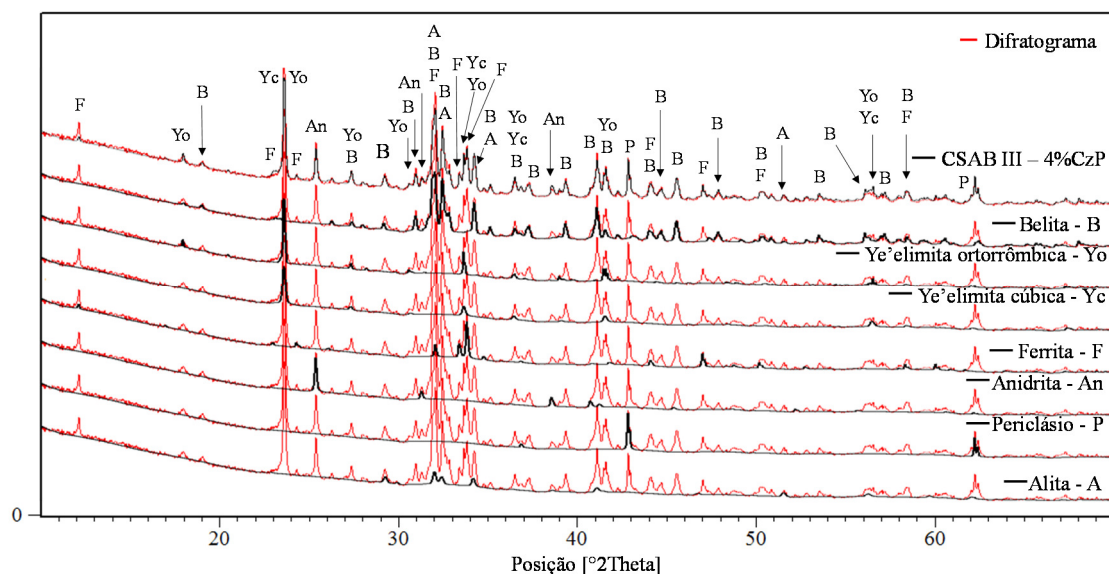


Figura 4.28: associada à Figura 4.27 - identificação de fases no difratograma do cimento CSAB III – 4% CzP a partir do refinamento pelo método de Rietveld de cada fase individual

A Figura 4.29 apresenta o refinamento realizado para o clínquer/cimento CSAB IV-6%CzP. A quantificação das fases formadas no CSAB IV difere em relação aos demais quanto a maior formação de belita e periclásio, ocorrendo a redução do conteúdo de outras fases presentes (anidrita, ferrita e ye'elimita). A presença de alita no CSAB IV só é superior em relação ao cimento CSAB I-0%CzP.

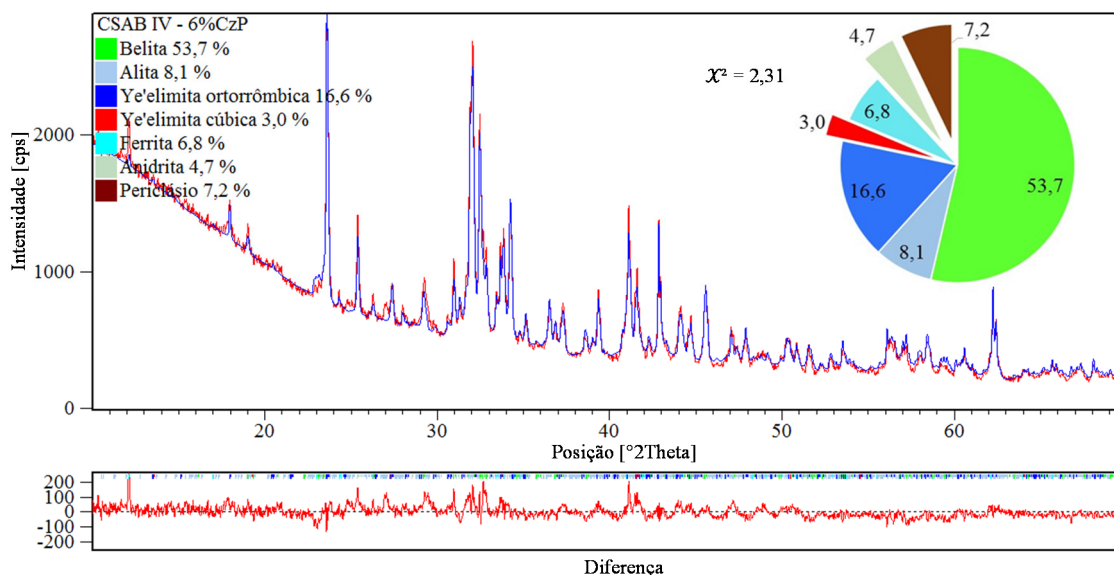


Figura 4.29: difratograma da amostra CSAB IV – 6% CzP refinado pelo método de Rietveld

O aumento da formação de alita no CSAB IV-6%CzP em relação ao CSAB I-0%CzP pode ser associada ao seu maior valor do fator de saturação da cal e também maior módulo de sílica. Porém, em relação aos clínqueres CSAB II e III, a formação de alita no clínquer CSAB IV pode ter sido comprometida pela soma reduzida dos conteúdos de Al_2O_3 e Fe_2O_3 .

A porcentagem de periclásio formado no CSAB IV é de 7,2%. A síntese demasiada de periclásio no CSAB IV decorre do aumento do conteúdo de calcário (fonte de óxido de cálcio e magnésio) adicionado à farinha precursora do clínquer para compatibilizar a presença de cinza pesada (fonte de sílica). Desta forma, ao limitar o conteúdo de formação de periclásio no clínquer CSAB, restringe-se também a substituição da bauxita pela cinza pesada, apesar do LAA potencializar o seu aproveitamento.

A Figura 4.30 mostra a identificação das fases no difratograma do cimento CSAB IV – 6%CzP. No CSAB VI, percebe-se ainda mais a redução do pico principal da fase

ye'elimita (próximo à posição $23^\circ 2\theta$). A redução do conteúdo de Al_2O_3 na mistura função do aumento da cinza pesada reduz a formação de ye'elimita no clínquer CSAB. Em relação ao CSAB I-0%CzP, verifica-se com maior clareza a presença da fase alita, pico isolado próximo a $51^\circ 2\theta$. Em relação aos demais cimentos, o difratograma do CSAB IV mostra picos secundários de belita mais nítidos devido à sua maior concentração.

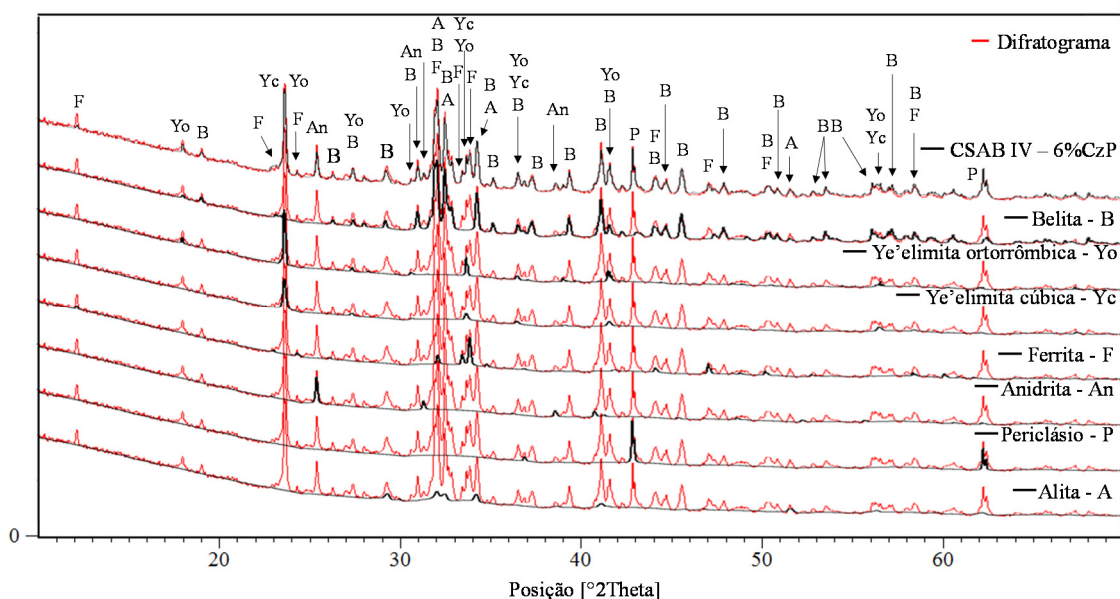


Figura 4.30: associada à Figura 4.27 - identificação de fases no difratograma do cimento CSAB IV – 6% CzP a partir do refinamento pelo método de Rietveld de cada fase individual

A Figura 4.31 mostra os difratogramas sobrepostos com a identificação dos picos principais e secundários de cada fase dos respectivos clínqueres/cimentos experimentais. Destaca-se no CSAB I-0%CzP (vermelho): a fase ferrita na posição $33,9^\circ 2\theta$ (100% de intensidade relativa) e $12,2^\circ 2\theta$ (25%) (ficha ICDD: código 01-074-0803); ye'elimita cúbica e ortorrômbica a $23,6^\circ 2\theta$ (100 e 98%, códigos “01-071-0969” e “01-085-2210”, respectivamente); e anidrita a $25,4^\circ 2\theta$ (100%) (código “01-072-0916”). No CSAB II-2%CzP (azul): pico isolado da fase alita na posição $51,7^\circ 2\theta$ (59,2%) (código “01-086-0402”). No CSAB IV-6%CzP (cinza): periclásio na posição $42,8^\circ 2\theta$ (100%) (código “01-074-1225); fase belita a $34,2^\circ 2\theta$ (61,1%) (código “01-083-0461”). O CSAB III – 4%CzP (verde) tem composição de fases intermediária, por isso não possui destaques máximos de picos principais na Figura 4.31.

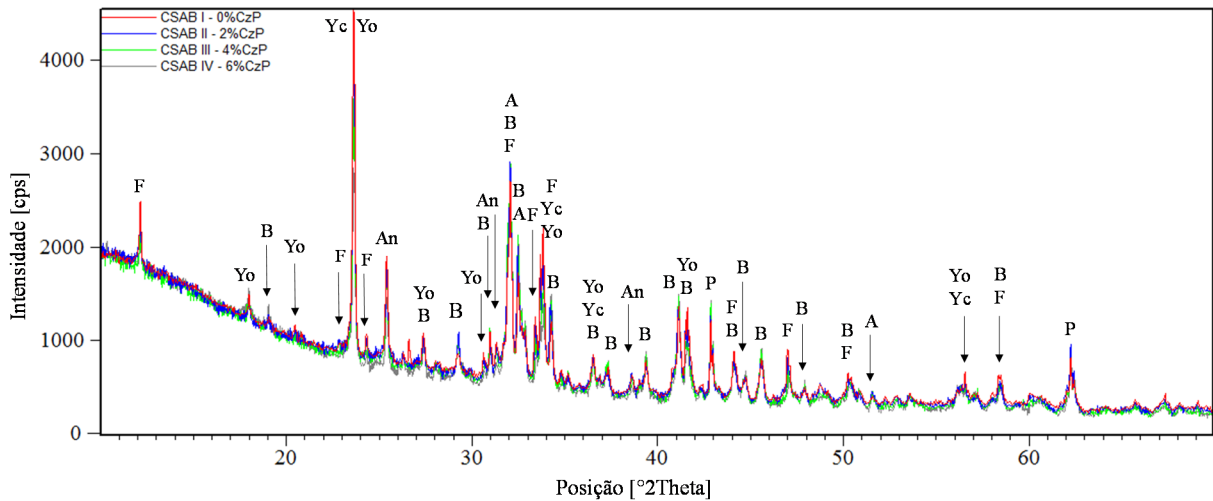


Figura 4.31: sobreposição e comparação dos difratogramas dos clínques/cimentos CSAB experimentais

A Figura 4.32 apresenta um detalhe da contribuição de cada fase no preenchimento dos picos do difratograma do cimento CSAB IV-6%CzP no intervalo entre 26 e 39 °2θ. Pode-se identificar todas as fases formadas nos clínques experimentais, sendo o total de 7, compreendendo as diferentes estruturas cristalinas da ye'elimita e a anidrita sintetizada no próprio clínquer.

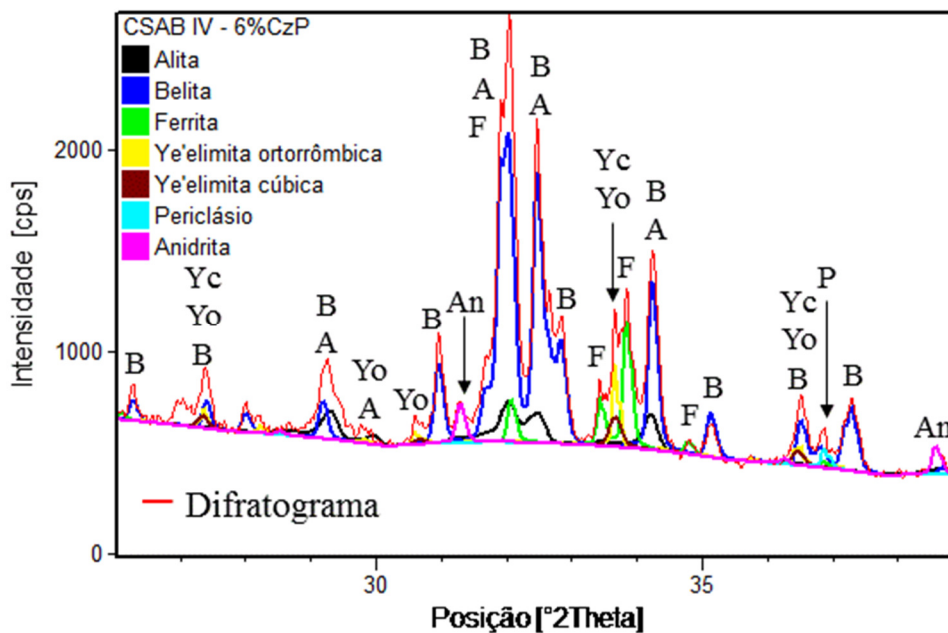


Figura 4.32: detalhamento da identificação de fases no difratograma do cimento CSAB IV – 6%CzP no intervalo entre 26 e 39 [°2Theta]

- Comparação da formação quantitativa de fases

O refinamento dos difratogramas dos cimentos CSAB experimentais pelo método de Rietveld apresentou valor médio do indicador estatístico GOF (χ^2 , *goodness of fit*) igual a 2,41 (ver Tabela 4.27). Ao observar o indicador R_{wp} (índice ponderado utilizado para comparar os resultados calculados) inferior a 10%, pode-se considerar que o refinamento realizado foi adequado e os resultados apresentam boa qualidade (ver item 3.3.2, página 58).

Tabela 4.27: composição de fases dos cimentos CSAB experimentais pelo método de Rietveld

Fases	CSAB I - 0% CzP (%)	CSAB II - 2% CzP (%)	CSAB III - 4% CzP (%)	CSAB IV - 6% CzP (%)
Belita	38,3	35,8	48,1	53,7
Alita	4,4	12,6	9,5	8,1
Ye'elimita ortorrômbica	26,1	24,2	18,7	16,6
Ye'elimita cúbica	6,0	4,8	3,6	3,0
Relação (ye'elimita cúbica/ortorrômbica) \times (100)	23,0	19,8	19,2	18,1
Ye'elimita total	32,1	27,0	22,3	19,6
Ferrita	13,9	11,9	9,1	6,8
Anidrita	6,8	5,4	4,9	4,7
Periclásio	4,5	5,3	6,1	7,2
<i>TOTAL</i>	100,0	100,0	100,0	100,0
Indicadores estatísticos				
R_{exp} (%)	3,64	3,70	3,76	3,80
R_{wp} (%) [$< 10\%$]	6,03	5,57	5,73	5,77
GOF [< 5]	2,74	2,28	2,32	2,31

A Figura 4.33 mostra graficamente a evolução da formação de fases nos clínqueres em função da substituição da bauxita pela combinação de resíduos CzP-LAA. Em relação ao CSAB I – 0% CzP, observa-se a maior formação da soma belita + alita, e de periclásio. Ocorre a redução das fases ferrita, anidrita e da ye'elimita total.

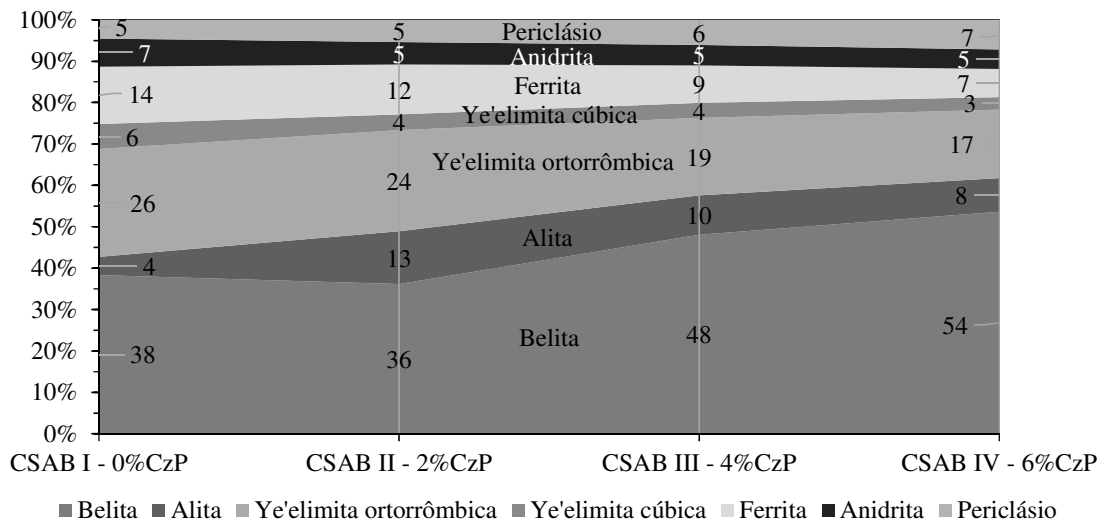


Figura 4.33: evolução da formação de fases nos clíniques CSAB experimentais

Foram identificadas correlações entre as formações de fases nos clíniques experimentais de modo estruturado (Tabela 4.28)²⁰. A explicação de resultados obtidos por meio dos ensaios de resistência à compressão, expansibilidade e aos referentes ao estudo da hidratação dos cimentos experimentais depende do entendimento da formação correlacionada das fases. A Tabela 4.28 apresenta as indicações da qualidade de ajustes lineares e do sinal do coeficiente angular das retas geradas a partir do conteúdo entre as fases presentes nos clíniques/cimentos CSAB produzidos. Vale ressaltar que a maior formação de periclásio em função da redução do conteúdo de ferrita deve-se, exclusivamente, as variações proporcionais das matérias-primas.

Tabela 4.28: qualidade do ajuste linear - quantificações de fases pelo método de Rietveld

C ₂ S							LEGENDA:	
C ₃ S	- F						E: Excelente;	
C ₄ A ₃ $\bar{S}_{(o)}$	- B	- F					O: Ótima;	
C ₄ A ₃ $\bar{S}_{(c)}$	- F	- F	+ O				B: Boa;	
C ₄ AF	- R	- F	+ O	+ F				R: Razoável;
C \bar{S}	- F	- F	+ F	+ O	+ F			F: Fraca;
M	+ F	+ F	- B	- F	- O	- F		
Correção linear	C ₂ S	C ₃ S	C ₄ A ₃ $\bar{S}_{(o)}$	C ₄ A ₃ $\bar{S}_{(c)}$	C ₄ AF	C \bar{S}	M	

(+): coeficiente angular da reta positivo ($\alpha > 0$);
 (-): coeficiente angular da reta negativo ($\alpha < 0$).
 Relação causal; Destaque: E, O e B.

²⁰ A categorização da qualidade dos ajustes lineares encontra-se na Tabela 3.13, página 67.

Observa-se que o conteúdo da fase C_4AF (ferrita) possui ajustes de 1º grau de qualidade “destacada” com todas as outras fases presentes nos clínqueres CSAB produzidos com resíduos (CzP e LAA). Isso permitiu apresentar graficamente o conteúdo dessa fase em função das demais, gerando um ábaco de composição de fases dos referidos clínqueres (Figura 4.34). A ferrita possui ainda ótima qualidade do ajuste linear ($\alpha < 0$) com a fase M (periclásio), porém isso não indica que uma interfere na formação da outra. Isso seria mais provável com a ótima correlação ($\alpha > 0$) com a fase $C_4A_3\bar{S}_{(o)}$ (ye'elimita ortorrômbica), ver Tabela. A fase $C_4A_3\bar{S}_{(o)}$ tem “destacada” correlação linear com as fases: C_2S e M - ambas com $\alpha < 0$; e C_4AF e $C_4A_3\bar{S}_{(c)}$ (ambas com $\alpha > 0$). A fase $C_4A_3\bar{S}_{(c)}$ ainda possui ótimo ajuste linear ($\alpha > 0$) com a anidrita ($C\bar{S}$).

A Figura 4.34 a ótima linearidade apresentada pelos clínqueres/cimentos produzidos com resíduos (CzP e LAA) quanto ao conteúdo de ferrita em relação às demais fases. Observa-se que os clínqueres produzidos com resíduos apresentam uma linearidade melhor definida da formação de fases em relação ao referência CSAB I -0%CzP.

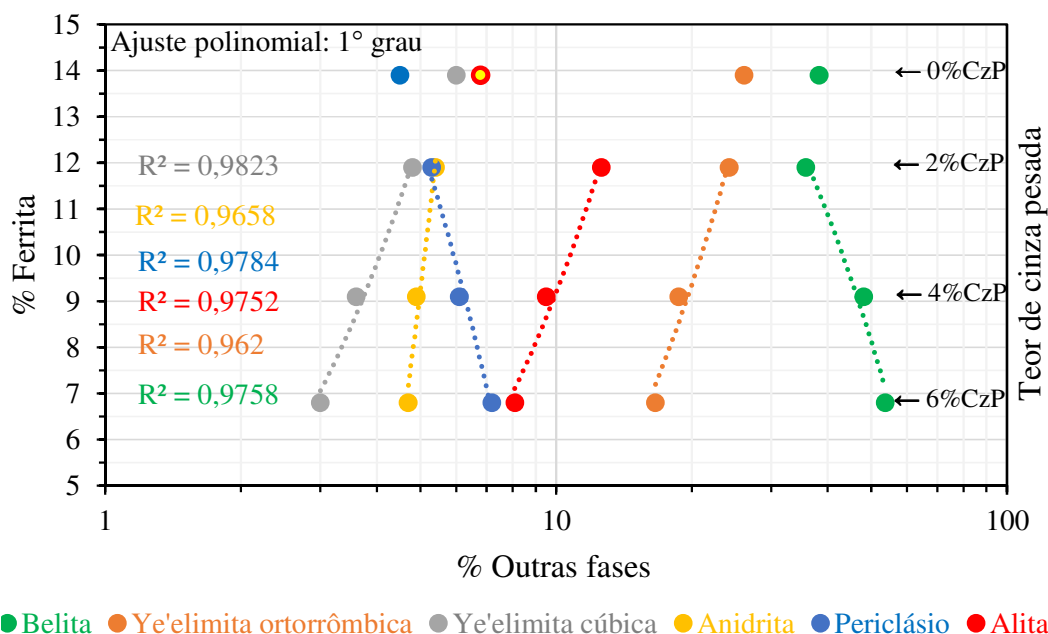


Figura 4.34: CSAB I-0%CzP versus CSAB II-2%, III-4% e IV-6% CzP - linearidade do conteúdo de ferrita em relação às demais fases

- Belita e periclásio

Todos os cimentos CSAB experimentais apresentam o conteúdo de belita abaixo de 60%. Assim, cumprem o primeiro requisito de seleção. Porém, o CSAB IV – 6%CzP ultrapassa o limite estabelecido de formação de periclásio, sendo o conteúdo presente superior a 6,5% (explicações no item 2.7.1, página 43). Desta forma, o estudo do CSAB IV-6%CzP foi interrompido a partir do item 4.2.5 “Granulometria e Área superficial”, página 127. Portanto, os cimentos selecionados para o aprofundamento da investigação após a avaliação da composição de fases foram: CSAB “I-0%CzP”, “II-2%CzP” e “III-4%CzP”.

Foi identificado o polimorfo β -C₂S (larnita monoclinica) em todos os cimentos CSAB. Segundo Taylor (1990), o clínquer de cimento Portland é considerado metaestável, pois o β -C₂S contido nele possui teores suficientes de íons estabilizantes que evitam a transformação da forma β em γ . Bullerjahn et al. (2014) identificaram o β -C₂S como o principal polimorfo do silicato de cálcio formado em um clínquer de base aluminato de cálcio (belítico e com formação de ternesita).

Desta forma, os clínqueres CSAB experimentais também podem ser considerados metaestáveis. Além disso, a ausência da forma γ -C₂S (sistema cristalino ortorrômbico) indica que o resfriamento dos clínqueres CSAB experimentais foi realizado adequadamente ao não permitir a formação desse polimorfo indesejável.

- Ye’elimita

A fase ye’elimita apresentou duas estruturas cristalinas diferentes: cúbica e ortorrômbica. Bullerjahn et al. (2014) também identificaram essas duas formas do C₄A₃ \bar{S} em clínqueres de base aluminato de cálcio (belítico e com formação de ternesita), porém o conteúdo de ye’elimita cúbica sempre apresentou-se superior à forma ortorrômbica. Sabe-se que a ye’elimita ortorrômbica reage mais lentamente que a forma cúbica (CUESTA *et al.*, 2014). Cimentos de rápido endurecimento podem sofrer um efeito atenuante a partir de uma composição com maior conteúdo de ye’elimita ortorrômbica em relação à cúbica. Em função do aumento da substituição da bauxita pelos resíduos, ocorreu uma redução gradativa da taxa de formação da ye’elimita cúbica nos clínqueres em relação à estrutura cristalina ortorrômbica (ver Tabela 4.27). O conteúdo de Fe₂O₃ torna-se reduzido com a

substituição da bauxita pelos resíduos utilizados (cinza pesada e lodo de anodização do alumínio), o que pode contribuir para a redução da forma cúbica da ye'elimita.

A Figura 4.35 mostra os picos principais das fases ye'elimita cúbica e ortorrômbica nos clínqueres/cimentos CSAB experimentais a partir da sobreposição dos difratogramas. A estrutura cristalina ortorrômbica possui o pico principal na posição 23,73 °2θ (100%), o segundo pico de maior intensidade ocorre na posição 23,65 °2θ (98%) (ficha ICDD: código “01-085-2210”). A ye'elimita cúbica coincide com o segundo pico mais intenso da estrutura cristalina ortorrômbica (ficha ICDD: código “01-071-0969”). Pode-se também observar um pico isolado da fase ye'elimita ortorrômbica na posição 18,02 °2θ (11%), ver Figura 4.31, página 114. Observa-se através da sobreposição dos picos principais da fase ye'elimita que a presença de cinza pesada provoca um efeito redutor na formação dessa fase para as diferentes estruturas cristalinas.

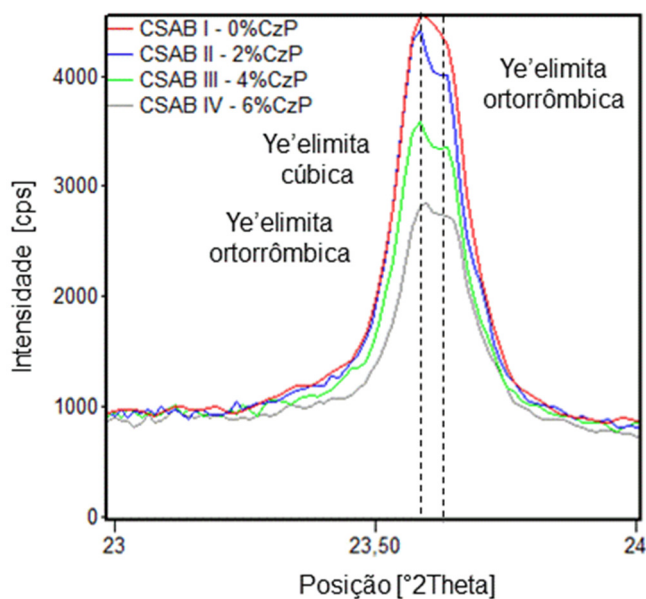
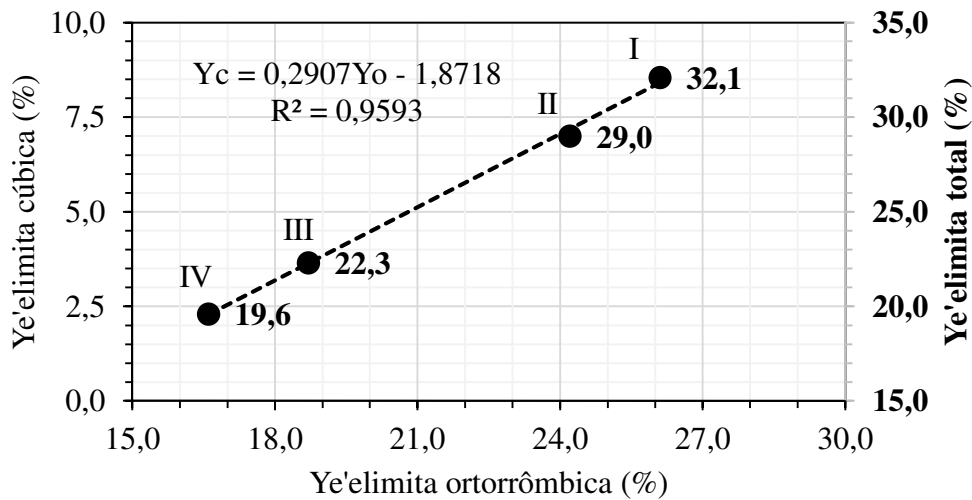


Figura 4.35: detalhamento da identificação de estruturas cristalinas diferentes da fase ye'elimita nos difratogramas dos cimentos CSAB experimentais no intervalo de 23 a 24 [°2Theta]

Pode-se verificar na Figura 4.36 que a formação de estruturas cristalinas cúbica e ortorrômbica da fase ye'elimita. Conforme mostra a Tabela 4.27, a relação ye'elimita cúbica/ortorrômbica decai com o incremento de cinza pesada, assim como, a formação total de ye'elimita tende a ser menor. As alterações polimórficas e o conteúdo de ye'elimita total formada nos clínqueres CSAB experimentais pode ser que venha a afetar o desenvolvimento da resistência à compressão do material e a cinética de hidratação,

tanto na liberação de calor quanto na formação dos produtos de hidratação ao longo do tempo.



Legenda:

I, II, III e IV: CSAB 0, 2, 4 e 6% CzP, respectivamente.

Figura 4.36: correlação linear entre os conteúdos das estruturas cristalinas da fase ye'elimita

- Alita

A Figura 4.37 mostra a sobreposição dos difratogramas dos clínqueres no intervalo próximo à posição $51,50^\circ 2\theta$, onde se nota a maior intensidade dos picos referentes aos clínqueres produzidos com CzP. Na Figura 4.38, pode-se observar o detalhe da sobreposição das curvas obtidas pelo refinamento do difratograma referente ao clínquer CSAB II-2% CzP, o qual apresentou a maior formação de alita. Esse pico é o 7º na escala de intensidade relativa da alita (59,1%), possui posição exata em $51,705^\circ 2\theta$ (código ficha ICDD: 01-086-0402). Ainda, na $51,730^\circ 2\theta$, a fase belita apresenta intensidade relativa de 2,9% (código ficha ICDD: 01-083-0461). Desta forma, constata-se a independência desse pico próximo à posição $51,50^\circ 2\theta$ para a diferenciação da alita das demais fases.

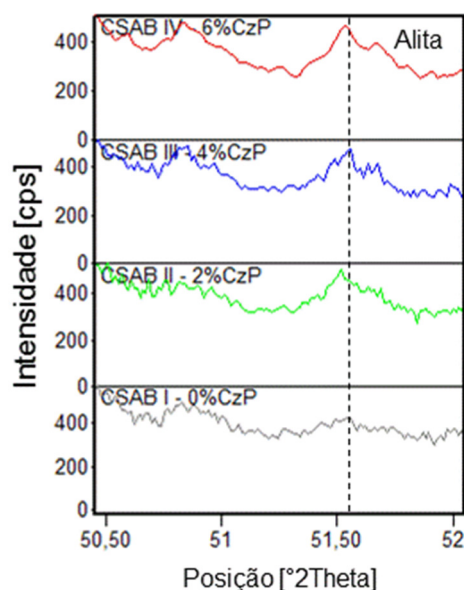


Figura 4.37: detalhamento da identificação da fase alita nos difratogramas dos cimentos CSAB experimentais no intervalo de 51 a 52 [°2Theta]

Vale confirmar a formação de alita através da investigação de outras fases identificadas em estudos externos de cimentos CSAB. A fase belita detectada nos clínqueres CSAB pertence ao sistema cristalino monoclinico (larnita), mas a fase bredigita (*bredigite*) foi não foi confirmada neste estudo. A bredigita $[Ca_{14}Mg_2(SiO_4)_8]$, que é um α -C₂S com alto teor de magnésio, foi detectada por Adolfsson et al. (2007) neste tipo de cimento. A fase merwinita $[Ca_3Mg(SiO_4)_2]$ foi identificada em análogos naturais (rochas, coletadas no deserto de Israel) de clínqueres de cimento CSAB por Sokol et al. (2014).

Pela análise de difração de raios X, a fase merwinita pode ser confirmada de modo qualitativo nos clínqueres CSAB, porém o resultado seria de 0% através da quantificação pelo método de Rietveld (mineral 'Merwinite', código AMCSD - *American Mineralogist Crystal Structure Database*: 0000294). O pico em torno da posição 51,705 [°2Theta] pertence realmente à fase alita, que corresponde ao plano [0 4 0], código ICDD: 01-086-0402, sem a ocorrência de sobreposição de outras fases nesta posição, incluindo: belita (larnita), ye'elimita, ferrita, anidrita, periclásio (confirmadas) e merwinita (não confirmada).

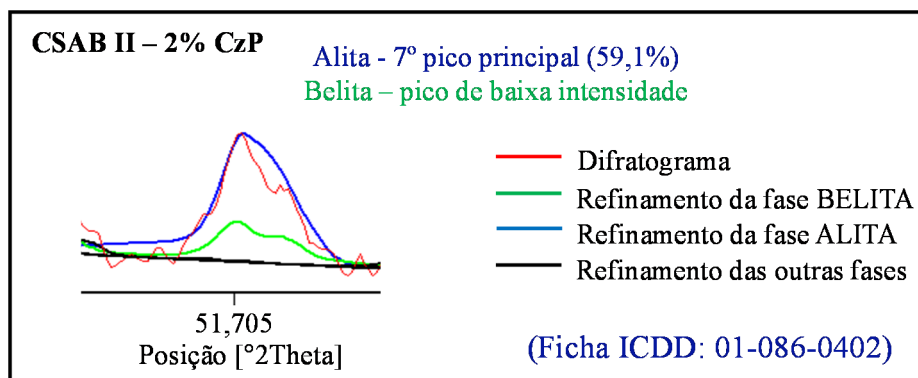


Figura 4.38: detalhamento da identificação da fase alita no difratograma do cimento CSAB II - 2%CzP e na posição próxima a 51,5 [°2Theta]

Segundo Kacimi *et al.* (2009), a temperatura de síntese da fase alita no clínquer é elevada (1450°C). Ao sintetizar clínquer de cimento belítico, sem a fase ye'elimita, esses pesquisadores identificaram a formação de alita (26%) na temperatura mínima de 1350°C com teor de Fe₂O₃ igual a 6,67% (entre outros óxidos menores: Al₂O₃; MgO; Na₂O; K₂O), após o complemento com 4% de Fe₂O₃ à farinha precursora. A formação de alita no CSAB I-0%CzP foi de 4,4%. Nos demais clínqueres, o teor de alita ficou em 8,1 e 12,6%, CSAB “III-4%CzP” e “II-2%CzP”, respectivamente (Tabela 4.27). Na presente pesquisa, a fase alita foi formada nos clínqueres experimentais na temperatura de 1250°C com conteúdo de Fe₂O₃ variando de 3,01 a 1,37%, sendo inversamente proporcional ao teor de CzP (Tabela 4.26, página 105).

No clínquer do cimento ferroaluminato de cálcio belítico, com presença da fase ye'elimita, produzido com aproveitamento de fosfogesso (resíduo da indústria de fertilizantes), Yang *et al.* (2013) identificaram a formação de 2,55% de alita, o teor de Fe₂O₃ foi de 6,57%. A diferença percentual da formação de alita nos clínqueres estudados nesta pesquisa, em relação aos teores observados por Kacimi *et al.* (2009) e Yang *et al.* (2013), descontando-se a porcentagem da fase ye'elimita, podem estar relacionadas às respectivas composições de óxidos, mais notoriamente: Al₂O₃, Fe₂O₃ e SiO₂ e CaO.

Determinados polimorfos do C₃S são estabilizados pela dopagem com íons estranhos (TAYLOR, 1990). Pode também ocorrer a participação de outros íons na formação da fase alita. Foi verificado que o clínquer CSAB II-2%CzP apresentou o maior teor de TiO₂ (0,61%), o qual possui efeito fundente e reduz a temperatura de sintetização da fase alita. Segundo Liu *et al.* (2009), pequenas quantidades de TiO₂ (< 1,0%) promovem uma melhor queimabilidade da farinha precursora do clínquer, acelerando a absorção da cal

livre. Segundo Duvallet et al. (2012), tem sido demonstrado que a adição de TiO_2 também afeta a estrutura cristalográfica da fase ferrita. Assim, pode-se esperar a sua formação de alita em clínqueres CSAB a partir da presença de uma série de impurezas (elementos menores) que podem agir como íons estranhos no processo de sintetização das fases.

O TiO_2 nos clínqueres CSAB é oriundo do calcário, bauxita e cinza pesada, conforme apresentou a Tabela 4.1, página 74. Liu et al. (2009) comenta que pequenas quantidades de TiO_2 podem realmente compor a bauxita. Uma amostra de cinza pesada caracterizada por Pires e Querol (2004) apresentou de TiO_2 igual a 0,6%. Na amostra analisada neste trabalho, conforme a Tabela 4.1, o percentual de TiO_2 foi de 1,80. Liu et al. (2009) verificaram que a presença de TiO_2 pode promover tanto a formação da fase alita quanto da ye'elimita.

Na Tabela 4.26 (página 105), observou-se a presença de mineralizadores menores em pequenas quantidades, tais como: Na_2O , K_2O , TiO_2 , MnO , P_2O_5 . Sugere-se que a estabilização da fase alita formada nos clínqueres experimentais foi favorecida pelos íons: Mn^{2+} , P^{5+} , Ti^{4+} e álcalis (K^+ e Na^+). Pode-se considerar que a formação de 12,6% de alita no clínquer CSAB II-2%CzP é um resultado muito próximo ao limite máximo de equilíbrio do sistema de síntese da fase alita na temperatura de 1250°C. Nos resultados obtidos por Kacimi *et al.* (2009), os clínqueres beléticos produzidos pelos autores apresentam elevado conteúdo de alita, porém sem a formação de ye'elimita, ocorrendo uma implicância de proporcionalidade percentual entre as fases.

A previsão teórica de formação de alita (Tabela 3.1, página 49) a partir da composição de óxidos de cada clínquer apresentada na Tabela 4.26 (página 105) mostrou-se incoerente para os clínqueres CSAB I-0%CzP e IV-6%CzP. No CSAB I, ocorre que a equação apresentou um resultado negativo (abaixo de zero). No CSAB II, a formação de alita foi de 25% pelo cálculo teórico, o que foge às expectativas devido à falta de condições térmicas para tal aumento da quantidade de alita sintetizada. Pela previsão teórica, esses resultados para os clínqueres CSAB II-2%CzP (10,2 % de alita) e III-4%CzP (9,2% de alita) mostraram-se coerentes. Sugere-se que com 2% de CzP ocorre um equilíbrio maior entre os óxidos para a formação de alita, porém com 6% de CzP esse equilíbrio não é tão favorável, pois ocorre a elevação do conteúdo de CaO e SiO_2 na mistura precursora com redução do conteúdo de fundentes. Deste modo, considera-se importante a equação

potencial de Bogue de formação de alita para a comparação com os resultados obtidos pelo método de Rietveld.

4.2.4 Cálculo Teórico *versus* Método de Rietveld

As diferenças entre o cálculo teórico (Bogue adaptado) e os resultados da análise quantitativa pelo método de Rietveld, podem ser atribuídas a ausência de previsibilidade da influência de diversas impurezas presentes nas farinhas precursoras no processo de formação de fases dos clínqueres CSAB experimentais. Posteriormente à sintetização dos clínqueres, foi possível averiguar qual o impacto na formação das fases decorrente do aproveitamento da combinação CzP-LAA em substituição à bauxita.

Qualitativamente, as análises de difração de raios X dos clínqueres CSAB comprovam a presença das duas principais fases desse tipo de cimento: ye'elimita e belita. As quantificações pelo método de Rietveld mostraram que os conteúdos dessas fases são predominantes sobre as demais (anidrita, ferrita, periclásio), sendo a belita majoritária em todos os níveis de substituição da bauxita. Esperava-se, inicialmente, com o aproveitamento da CzP - na composição das farinhas precursoras dos clínqueres CSAB experimentais – que a relação belita/ye'elimita aumentaria em função do seu incremento à mistura.

Por meio do cálculo teórico não foi possível prever a formação de diferentes estruturas cristalinas da fase ye'elimita. A formação de anidrita, em todos os casos, ficou abaixo do calculado teoricamente (10%). No entanto, isso pode indicar que o sulfato de cálcio disponível no sistema para o processo de sintetização foi suficiente para a completa formação da fase ye'elimita. Podem ter ocorrido perdas de sulfato durante o processo de queima dos clínqueres CSAB, sendo positiva a previsão de formação de uma parcela extra de anidrita, visto que, garante a formação plena de ye'elimita. Esperava-se, conforme sucedido, a redução da formação de ferrita nos clínqueres CSAB em função do maior aproveitamento da CzP na mistura.

A Tabela 4.29 mostra como os resultados da quantificação de fases pelo método de Rietveld adequam-se as faixas composicionais do CSAB apresentadas por Odler (2000).

Tabela 4.29: comparação quantitativa das principais fases dos clínqueres produzidos

Fases	Porcentagem em massa (%)				
	Limites (ODLER, 2000)	Método de Rietveld			
		CSAB I - 0%CzP	CSAB II-2%CzP	CSAB III-4%CzP	CSAB IV-6%CzP
$C_4A_3\bar{S}$	10 - 55	32,1	29,0	22,3	19,6
C_2S	10 - 60	38,3	35,8	48,1	53,7
C_4AF	0 - 40	13,9	11,9	9,1	6,8
$C\bar{S}$	0 - 25	6,8	5,4	4,9	4,7

A Tabela 4.30 apresenta a quantificação de fases dos clínqueres/cimentos definidas pelas equações de Bogue (1929) adaptadas por Majling et al. (1993) e pela análise quantitativa pelo método de Rietveld (pós queima). Observa-se que o conteúdo de periclásio (M) CSAB IV-6%CzP é superior a 6,5%. Esse limite máximo foi estabelecido nesta pesquisa para a seleção dos cimentos experimentais, os quais foram submetidos às etapas seguintes de investigação, sendo eles: CSAB I, II e III. O teor de periclásio está associado à quantidade de calcário e CzP.

Tabela 4.30: comparação entre as composições de fases obtidas pelos métodos de “Bogue adaptado” e de Rietveld

Métodos: (T) Bogue adaptado e (R) Rietveld		Cimentos CSAB experimentais							
		I - 0%CzP		II - 2%CzP		III - 4%CzP		IV - 6%CzP	
		T	R	T	R	T	R	T	R
Fases (%)	Belita	41,3	38,3	46,8	35,8	52,7	48,1	58,3	53,6
	Ye'elimita total	31,2	32,1	27,0	29,0	22,6	22,3	18,4	19,6
	Ferrita	12,2	13,9	10,7	11,9	9,0	9,1	7,3	6,8
	Anidrita	10,0	6,8	10,0	5,4	10,0	4,9	10,0	4,7
	Periclásio*	3,8	4,5	4,0	5,3	4,2	6,1	4,5	7,2
	Alita	0,0	4,4	0,0	12,6	0,0	9,5	0,0	8,1
	Outras	1,5	0,0	1,5	0,0	1,5	0,0	1,5	0,0
Total (%)		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

*Observação: teor de periclásio (M) acima de 6,5%.

A Figura 4.39 mostra uma comparação das composições de fases obtidas pelos métodos de Rietveld e Bogue adaptado (cálculo inicial), desde o cimento CSAB referência até a

interação com 7,2% de CzP (completa substituição da bauxita). No diagrama do sistema ternário, verifica-se que as composições potenciais se encontram dentro dos limites do cimento Aether® da Lafarge, conforme mostra a Tabela 2.2, página 19. Pode-se observar que os conteúdos de belita e ye'elimita, em todos os cimentos produzidos, encontram-se dentro dos limites indicados na literatura.

Nota-se também, na Figura 4.39, que os cimentos CSAB I (referência) e II-2%CzP encontram-se, ligeiramente, fora do limite comercial de composição de fases do Aether® (cimenteira Lafarge). No entanto, se ao vértice da fase belita fosse acrescido os conteúdos respectivos de alita, todos os cimentos experimentais se enquadrariam ao Aether®. Nota-se a independência composicional diferenciada do cimento Aether® da Lafarge em relação à descrita por Odler (2000) para o cimento CSAB, principalmente acima do limite de 60% de belita. Ainda, a composição de fases resultante após a queima dos clínqueres experimentais mantem-se distante da zona de risco de baixa durabilidade.

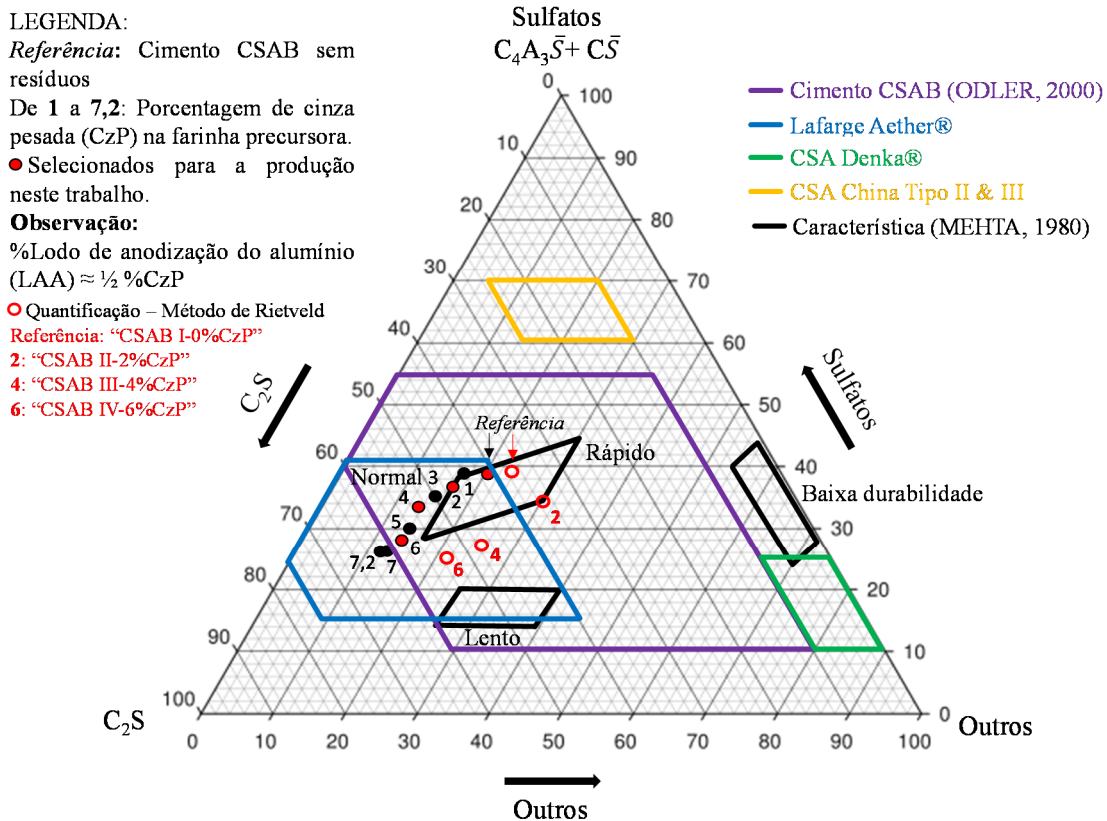


Figura 4.39: diagrama de fases do sistema ternário representando a disposição dos cimentos CSAB experimentais quanto à composição de fases determinada pelo calculado teórico (Bogue adaptado) e posteriormente pelo método de Rietveld - **normal, rápido e lento** referem-se a taxas de endurecimento (Adaptado de: CHEN, 2009; MEHTA, 1980) – alguns cimentos de base sulfoaluminato de cálcio disponíveis comercialmente (Adaptado de: BULLERJAHN *et al.*, 2014)

4.2.5 Granulometria e Área superficial

As amostras dos cimentos CSAB experimentais I-0%CzP, II-2%CzP e III-4%CzP foram submetidas às análises de distribuição de tamanho de partículas - via granulometria a laser – e de superfície específica pelo método BET. A Figura 4.40 apresenta as curvas de distribuição granulométricas dos cimentos.

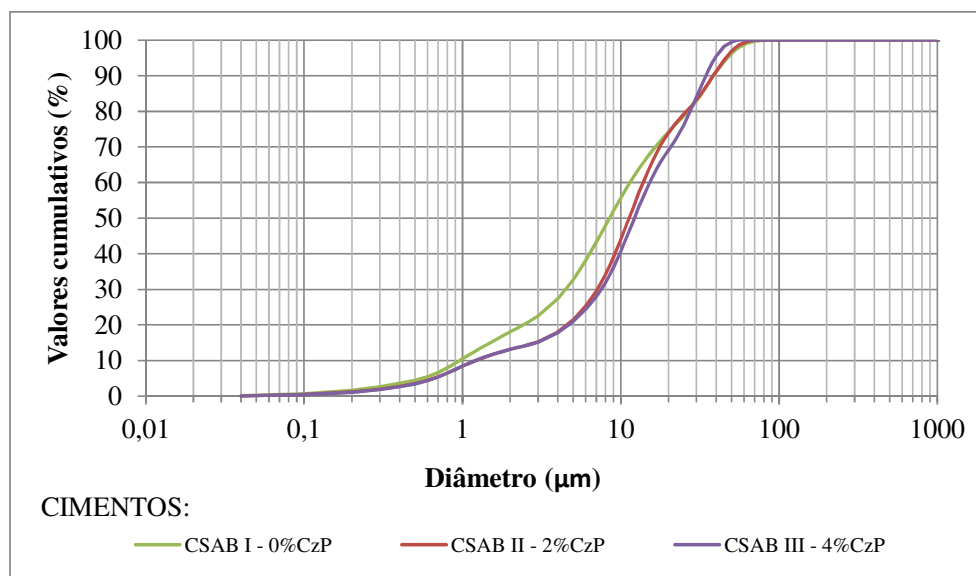


Figura 4.40: curvas de distribuição granulométrica dos cimentos CSAB experimentais

Na Figura 4.40, nota-se um distanciamento para a direita das curvas CSAB II e III, o que indica maior diâmetro dos grãos para a mesma porcentagem cumulativa. Porém, não significa dizer que esses cimentos possuam uma menor área superficial (ver Tabela 4.32). O diâmetro médio das partículas e a 90% das curvas de distribuição de partículas, apresentados na Tabela 4.19, possui baixa variação. A Tabela 4.19 resume os valores da análise de granulometria a laser dos cimentos CSAB experimentais selecionados. A Tabela 4.32 apresenta os resultados de área superficial dos cimentos obtidos pelo método BET. Esses resultados apresentaram média de 521 m²/kg e coeficiente de variação igual a 0,05. Por conseguinte, pode-se comparar os cimentos com equiparidade de suas finuras.

Tabela 4.31: distribuição de tamanho de partículas dos cimentos (μm)

Diâmetro	CSAB I - 0%CzP	CSAB II - 2%CzP	CSAB III - 4%CzP	Média	Coefficiente de variação
a 10%	0,96	1,21	1,21	1,13	0,13
a 50%	8,5	11,28	12,20	10,66	0,18
a 90%	38,61	38,35	34,48	37,15	0,06
médio	14,49	15,69	15,62	15,27	0,04

Tabela 4.32: áreas superficiais específicas dos cimentos

Ensaio	CSAB I - 0%CzP	CSAB II - 2%CzP	CSAB III - 4%CzP	Média	Coefficiente de variação
BET (m^2/kg)	498	551	513	521	0,05

4.2.6 Resistência à compressão

Os resultados de resistência à compressão, obtidos a partir do ensaio em escala reduzida, dos cimentos CSAB “I-0%CzP”, “II-2%CzP” e “III-4%CzP” são apresentados na Tabela 4.33. Os cimentos II e III apresentam desenvolvimento da resistência à compressão dentro do esperado, com aumento da resistência ao longo do tempo, porém com redução de sua magnitude em função do incremento da combinação CzP-LAA em substituição à bauxita na produção dos respectivos clínqueres.

Destaca-se o “CSAB II-2%CzP” com o melhor desenvolvimento da resistência entre os cimentos com substituição da bauxita. O CSAB II apresenta valores de resistência à compressão próximos ao cimento referência (I). Até a idade avaliada (60 dias), o cimento CSAB III-4%CzP mostra relativa redução dessa resistência em relação aos CSAB I e II, principalmente, devido ao conteúdo elevado da fase belita presente no III. Na Figura 4.41, compara-se as médias de resistência à compressão desses cimentos experimentais. Observa-se um baixo desenvolvimento da resistência no cimento CSAB III-4%CzP entre as idades de 1 a 3 dias, o que pode estar relacionado ao reduzido conteúdo de ye’elimita cúbica.

Tabela 4.33: resultados de resistência à compressão das pastas dos cimentos ($a/c = 0,45$)

Idades	Cimentos	Resistência à compressão axial				Média	Coeficiente de variação
		1	2	3	4		
1 dia	I	17,1*	19,4	21,1	21,2	20,6	0,0492
	II	17,2*	20,3	21,0	22,6	21,3	0,0554
	III	11,9*	14,0	15,4	15,5	15,0	0,0560
3 dias	I	21,1*	23,7	23,8	26,4	24,6	0,0621
	II	27,4	28,7	30,1	32,5*	28,7	0,0470
	III	14,7	15,3	15,9	18,7*	15,3	0,0392
7 dias	I	35,2	35,5	37,0	37,2	36,2	0,0282
	II	28,5	28,6	29,3	31,3	29,4	0,0442
	III	18,5	18,9	19,7	22,0*	19,0	0,0321
28 dias	I	36,5	38,6	39,2	39,8	38,5	0,0373
	II	32,6	33,4	34,5	35,5	34,0	0,0373
	III	23,1	24,4	24,6	25,8	24,5	0,0452
60 dias	I	36,3*	39,5	40,8	43,2	41,2	0,0456
	II	35,6	37,3	38,6	38,8	37,6	0,0393
	III	23,8*	26,2	26,5	29,2	27,3	0,0605

*Valor discrepante (desvio relativo em relação à média dos 4 valores superior a 6%: NBR 7215: 1996).

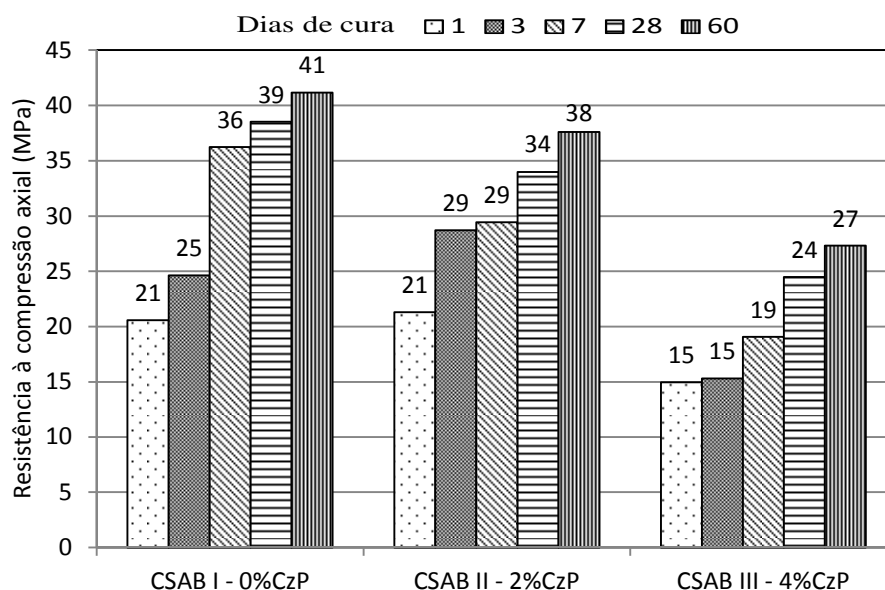


Figura 4.41: resultados de resistência à compressão dos cimentos CSAB experimentais selecionados

A Tabela 4.34 apresenta a avaliação os efeitos químicos no desenvolvimento da resistência à compressão dos cimentos CSAB I, II e III. Ao contrário dos cimentos Portland, cujas propriedades de resistência à compressão são decorrentes da presença de silicato de cálcio hidratados (C-S-H), os cimentos de base sulfoaluminato de cálcio são baseados em sistemas sulfoaluminato de cálcio hidratados (etringita) (WINNEFELD E

BARLAG, 2009). Observa-se que ocorre a predominância da fase ye'elimita no desenvolvimento da resistência à compressão, principalmente, até os 28 dias, a qual forma etringita durante a sua hidratação, ver Figura 4.42.

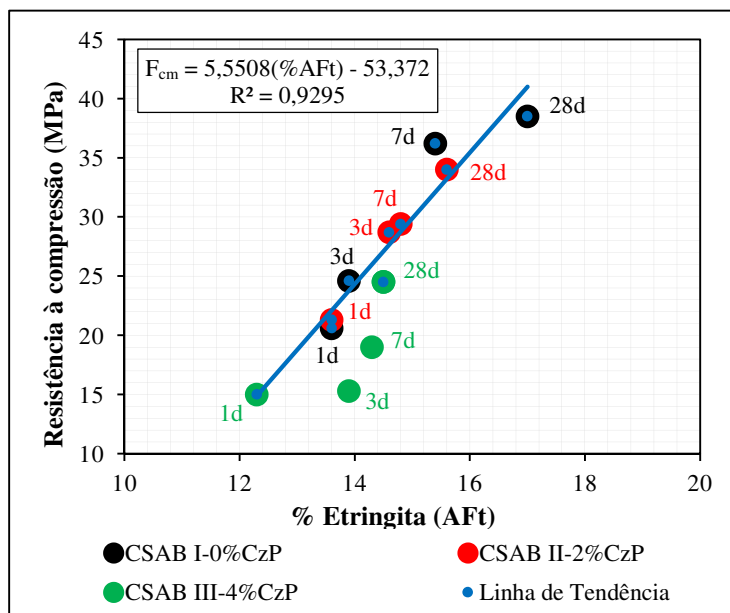


Figura 4.42: associada à Figura 4.41 e à Tabela 4.40 (página 146) - desenvolvimento da resistência à compressão ao longo do tempo em função da formação de etringita nas pastas hidratadas

Vale ressaltar que a belita contribui para o desenvolvimento da resistência em idades mais avançadas, visto que a mesma resistência alcançada pela alita aos 28 dias só seria alcançada pela belita aos 120 dias (PETRUCCI, 1979). Os ajustes lineares realizados correlacionando o conteúdo de alita em cada cimento com a idade de cura não apresentaram resultados coerentes. Porém, apesar da presença de uma pequena parcela de alita, considera-se que a mesma promoveu o aumento da resistência, pois esse silicato de cálcio possui uma reatividade maior que a belita, principalmente, nas primeiras idades.

Tabela 4.34: efeitos químicos na resistência à compressão dos cimentos CSAB I, II e III (ajuste linear)

Resistência à compressão	Fases e relações					
	C ₂ S	Yc	Yo	Y	C ₄ AF	C \bar{S}
1 dia	- O	+ F	+ R	+ F	+ F	+ F
3 dias	- O	+ F	+ F	+ F	+ F	+ F
7 dias	- F	+ O	+ O	+ O	+ O	+ R
28 dias	- F	+ O	+ O	+ E	+ O	+ F
60 dias	*	+ O	+ E	+ O	+ O	+ F

Onde: Yc (ye'elimita cúbica); Yo (ye'elimita ortorrômbica); Y (ye'elimita total).

Qualidade do ajuste linear: E (Excelente); O (Ótima); B (Boa); R (Razoável); F (Fraca); (+) coeficiente angular da reta positivo ($\alpha > 0$); e (-) coeficiente angular da reta negativo ($\alpha < 0$). Destaque: E, O e B.

* Resultado incoerente.

Quanto aos efeitos químicos, na idade de 1 e 3 dias, o aumento do conteúdo de belita desfavorece a resistência à compressão dos cimentos. Nas idades de 7, 28 e 60 dias, a partir de ajustes lineares de ótima qualidade com $\alpha > 0$, observa-se que quando se eleva o conteúdo das fases ye'elimita total, e suas estruturas cristalinas cúbica e ortorrômbica, além da fase ferrita, promove-se o aumento da resistência desses cimentos. Sugere-se que nos cimentos I, II e III, a fase ye'elimita ortorrômbica possui a contribuição majoritária. Ocorre a redução da contribuição das fases ye'elimita cúbica e ferrita nos CSAB II e III, compensada em parte com a presença da fase alita.

Nos cimentos experimentais I, II e III, a presença da combinação CzP-LAA em substituição à bauxita nas farinhas precursoras dos clínqueres, provocou redução da resistência à compressão ao longo do tempo. A presença dos resíduos favoreceu a formação da fase alita, a qual pode ter compensado em parte a redução da resistência. Ressalta-se que a fase belita contribui pouco para o desenvolvimento da resistência mecânica durante os primeiros 28 dias (TAYLOR, 1990). O C₂S apenas alcançaria a mesma resistência do C₃S após um ano (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002). Em pasta de cimento belítico, sem presença da fase ye'elimita, Cuberos et al. (2009) observaram que o polimorfo β -C₂S possui uma taxa de hidratação de apenas 14% ao final de um ano.

Por meio da Equações 4.1, pode-se determinar curvas de tendência de evolução da resistência à compressão dos cimentos experimentais ao longo do tempo. O R² das curvas de tendência variou de 0,972 a 0,996.

$$Fcm_{(Id;fases)}(MPa) = \beta(Id^\gamma) \quad (\text{Equação 4.1})$$

Onde: Fcm: resistência à compressão média; Id – idade (dias); β e γ – constantes.

Ao aplicar o método dos mínimos quadrados a partir da Equação 4.1, utilizando os resultados da Tabela 4.33, obtém-se as Equações 4.2, 4.3 e 4.4.

$$Fcm_{CSAB I-0\%CzP}(Id)(MPa) = 21,483. (Id^{0,161}) \quad (\text{Equação 4.2})$$

$$Fcm_{CSAB II-2\%CzP}(Id)(MPa) = 20,546. (Id^{0,161}) \quad (\text{Equação 4.3})$$

$$Fcm_{CSAB III-4\%CzP}(Id)(MPa) = 14,025. (Id^{0,161}) \quad (\text{Equação 4.4})$$

A Figura 4.43 apresenta as curvas de ajuste para as médias observadas (Tabela 4.33) referentes à resistência à compressão dos cimentos CSAB selecionados no período analisado de 1, 3, 7, 28 e 60 dias de cura dos corpos de prova. Verifica-se, por meio das curvas de ajuste, que o cimento CSAB III-4%CzP apresenta as menores magnitudes de resistência até a idade de 60 dias. O CSAB II-2%CzP mantém-se próximo ao CSAB I (referência) no período analisado.

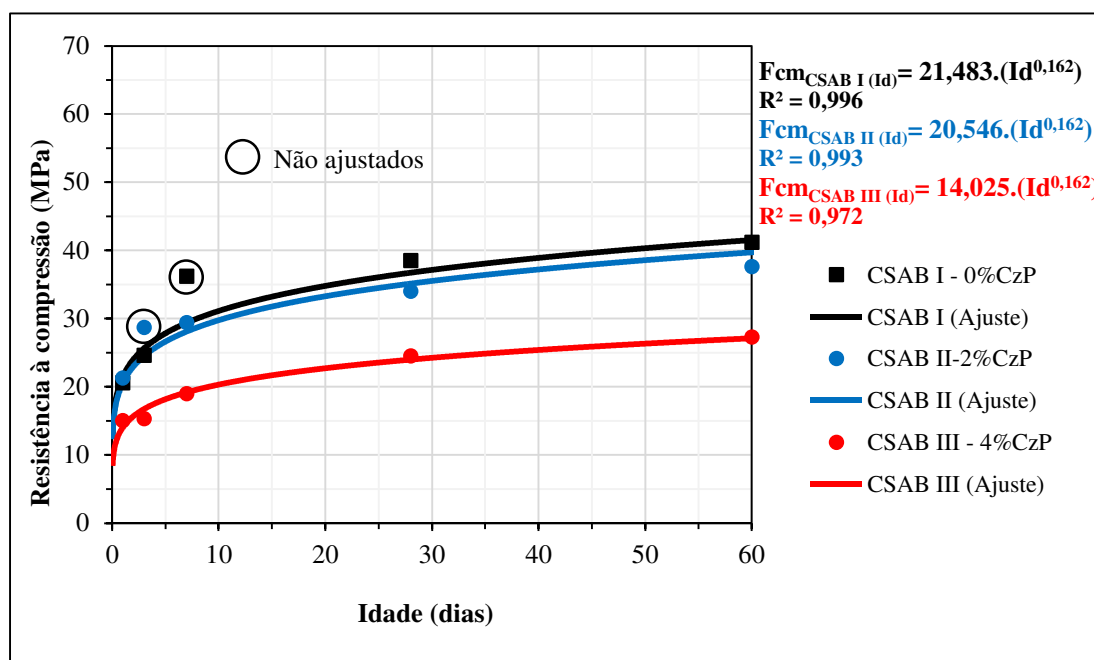


Figura 4.43: curvas de ajuste para o desenvolvimento da resistência à compressão dos cimentos

Em baixas relações a/c cimentos de base sulfoaluminato de cálcio produzem uma pasta muito densa (ZHANG E GLASSER, 2002). Isso favorece o desenvolvimento da resistência à compressão do ponto de vista físico, pois uma microestrutura mais compactada promoverá uma maior resistência aos esforços axiais, os quais os corpos de prova foram submetidos. Conforme apresentado na Tabela 4.5 (página 79), a água requerida para os cimentos seriam: CSAB I-0%CzP (70%); CSAB II-2%CzP (64%); e CSAB III-4%CzP (51%). O teor de água fixado para a confecção dos corpos de prova foi de 45% sobre a massa do cimento.

Desta forma, o desenvolvimento dessa resistência no CSAB I pode ter sido favorecido pelo aumento da densidade da matriz cimentícia, visto que a água disponibilizada para hidratação correspondeu a apenas 64%. A água faltante pode comprometer a hidratação futura da fase belita que possui hidratação lenta. No entanto, a água disponibilizada para a hidratação do CSAB III foi superior aos demais cimentos, correspondendo a 88% de

sua água requerida. Porém, isso não significou um aumento do grau de hidratação da fase belita na pasta III até os 28 dias, como pode ser verificado na Tabela 4.40 (página 146).

Vale ressaltar que em pastas desse tipo de cimento endurecem por meio da formação inicial de um esqueleto de etringita (ZHANG E GLASSER, 2002). Conforme mostrado no capítulo teórico (páginas 35 e 36), visualiza-se que esse esqueleto pode permitir o acesso de água às partículas no interior da estrutura. Isso explica o aumento da resistência à compressão entre 28 e 60 dias de cura com provável hidratação de uma parcela do conteúdo de belita com formação de C-S-H e portlandita, sendo os corpos de prova submetidos à cura úmida.

4.2.7 Expansibilidade

A Tabela 4.35 apresenta os resultados do ensaio de expansibilidade realizado nos cimentos selecionados CSAB I, II e III. Verifica-se que atenderam a exigência da norma NBR 11582 (1991), a qual indica que a expansibilidade deve ser inferior a 5 mm.

Tabela 4.35: resultado da expansibilidade a quente (exigência das normas nacionais para cimento Portland < 5,0 mm)

CSAB I – 0%CzP	CSAB II – 2%CzP	CSAB III – 4%CzP
0,0 mm	0,0 mm	4,0 mm

Observa-se que a relação “ye’elimita cúbica”/anidrita quando reduzida elevou os valores de expansibilidade (ver Tabela 4.7, página 81). Isso mostra que este tipo de cimento realmente pode ter níveis de expansibilidade controlada a partir da adição de sulfato de cálcio. Pode-se dizer também que a relação anidrita/ye’elimita cúbica aumenta com a expansibilidade. Segundo Cuesta et al. (2014), a ye’elimita cúbica produz maiores quantidades de etringita que a forma ortorrômbica em condições semelhantes de hidratação. A formação de etringita ocorre de modo expansivo.

4.3 FASE 4 - ESTUDO DA HIDRATAÇÃO DOS CIMENTOS

4.3.1 Calor de hidratação

Os cimentos CSAB I, II e III foram submetidos ao ensaio de calorimetria. A área superficial média apresentou o valor de 521 m²/kg e coeficiente de variação igual a 0,05, o que possibilita a comparação para a avaliação de outros parâmetros físico-químico-mecânicos. Foram identificados as estruturas cristalinas cúbica e ortorrômbica da fase ye'elimita nos cimentos CSAB experimentais. Álvarez-Pinazo et al. (2014) sugerem que diferentes formas dessa fase podem justificar determinado comportamento da cinética de hidratação de cimentos de base sulfoaluminato de cálcio. Desta forma, além da avaliação do conteúdo de ye'elimita, foram investigadas a influência de suas diferentes estruturas cristalinas nos resultados de calor de hidratação dos clínqueres experimentais. As respectivas curvas de fluxo de calor são apresentadas na Figura 4.44.

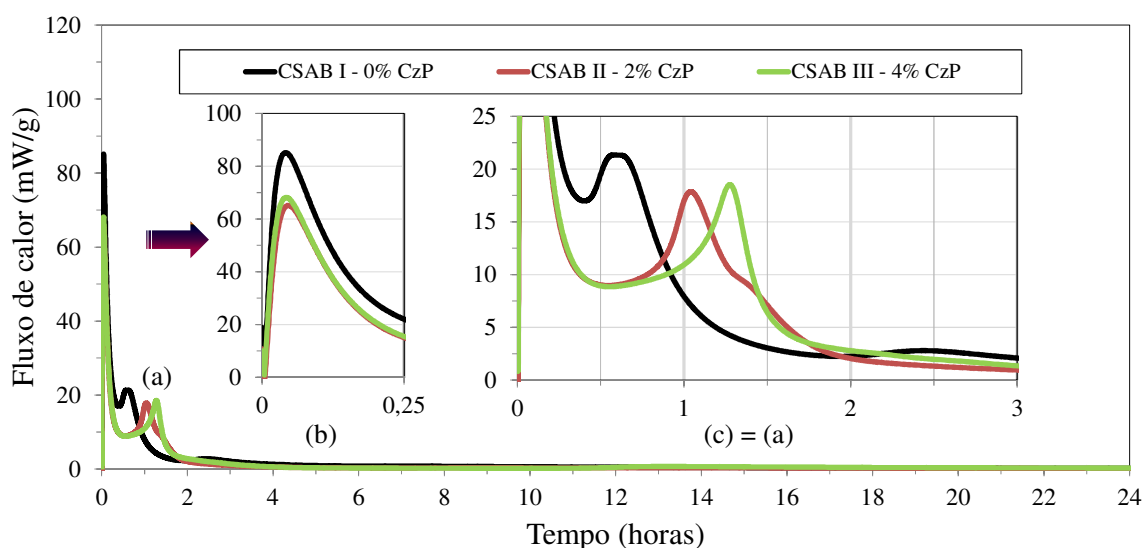


Figura 4.44: fluxo de calor dos cimentos hidratados ao longo de 24 horas (a/c = 0,45)

A Figura 4.45 mostra as respectivas curvas de calor de hidratação acumulado dos cimentos experimentais CSAB I, II e III ao longo de 1 dia.

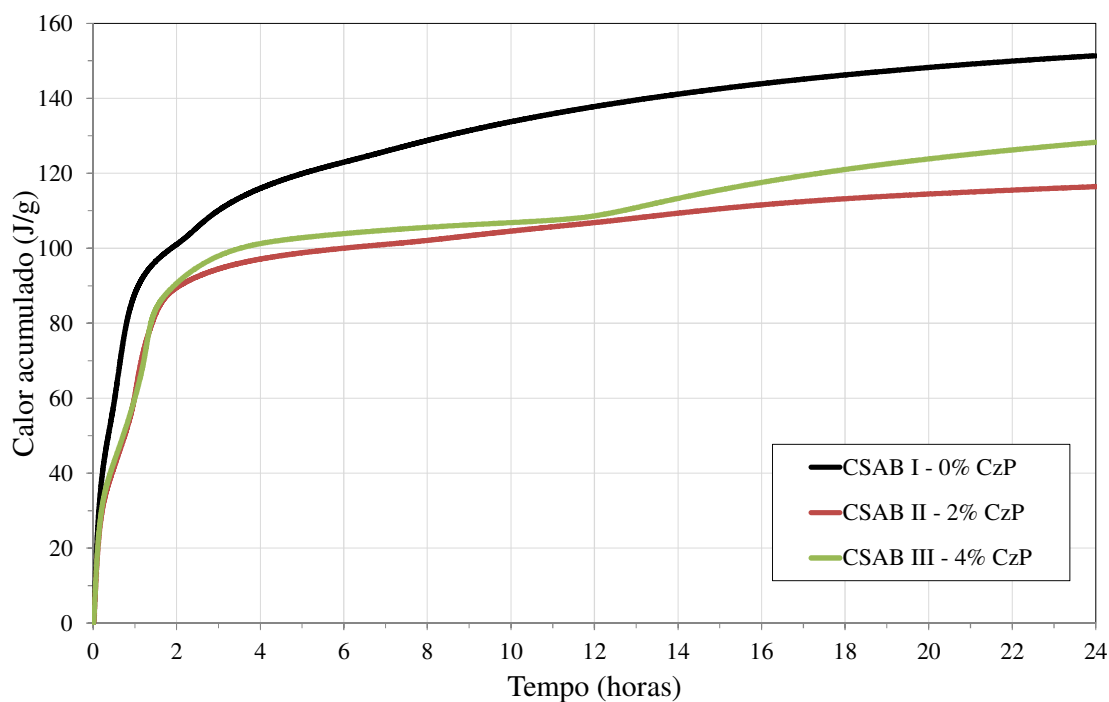


Figura 4.45: calor acumulado dos cimentos hidratados ao longo de 24 horas ($a/c = 0,45$)

A Tabela 4.36 apresenta os valores extraídos das variáveis do ensaio de calor de hidratação (Figura 3.9, página 68) e outros resultados de caracterização físico-química. A Tabela 4.37 mostra a correlação dos resultados de calorimetria com os obtidos a partir dos ensaios granulometria a laser e difração de raios X com quantificação pelo método de Rietveld.

Em todas as variáveis extraídas das curvas de fluxo de calor e calor acumulado das pastas dos cimentos CSAB I-0%CzP, II-2%CzP e III-4%CzP, pode-se verificar efeitos físico-químicos sobre a cinética de hidratação investigada durante 24 horas. A correlação linear realizada entre os resultados de calor de hidratação, distribuição de tamanho de partículas e quantificação de fases através do refinamento pelo método de Rietveld apresentaram boa qualidade ($R^2 \geq 0,900$) para todas as variáveis avaliadas, tanto em relação aos efeitos físicos quanto aos químicos.

Tabela 4.36: comparação dos resultados de calorimetria com os de granulometria a laser e composição de fases

Cimentos		CSAB I – 0%CzP	CSAB II – 2%CzP	CSAB III – 4%CzP
Diâmetro de partículas	a 10%	0,96	1,21	1,21
	a 50%	8,50	11,28	12,20
	a 90%	38,61	38,35	34,48
	médio	14,49	15,69	15,62
Ye'elimita	Cúbica	6,0	4,8	3,6
	Ortorrômbica	26,1	24,2	18,7
	Relação Yc/Yo	0,23	0,20	0,19
Alita		4,4	12,6	9,5
Belita		38,3	35,8	48,1
Relação Belita/Alita		8,70	2,84	5,06
Ferrita		13,9	11,9	9,1
Anidrita		6,8	5,4	4,9
Periclásio		4,5	5,3	6,1
Calorimetria	Intensidade 1º Pico (mW/g)	85	68	67
	Intensidade 2º Pico (mW/g)	21	18	18
	Tempo 2º pico (minutos)	40	69	81
	Calor acumulado 1 hora (J/g)	88	61	60
	Calor acumulado 24 horas (J/g)	151	116	128
	Início do período de dormência (minutos)	16	19	19
	Final do período de dormência/Início de pega (minutos)	34	56	71
	Período de dormência (minutos)	18	37	52
	Fim de pega (minutos)	38	64	79
	Tempo de pega (minutos)	4	8	8

Na Tabela 4.37, a maioria dos eventos em destaque apresentam ótima qualidade ($0,950 \leq R^2 \leq 0,999$). Destaca-se, em relação a todas as correlações lineares, a qualidade excelente ($R^2 = 1,000$) do ajuste dos valores dos diâmetros dos grãos a 10% - da curva de distribuição granulométrica - com os resultados da intensidade do 2º pico de hidratação e com o tempo de início de pega dos cimentos. O CSAB I-0%CzP possui o menor diâmetro médio de partículas, assim como menores diâmetros a 10% e a 50% (porcentagem acumulada) da curva granulométrica. Em decorrência da Tabela 4.37 estar associada a um intervalo de tempo de apenas 79 minutos (Tabela 4.36), observa-se uma menor influência do diâmetro a 90%, pois grãos menores teriam uma maior influência inicialmente devido a maior área superficial. Deve-se analisar a semelhança dos cimentos experimentais quanto à distribuição de tamanho de partículas dos cimentos produzidos com cinza pesada para distinguir os efeitos físicos dos químicos no processo hidratação.

Tabela 4.37: associada à Tabela 4.36 - efeitos físico-químicos sobre os resultados de calor de hidratação (ajuste linear) – ver Figura 3.9 (página 68)

Variáveis		Diâmetro				Fases e relações								
		10%	50%	90%	Médio	C ₂ S	C ₃ S	$\frac{C_2S}{C_3S}$	Y _c	Y _o	Y	$\frac{Y_c}{Y_o}$	C ₄ AF	C \bar{S}
Intensidade	1º Pico	- O	- O	+ F	- O	- F	- F	+ F	+ F	+ F	+ F	+ O	+ F	+ O
	2º Pico	- E	- O	+ F	- O	- F	- R	+ R	+ F	+ F	+ F	+ O	+ F	+ B
Tempo 2º pico		+ B	+ O	- F	+ R	+ F	+ F	- F	- B	- F	- R	- O	- R	- O
Calor acumulado	1 h	- O	- O	+ F	- O	- F	- F	+ F	+ F	+ F	+ F	+ O	+ F	+ O
	24 h	- R	- F	+ F	- O	+ F	- O	+ O	+ F	+ F	+ F	+ F	+ F	+ F
Início do período de dormência	Início	+ E	+ O	- F	+ O	+ F	+ R	- R	- F	- F	- F	- F	- F	- B
	Fim	+ F	+ O	- F	+ F	+ F	+ F	- F	- O	- R	- B	- O	- O	- O
	Tempo	+ F	+ O	- F	+ F	+ F	+ F	- F	- O	- R	- B	- O	- O	- O
Pega	Início	+ F	+ O	- F	+ F	+ F	+ F	- F	- O	- R	- B	- O	- O	- O
	Fim	+ R	+ O	- F	+ F	+ F	+ F	- F	- O	- F	- R	- O	- B	- O
	Tempo	+ O	+ R	- F	+ O	+ F	+ B	- B	- F	- F	- F	- B	- F	- R

Onde: Y_c (ye'elimita cúbica); Y_o (ye'elimita ortorrômbica); Y (ye'elimita total).

Qualidade do ajuste linear: E (Excelente); O (Ótima); B (Boa); R (Razoável); F (Fraca); (+) coeficiente angular da reta positivo ($\alpha > 0$); e (-) coeficiente angular da reta negativo ($\alpha < 0$). Destaque: E, O e B.

Na Tabela 4.38, pode-se, ainda, verificar a correlação existente entre as variáveis extraídas do ensaio de calor de hidratação. Observa-se o coeficiente angular $\alpha < 0$ do calor acumulado em 1 (uma) hora com o tempo de pega, o que significa dizer que quanto menor o calor acumulado inicial maior pode ser o tempo para manusear o material após o contato com a água. O ajuste linear do período de dormência com os tempos de início e fim de

pega possui coeficiente angular $\alpha > 0$. Isso significa que quanto mais prolongado por esse tempo de dormência (não foi observado o período de indução, o qual é comum ao cimento Portland quando hidratado) mais tardiamente ocorreram o início da pega e o seu término. O calor acumulado em uma hora aumentou com a intensidade dos primeiros dois picos de hidratação da curva de fluxo de calor, e foi reduzido quando o tempo de ocorrência do segundo pico foi ampliado.

Tabela 4.38: associada à Tabela 4.36 e à Figura 4.44 - qualidade do ajuste linear entre as variáveis determinadas pelas curvas de fluxo de calor – ver Figura 3.9 (página 68)

Intensidade 1° Pico	Legenda:							
Intensidade 2° Pico	+ O	E: Excelente; O: Ótima; B: Boa; R: Razoável; F: Fraca;						
Tempo 2° pico	- B	- B	(+) : coeficiente angular da reta positivo ($\alpha > 0$);					
Início do período de dormência	- O	- E	+ B	(-) : coeficiente angular da reta negativo ($\alpha < 0$).				
Início de pega	- R	- F	+ O	+ F	Destaque: E, O e B.			
Período de dormência	- F	- F	+ O	+ F	+ O			
Fim de pega	- B	- R	+ O	+ R	+ O	+ O		
Tempo de pega	- O	- O	+ R	+ O	+ F	+ F	+ F	
Correlação linear	1° Pico	2° Pico	Tempo 2° pico	Início do período de dormência	Início de pega	Período de dormência	Fim de pega	Tempo de pega
	Intensidade							

Na Tabela 4.37, observa-se que nos cimentos CSAB II e III, o diâmetro dos grãos a 10 iguais (diâmetro médio também aproximados). O diâmetro a 50% tem ordem crescente (do CSAB I ao IV). O diâmetro a 90% apresenta fraca correlação linear com todas as variáveis extraídas do ensaio de calor de hidratação. Os cimentos experimentais possuem efeitos físicos e químicos (fases presentes) simultâneos na cinética de hidratação, os quais foram avaliados caso a caso para as variáveis extraídas do ensaio de calorimetria.

O 1° pico de hidratação da curva de fluxo de calor corresponde à rápida liberação de calor após o primeiro contato da água com o cimento. Observa-se uma linearidade do diâmetro dos grãos a 10% e a 50% - das curvas de distribuição granulométrica dos cimentos - com a intensidade do fluxo de calor do 1° pico de hidratação ($\alpha < 0$). Nota-se que quanto menor o diâmetro médio dos grãos maior a intensidade desse 1° pico. Pode-se verificar ainda que quanto maior o valor da relação ye'elimita cúbica/ortorrômbica maior a intensidade

do 1º pico, assim como, o conteúdo de anidrita presente nos cimentos mostra-se crescente com a intensidade desse pico.

O teor de ye'elimita cúbica correspondeu em média a 20,7% da estrutura cristalina ortorrômbica e quanto maior o teor da forma cúbica menor foi a substituição da bauxita pela combinação CzP-LAA. Pode-se dizer que o efeito do diâmetro a 10% e da relação ye'elimita cúbica/ortorrômbica são predominantes ao considerar que no 1º período de hidratação os grãos de menor diâmetro possuem maior facilidade de hidratação, principalmente se a fase associada apresentar elevada reatividade, tal como, a ye'elimita. Assim, quanto maior o conteúdo de cinza pesada na mistura menor a intensidade do 1º pico e do fluxo de calor no 1º período de hidratação.

O 2º pico de hidratação da curva de fluxo de calor encontra-se associado à saturação iônica da fase aquosa da pasta, ocorre a rápida formação de compostos hidratados dos cimentos CSAB experimentais, principalmente, de etringita a partir da hidratação da fase ye'elimita. Em harmonia com o conhecimento consolidado na literatura, observa-se a forte influência do diâmetro dos grãos a 10%, a 50% e do diâmetro médio das partículas dos cimentos sobre a intensidade do fluxo de calor do 2º pico de hidratação ($R^2 = 1,000$, excelente ajuste linear, $\alpha < 0$). Pode-se verificar ainda que quanto maior o valor da relação ye'elimita cúbica/ortorrômbica e do conteúdo de anidrita maior a intensidade do 2º pico, assim como, ocorreu para o 1º pico.

Vale ressaltar que os teores de anidrita e ye'elimita cúbica apresentam ótima linearidade ($R^2 = 0,956$, $\alpha > 0$). Isso significa que, quanto maior o conteúdo de ye'elimita cúbica maior foi a intensidade dos dois primeiros picos de hidratação. Considerando que no período II de hidratação ocorreu a dissolução dos grãos de menor diâmetro e com maior facilidade de hidratação, pode-se dizer que os efeitos físico-químicos predominantes do 2º pico de hidratação são os mesmos do 1º pico. Assim, quanto maior o conteúdo de cinza pesada na mistura mais lentamente ocorre a liberação de calor após o primeiro contato da água com o cimento CSAB e mais vagorosamente também ocorre a formação de etringita.

O tempo do 2º pico de hidratação da curva de fluxo de calor corresponde ao momento transitório do período III para o IV, ou seja, do período da maior taxa de formação de etringita para o período no qual a velocidade global de reação é reduzida. Observa-se em um bom ajuste linear (com $\alpha > 0$) do diâmetro dos grãos a 10% e a 50% dos cimentos CSAB I, II e III com o tempo decorrido para o 2º pico de hidratação (o diâmetro médio

apresentou uma razoável correlação linear como influência). Pode-se verificar ainda que quanto maiores forem os valores do conteúdo de ye'elimita cúbica, da relação ye'elimita cúbica/ortorrômbica e de anidrita menor o tempo decorrente para o 2º pico de hidratação dos cimentos CSAB experimentais.

Ao final do período III de hidratação pode-se dizer que ocorreu uma forte influência dos grãos menores e do conteúdo da fase ye'elimita cúbica, porém em uma condição complexa de composição de fases presentes. O tempo de ocorrência do 2º pico de hidratação da curva de fluxo de calor pode aumentar pelas condições de: menores teores totais de ye'elimita e da estrutura cristalina cúbica em relação à ortorrômbica; e menor conteúdo de anidrita (indicativo de maior presença da ye'elimita cúbica). Cuesta et al. (2014) mostraram que a ye'elimita cúbica produz maiores quantidades de etringita quando comparado à forma ortorrômbica em condições de hidratação semelhantes. Assim, o incremento gradativo de cinza pesada implica aumento do tempo de ocorrência do 2º pico de hidratação e pode ampliar os tempos de início e fim de pega dos cimentos experimentais produzidos com os resíduos (CzP e LAA) em relação ao cimento referência CSAB I-0%CzP.

A intensidade do calor acumulado após uma hora de hidratação dos cimentos CSAB experimentais mostrou-se sujeito à capacidade de avanço aos períodos de hidratação, conforme mostra a Tabela 4.39. Ainda na primeira hora, aos 40 minutos, o CSAB I -0CzP (referência) atingiu o período IV de hidratação, ou seja, a formação dos compostos hidratados continua, mas de forma mais lenta. Aos 56 minutos²¹ o CSAB I-2%CzP iniciou o seu tempo de pega, ou seja, saiu do período II, final do período de dormência. O CSAB III-4%CzP inicia e finaliza o tempo de pega após uma hora de hidratação. O ajuste linear do calor acumulado em uma hora com o diâmetro dos grãos a 10%, a 50% e com o diâmetro médio dos cimentos CSAB I, II e III apresentou coeficiente angular $\alpha < 0$, ou seja, o calor foi reduzido com o aumento do diâmetro dos grãos. Pode-se verificar ainda que quanto maior a relação ye'elimita cúbica/ortorrômbica e do conteúdo de anidrita maior o calor acumulado nesse período. Assim, a menor formação de ye'elimita implicou redução do calor de hidratação acumulado na primeira hora e ampliação dos tempos de início e fim de pega.

²¹ A NBR 5732 (1991) estabelece o tempo mínimo de 60 minutos para o início da pega do cimento Portland comum.

Tabela 4.39: avanços dos períodos de hidratação após 1 hora (ver Figura 3.9, página 68)

Período de hidratação	CSAB I – 0%CzP	CSAB II – 2%CzP	CSAB III – 4%CzP
I – Compreende o 1º pico	✓	✓	✓
II – Finaliza o início de pega	✓	✓	
III – Compreende o tempo de pega	✓		
IV – Inicia no 2º pico	✓		
Calor acumulado (J/g) em 1 hora	88	61	60

O calor acumulado em 24 horas possui ótima correção linear com o diâmetro médio das partículas dos cimentos experimentais I, II e III ($\alpha < 0$). Ainda, mostra-se, com ótima qualidade do ajuste linear com o conteúdo de alita ($\alpha < 0$) e com a relação belita/alita ($\alpha > 0$). Isso significa que quanto maior a presença de belita no cimento (associado ao acréscimo de cinza pesada) menor tende a ser esse calor acumulado. Todas as outras fases e relações apresentaram fraca correlação linear com o calor acumulado durante 24 horas de hidratação. Porém, quando o conteúdo de belita menor, o calor acumulado se leva nesse intervalo de tempo, ou seja, indica-se que quanto menor o conteúdo de ye'elimita menor a intensidade desse calor acumulado. Portanto, o aproveitamento dos resíduos (CzP e LAA) como precursores implica redução do calor acumulado em 24 horas. Pode-se associar o calor acumulado à resistência à compressão determinada após 1 dia de hidratação. Ao comparar os cimentos CSAB I-0% CzP e III-4%CzP, nota-se que o “Referência” possui um calor acumulado em 24 horas da ordem de 1,2 vezes superior ao cimento com 4% de CzP; ao passo que a sua resistência é 1,4 vezes superior.

O início do período de dormência, ou seja, após o término do período I de hidratação, quando as reações começam a ocorrer muito lentamente, possui excelente linearidade com o diâmetro dos grãos a 10%, e ótima qualidade do ajuste linear com o diâmetro dos grãos a 50% e com o diâmetro médio. Confirmou-se que quanto maior o diâmetro médio das partículas dos cimentos experimentais mais tardiamente ocorreu o início do período de dormência. Pode-se verificar ainda que quanto menor o conteúdo de anidrita presente nos cimentos mais tardiamente ocorre o início da dormência. O conteúdo de anidrita possui uma ótima correlação linear com o conteúdo de ye'elimita cúbica ($\alpha > 0$), como mostra a Tabela 4.28, página 116. Verifica-se um aumento do tempo de início da

dormência em função do maior aproveitamento de cinza pesada com menor formação de ye'elimita cúbica.

O final do período de dormência dos cimentos experimentais, que coincide com o início do tempo de pega, ou seja, final do período II, onde ocorre um aumento da taxa das reações de hidratação, possui ótima qualidade do ajuste linear com o diâmetro dos grãos a 50% ($\alpha > 0$). Coerentemente, mostra-se que quanto menor o diâmetro das partículas a 50% da curva de distribuição de partículas mais rapidamente ocorreu o início de pega. O cimento CSAB I-0%CzP possui o menor diâmetro de tamanho de partícula a 50%. Pode-se verificar ainda que existe uma forte influência química sobre início da pega (ótimo ajuste linear), sendo reduzido quando os conteúdos de ye'elimita cúbica, ye'elimita total, ferrita e anidrita são elevados.

As mesmas influências físico-químicas prevalecem durante todo o período de dormência. O tempo de fim de pega apresentou ótima qualidade do ajuste linear com o diâmetro dos grãos a 50% das curvas de distribuição de partículas dos cimentos ($\alpha > 0$). Pode-se verificar que quanto maior o valor da relação ye'elimita cúbica/ortorrômbica menor o tempo de fim de pega. Possui o mesmo efeito sobre o período total de dormência o conteúdo das fases ye'elimita cúbica, ferrita e anidrita (sempre com $\alpha < 0$).

Tem-se ainda que o tempo de ocorrência do segundo pico de hidratação da curva de fluxo de calor, o qual possui efeitos físicos predominantes dos diâmetros a 10% e a 50%, possui um ótimo ajuste linear ($\alpha > 0$) com o período de dormência e com os tempos de início e fim de pega (ver Tabela 4.38). Assim, apesar dos tempos de início e fim da pega mostrarem-se fisicamente dependente apenas do diâmetro a 50%, favorecendo a ampliação desses tempos aos cimentos com maior teor de cinza pesada, as evidências químicas são relevantes, pois foi demonstrado o proeminente efeito da ye'elimita cúbica sobre as variáveis extraídas de calorimetria.

O tempo total de pega apresentou ótimo ajuste linear com os valores dos diâmetros dos grãos a 10% e com os diâmetros médios das partículas. Quanto aos efeitos químicos sobre o tempo de pega (todos com bom ajuste linear): conteúdo de alita ($\alpha > 0$); e relações belita/alita e ye'elimita cúbica/ortorrômbica ($\alpha < 0$). O tempo de pega possui ótima correlação linear com as intensidades do 1º e do 2º pico de hidratação - da curva de fluxo de calor (ver Tabela 4.38).

4.3.2 Difração de raios X

A relação a/c foi padronizada em 0,45 para a confecção das pastas. Foram estudados os difratogramas das pastas hidratadas dos cimentos nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias, a fim de compreender a influência dos resíduos (CzP e LAA) no comportamento da hidratação. Na idade de um dia, verifica-se a formação de compostos hidratados cristalinos: etringita, AFm, stratlingita; e de compostos amorfos (AH₃ e possivelmente C-S-H a partir da hidratação da fase alita) (ver Figura 4.46, Figura 4.47, Figura 4.48).

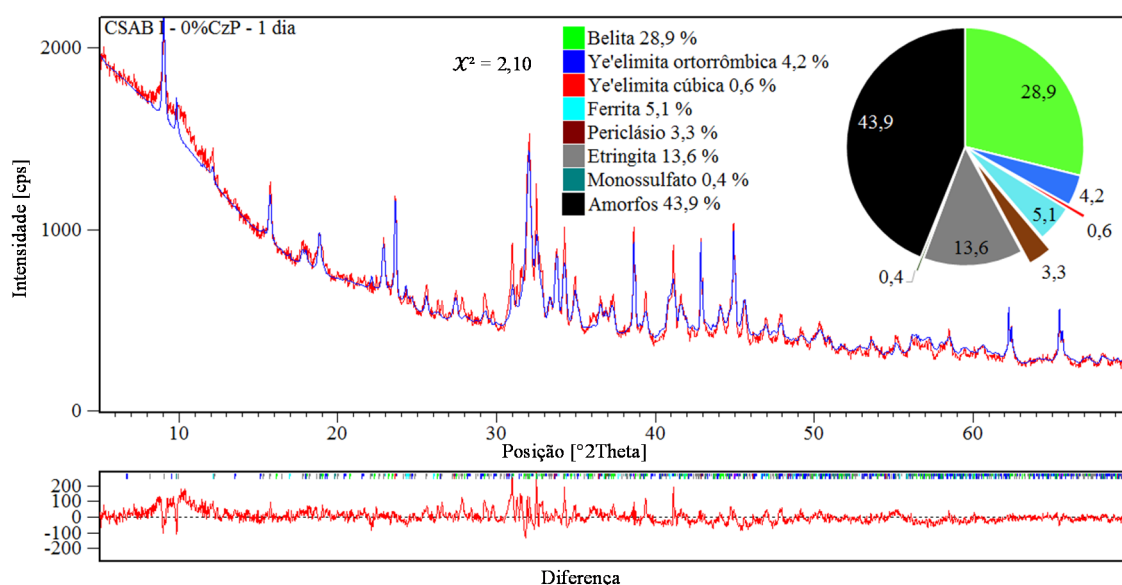


Figura 4.46: pasta hidratada com 1 dia de cura - difratograma da amostra referência CSAB I – 0% CzP refinado pelo método de Rietveld

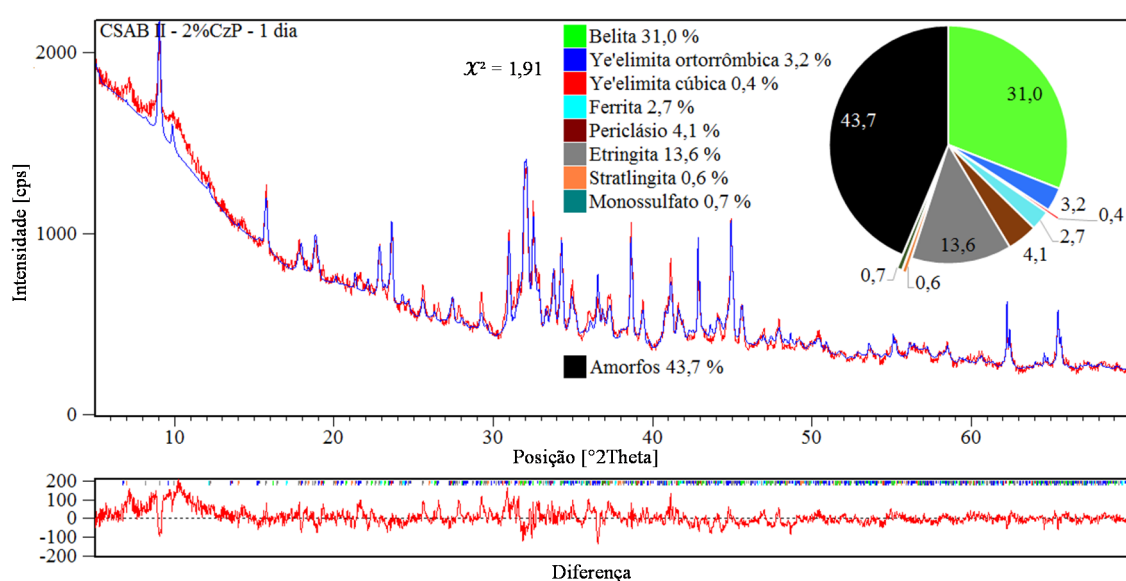


Figura 4.47: pasta hidratada com 1 dia de cura - difratograma da amostra CSAB II – 2% CzP refinado pelo método de Rietveld

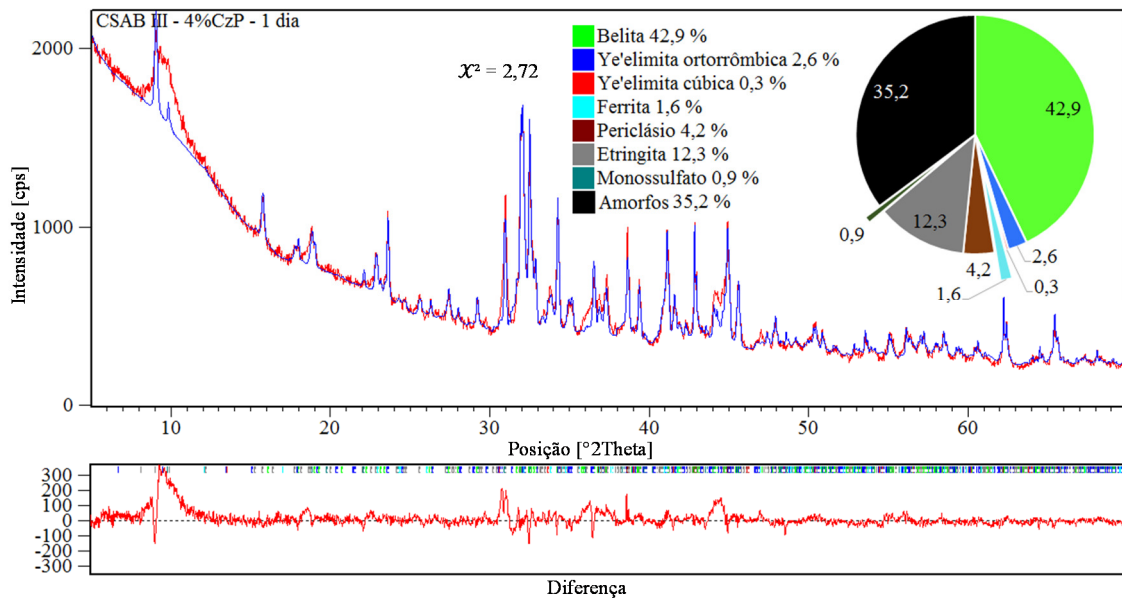


Figura 4.48: pasta hidratada com 1 dia de cura - difratograma da amostra CSAB III – 4%CzP refinado pelo método de Rietveld

Nos difratogramas dos cimentos CSAB I, II e III, aos 28 dias de cura as pastas apresentam as fases etringita, monossulfato, hemicarboaluminato, stratlingita e uma parcela amorfa como produtos hidratados principais (Figura 4.49, Figura 4.50 e Figura 4.51). As fases anidras belita e periclásio possuem baixa reação até os 28 dias. Encontra-se associada à dissolução das fases ye'elimita, ferrita, anidrita e alita uma grande contribuição para o desenvolvimento da resistência à compressão. A ye'elimita foi totalmente consumida nesse período (ver Figura 4.52), assim como a ferrita; adota-se o CSAB I-0%CzP como demonstração.

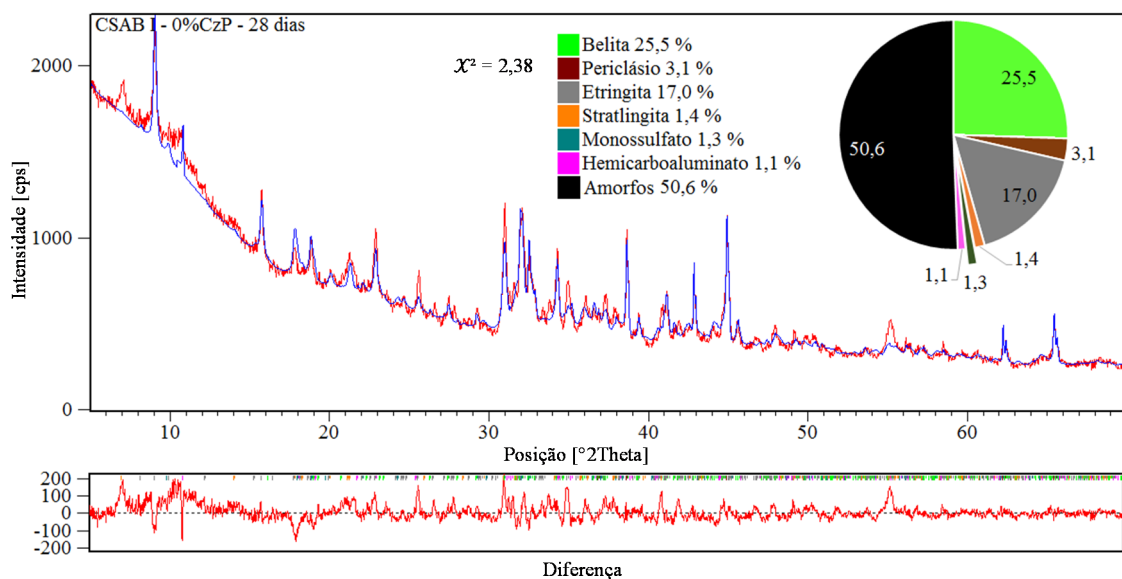


Figura 4.49: 28 dias de cura - difratograma da amostra referência CSAB I – 0%CzP - método de Rietveld

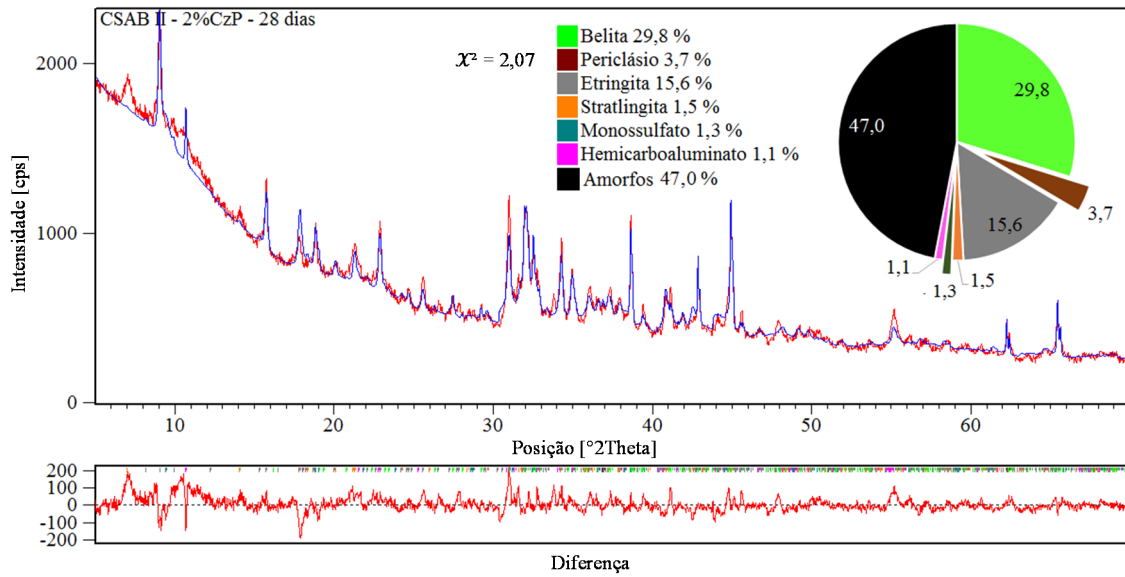


Figura 4.50: 28 dias de cura - difratograma da amostra “CSAB II – 2%CzP” - método de Rietveld

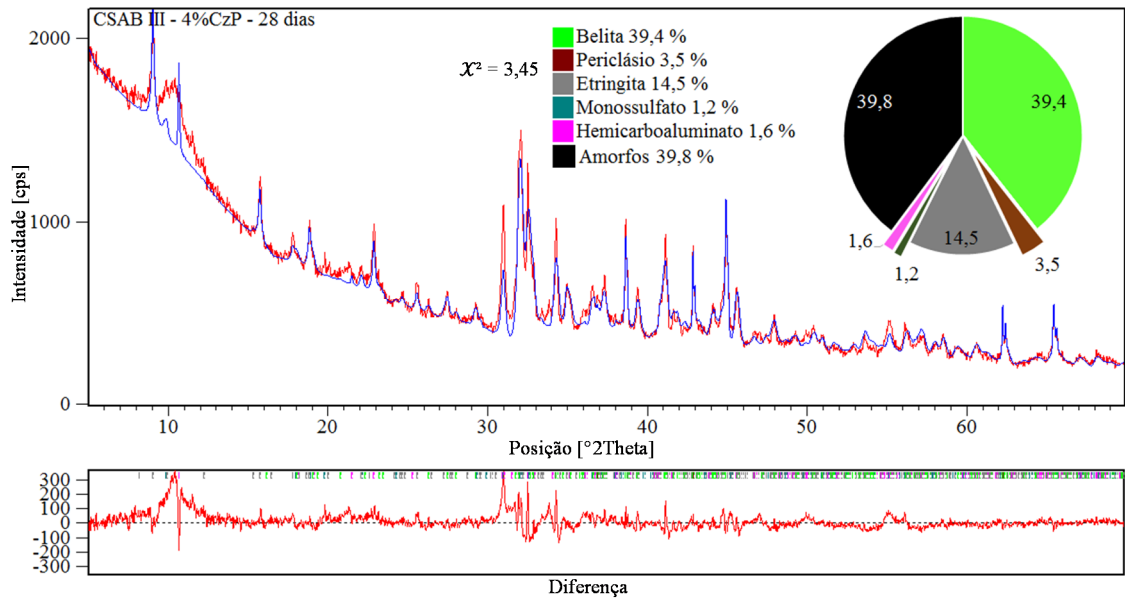


Figura 4.51: 28 dias de cura - difratograma da amostra “CSAB III – 4%CzP” - método de Rietveld

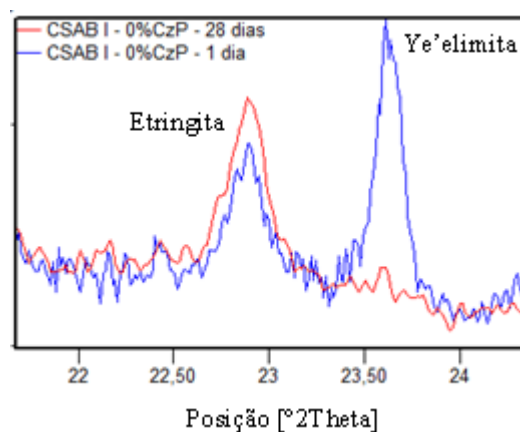


Figura 4.52: consumo da fase ye'elimita no cimento CSAB I - 0%CzP hidratado no período de 1 a 28 dias

Na Tabela 4.40, pode-se apreciar a quantificação de fases para cada idade de hidratação dos cimentos CSAB experimentais (I, II e III).

Tabela 4.40: pastas hidratadas ao longo do tempo - quantificação de fases a partir dos difratogramas dos referentes aos cimentos experimentais (I, II e III) refinados pelo método de Rietveld

Fases	CSAB experimental (%): a/c = 0,45														
	I-0%CzP					II-2%CzP					III-4%CzP				
	Anidro	Dias				Anidro	Dias				Anidro	Dias			
		1	3	7	28		1	3	7	28		1	3	7	28
Belita	38,3	28,9	28,8	26,6	25,5	35,8	31,0	30,7	30,4	29,8	48,1	42,9	42,0	41,1	39,4
Alita	4,4	0,0	0,0	0,0	0,0	12,6	0,0	0,0	0,0	0,0	9,5	0,0	0,0	0,0	0,0
Ye'elimita ortorrômbica	26,1	4,2	3,0	1,6	0,0	24,2	3,2	1,8	1,3	0,0	18,7	2,6	2,4	1,4	0,0
Ye'elimita cúbica	6,0	0,6	0,0	0,0	0,0	4,8	0,4	0,0	0,0	0,0	3,6	0,3	0,0	0,0	0,0
Ferrita	13,9	5,1	3,1	1,6	0,0	11,9	2,7	2,2	0,7	0,0	9,1	1,6	1,2	0,9	0,0
Anidrita	6,8	0,0	0,0	0,0	0,0	5,4	0,0	0,0	0,0	0,0	4,9	0,0	0,0	0,0	0,0
Periclásio	4,5	3,3	3,2	3,2	3,1	5,3	4,1	3,9	3,9	3,7	6,1	4,2	4,1	3,8	3,5
Etringita	-	13,6	13,9	15,4	17,0	-	13,6	14,6	14,8	15,6	-	12,3	13,9	14,3	14,5
Stratlingita	-	0,0	0,8	1,3	1,4	-	0,6	1,3	1,3	1,5	-	0,0	0,0	0,0	0,0
Monossulfato	-	0,4	0,6	0,9	1,3	-	0,7	0,8	1,1	1,3	-	0,9	1,0	1,1	1,2
Hemicarboaluminato	-	0,0	0,0	0,0	1,1	-	0,0	0,0	0,0	1,1	-	0,0	0,0	0,0	1,6
Amorfos	-	43,9	46,6	49,4	50,6	-	43,7	44,7	46,5	47,0	-	35,2	35,4	37,4	39,8
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Indicadores estatísticos															
$R_{exp} (%)$	3,64	3,98	3,91	3,92	3,96	3,7	4,01	3,93	3,94	3,94	3,76	4,04	4,11	3,94	4,18
$R_{wp} (%) [< 10]$	6,03	5,78	5,59	5,18	6,11	5,57	5,55	5,26	5,76	5,67	5,73	6,67	5,38	7,54	7,76
$GOF [< 5]$	2,74	2,1	2,05	1,75	2,38	2,28	1,91	1,79	2,14	2,07	2,32	2,72	1,71	3,66	3,45

Graficamente, pode-se acompanhar a evolução do consumo de fases anidras dos cimentos experimentais e a formação de compostos hidratados ao longo do tempo desde o material anidro até os 28 dias de cura (ver A Figura 4.53, Figura 4.54 e Figura 4.55). Após 1 dia de hidratação, as pastas têm a belita como fase cristalina principal, assim como no estado anidro, sendo a parcela amorfa majoritária em I e II. A parcela amorfa é mais elevada aos 28 dias devido ao consumo total da fase ye'elimita com formação de etringita (cristalino) e aluminatos hidratados (amorfo), pode ocorrer também a contribuição do amorfo C-S-H como produto de hidratação da fase alita.

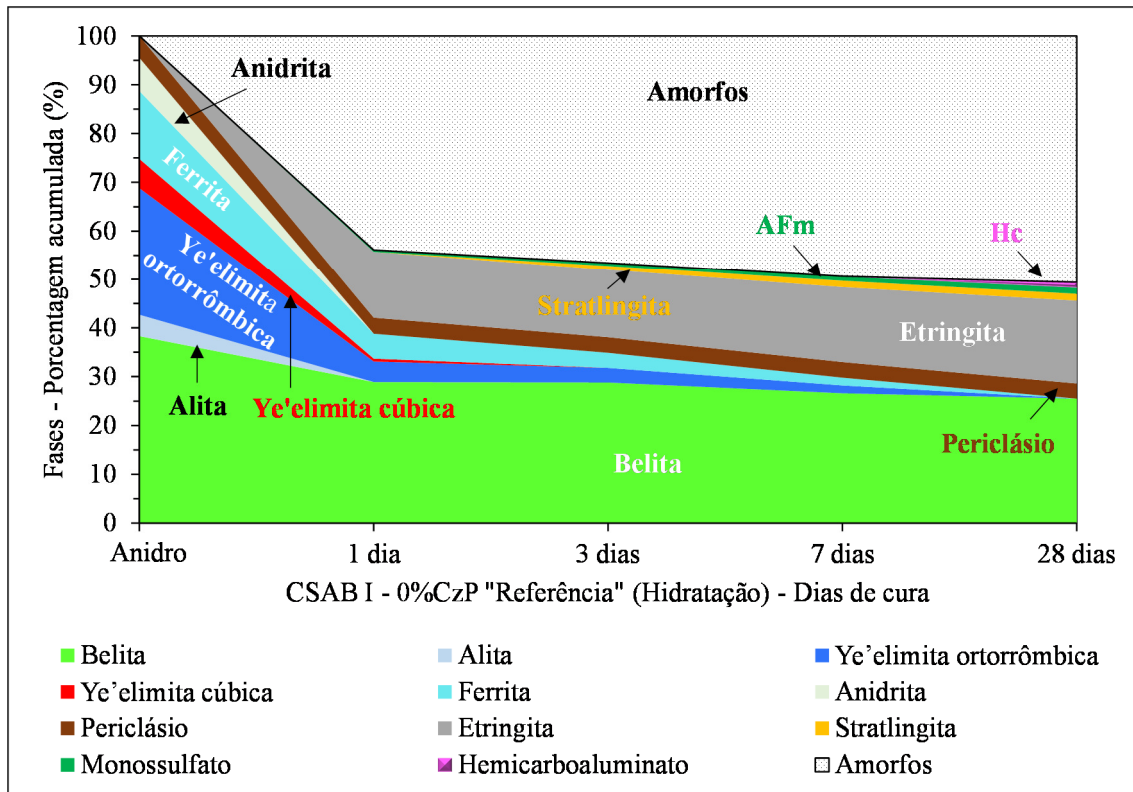


Figura 4.53: sobreposição da quantificação de fases das pastas hidratadas ao longo do tempo a partir dos difratogramas das amostras referentes ao CSAB I – 0%CzP refinados pelo método de Rietveld

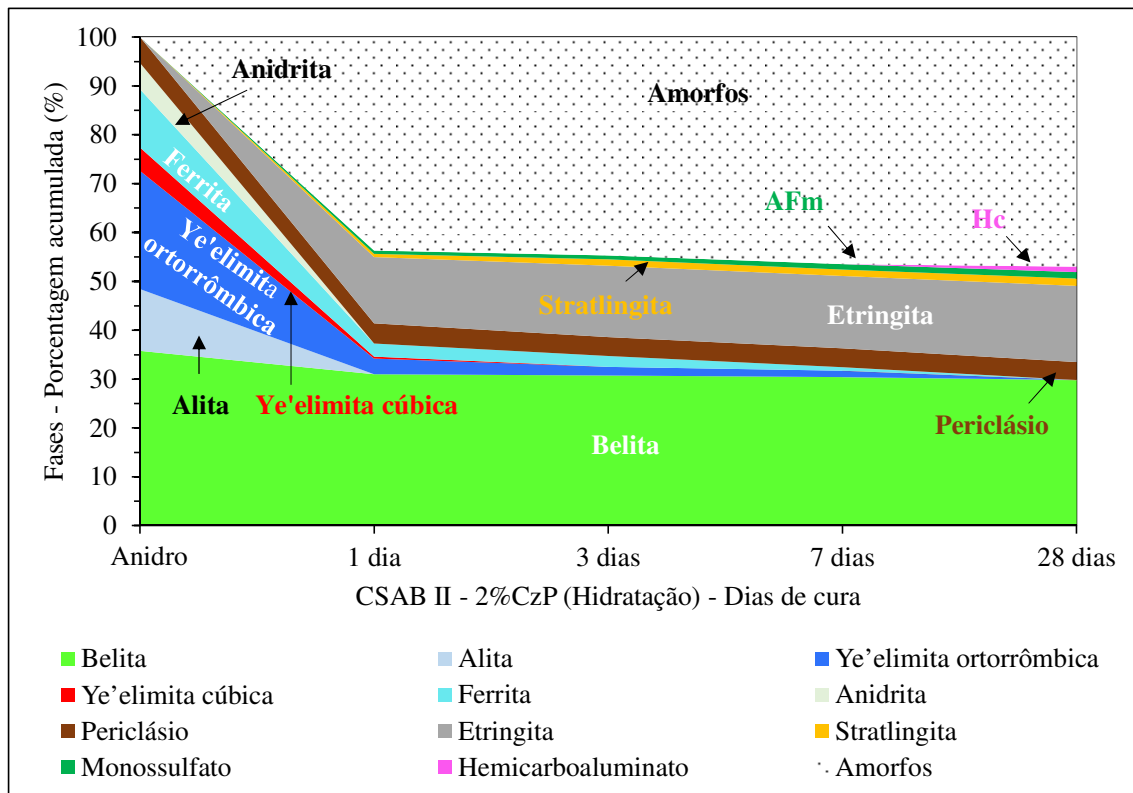


Figura 4.54: sobreposição da quantificação de fases das pastas hidratadas ao longo do tempo a partir dos difratogramas das amostras referentes ao CSAB II – 2%CzP refinados pelo método de Rietveld

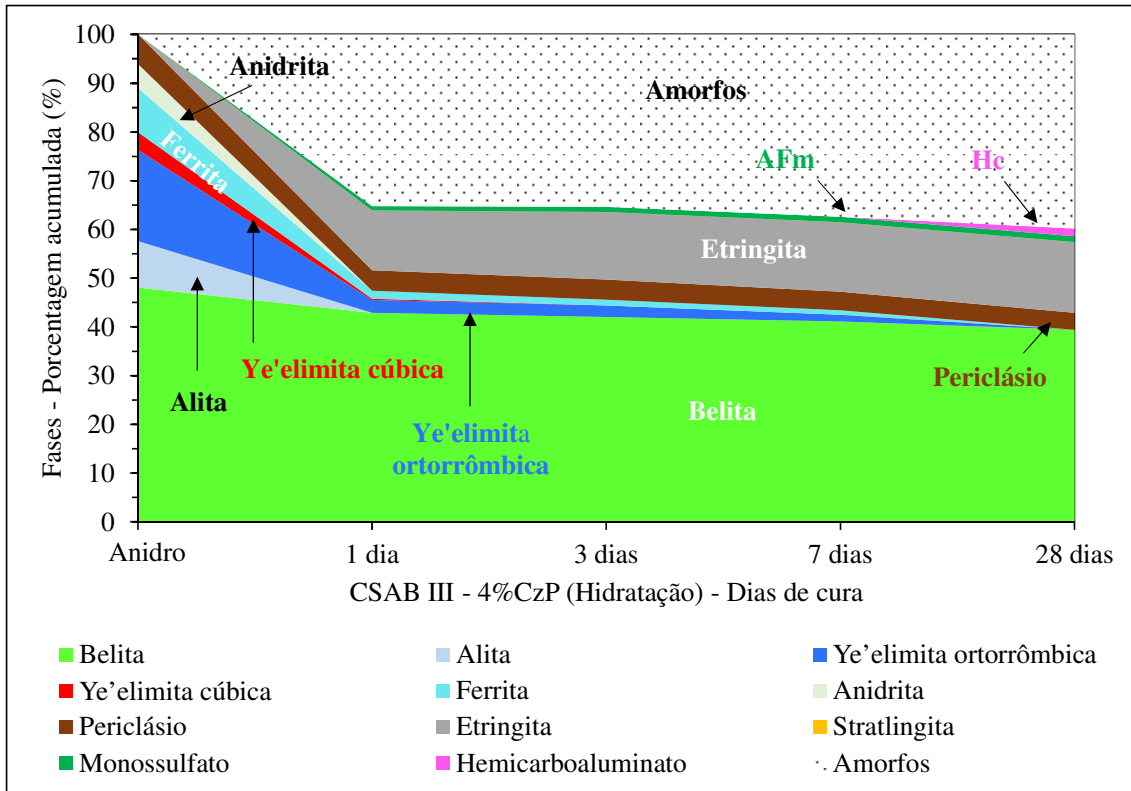


Figura 4.55: sobreposição da quantificação de fases das pastas hidratadas ao longo do tempo a partir dos difratogramas das amostras referentes ao CSAB III – 4%CzP refinados pelo método de Rietveld

A Figura 4.56 mostra a identificação das fases presentes nos cimentos CSAB experimentais anidros e hidratados.

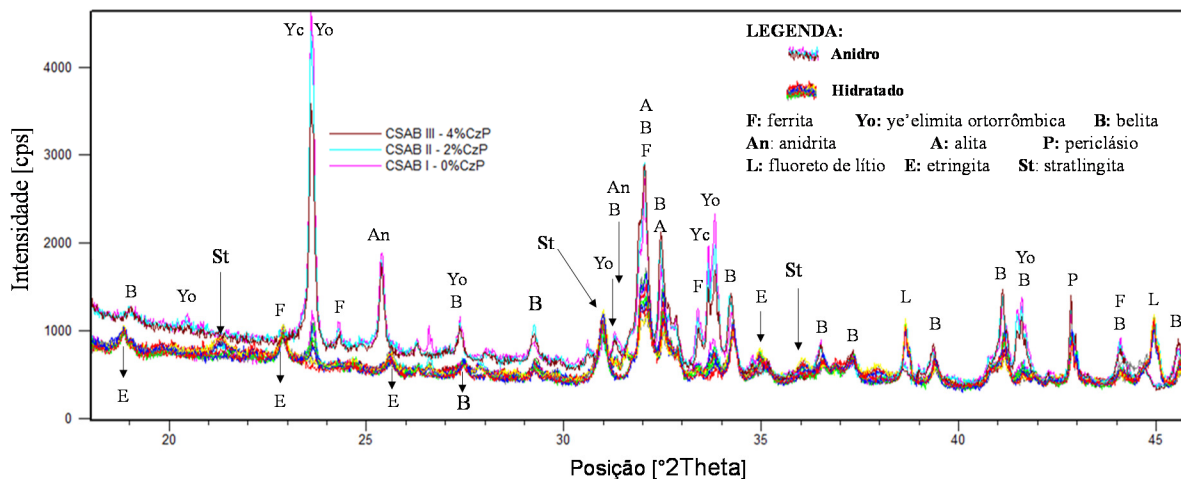


Figura 4.56: sobreposição de difratogramas de cimentos CSAB anidros e hidratados (1, 3, 7 e 28 dias) com identificação de fases

Na Figura 4.57, destaca-se o pico de anidrita dos cimentos CSAB I, II e III anidros e após um dia de hidratação, a anidrita sintetizada no clínquer foi totalmente consumida.

Demonstra-se que o sulfato de cálcio sintético formado possui boa solubilidade nas primeiras idades de hidratação e contribui para a formação de etringita a partir da reação com a ye'elimita. A ausência de anidrita após o 1º dia de hidratação indica a sua contribuição para a formação de etringita e, conseqüentemente, desenvolvimento da resistência à compressão desses cimentos. Verifica-se que após 1 dia de hidratação ocorreu o consumo total de anidrita, indicando que o sulfato de cálcio solubilizou e reagiu com a ye'elimita. Assim como na presente pesquisa, utilizando a técnica de DRX, Pelletier et al. (2010) não conseguiram observar a formação de gipsita secundária a partir a hidratação do anidrita em misturas com cimento CSA.

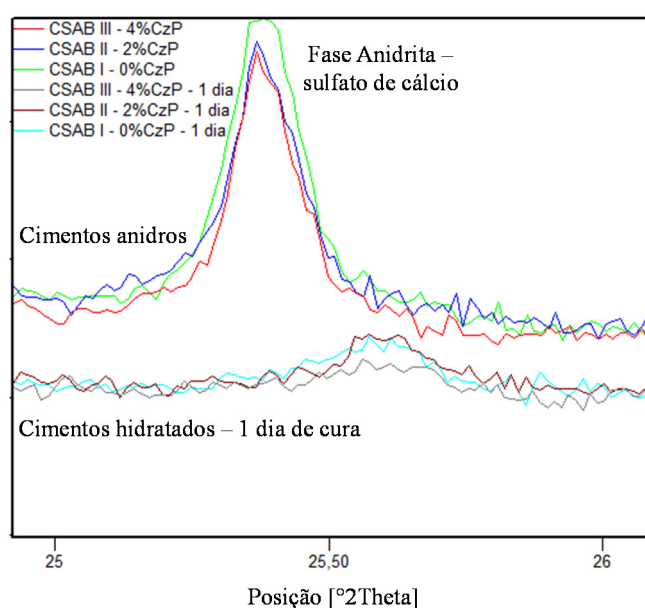


Figura 4.57: consumo total da anidrita até a idade de 1 dia de cura

Na Tabela 4.40, referente ao CSAB I-0%CzP, verifica-se que a fase ye'elimita cúbica não foi mais identificada aos 3 dias de cura. O conteúdo total de ye'elimita foi largamente consumido no período de um dia com formação de etringita (Figura 4.58) e não sendo mais detectada aos 28 dias de cura (Figura 4.59). Álvarez-Pinazo et al. (2014) identificaram que ye'elimita é completamente dissolvida entre 26 e 51 horas de hidratação, ou seja, entre 1 e 2 dias aproximadamente. Constata-se, portanto, que também neste trabalho a ye'elimita ortorrômbica hidrata-se mais lentamente. A Figura 4.60 apresenta a sobreposição de difratogramas dos cimentos CSAB no estado anidro e hidratado para destacar o consumo das fases ye'elimita, anidrita e ferrita com formação de etringita.

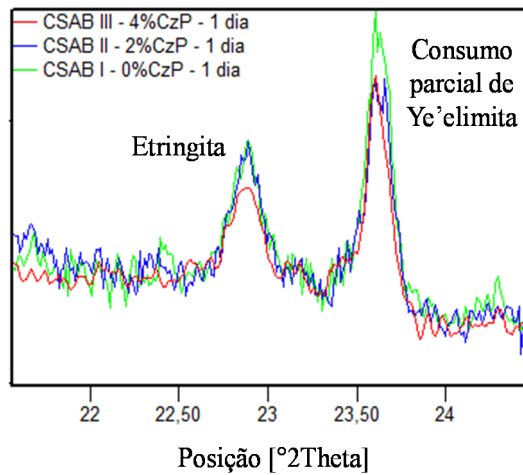


Figura 4.58: identificação da fase etringita no 1º dia de hidratação dos cimentos CSAB experimentais

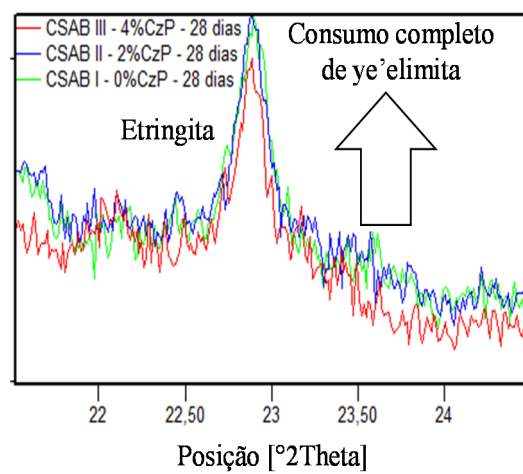


Figura 4.59: identificação da fase etringita e consumo total da fase ye'elimita aos 28 dias de cura dos cimentos CSAB experimentais

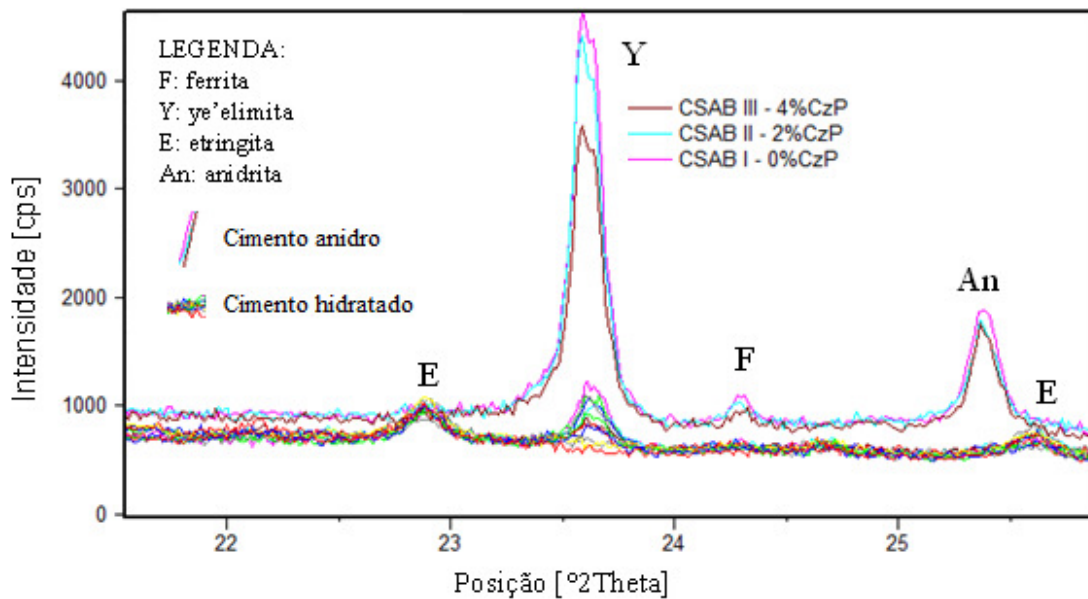


Figura 4.60: difratogramas – consumo de ye'elimita, ferrita e anidrita e formação de etringita nos cimentos CSAB experimentais hidratados até os 28 dias

Em pastas de cimento belítico, sem a presença de ye'elimita, Cuberos et al. (2009) mostraram que a fase ferrita possui uma taxa de hidratação de aproximadamente 35% em 5 dias e de apenas 39% após o decorrer de um ano. Porém, a Figura 4.61 mostra que foi completo o consumo dessa fase nas pastas CSAB experimentais até a idade de 28 dias. Isso pode estar associado ao possível aumento do potencial de dissolução na presença da fase ye'elimita, ou seja, em soluções com concentração de aluminatos hidratados.

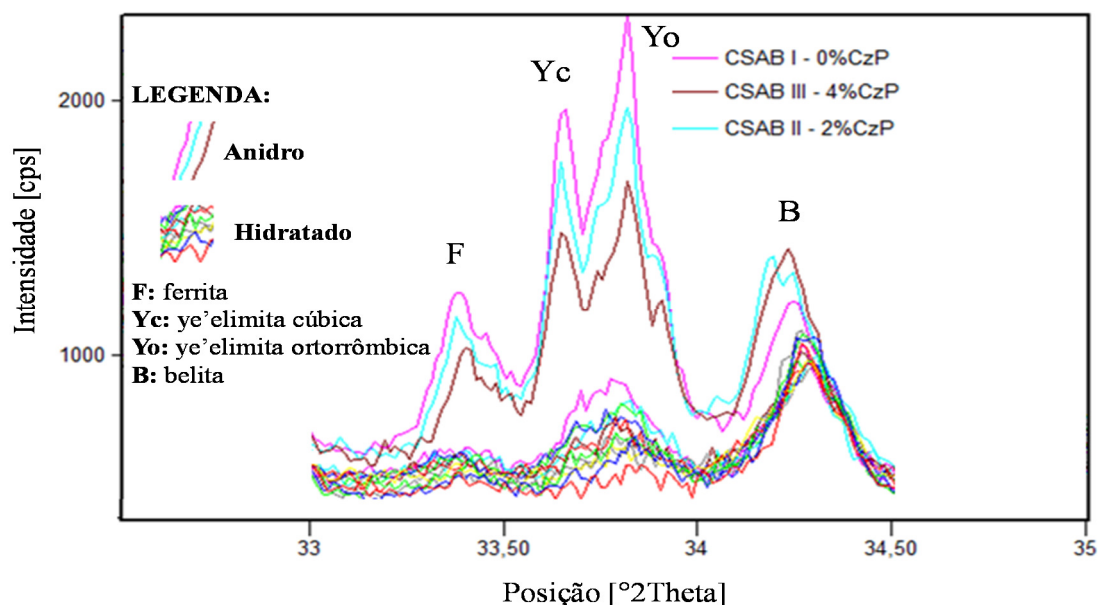


Figura 4.61: consumo total das fases ferrita e ye'elimita no período de 1 a 28 dias de cura dos cimentos CSAB experimentais

Pode-se estimar, por meio de um ajuste linear (1, 3 e 7 dias), a total dissolução da ye'elimita ortorrômbica e realizar uma comparação entre os cimentos. Na Tabela 4.40, pode-se verificar que o conteúdo de ye'elimita ortorrômbica presente nas pastas CSAB I II e III seria totalmente dissolvida aos 10, 11 e 14 dias de cura, respectivamente. Álvarez-Pinazo et al. (2014) comentam que a taxa de cristalização da fase etringita pode variar conforme as alterações químicas do cimentos, inclusive, devido à presença de polimorfismos diferentes das fases. Além disso, os autores observaram que novas reações de hidratação do cimento CSAB dependem da dissolução da fase ye'elimita.

Verifica-se que a elevada dissolução da fase ferrita após 1 dia de hidratação com intensificação aos 3 dias, sendo o composto totalmente consumido até o 10º dia (estimativa por meio de ajuste linear). Álvarez-Pinazo et al. (2014) que a dissolução do C₄AF encontra-se associada à cristalização das fases AFm e stratlingita, principalmente, após o 3º dia de hidratação. A ferrita pode reagir com a etringita e formar

monossulfoaluminato (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002). Foi verificado que no CSAB I a stratlingita foi identificada na idade de 3º dias; no CSAB II, formou-se até o 1º dia; e no CSAB III, não foi identificada dessa fase até os 28 dias.

Dentre os cimentos CSAB selecionados, o III-4%CzP apresenta o maior conteúdo de belita e periclásio. Observa-se na Figura 4.62 e Figura 4.63 que essas fases possuem uma reduzida atividade hidráulica no período de 28 dias.

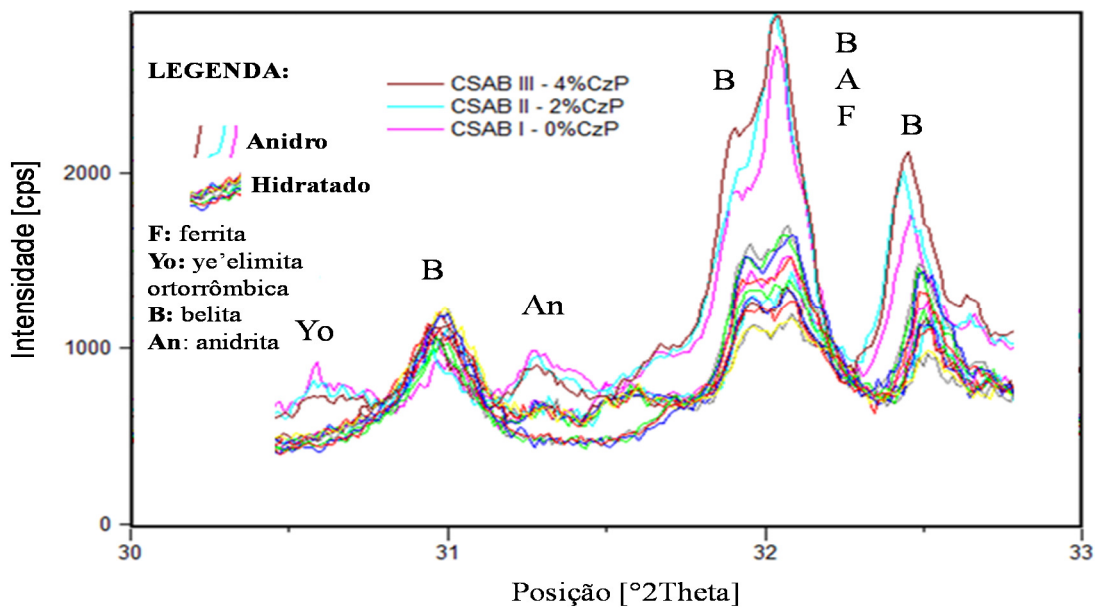


Figura 4.62: consumo de ye'elimita ortorrômbica, ferrita, anidrita e alita nos cimentos CSAB hidratados até os 28 dias

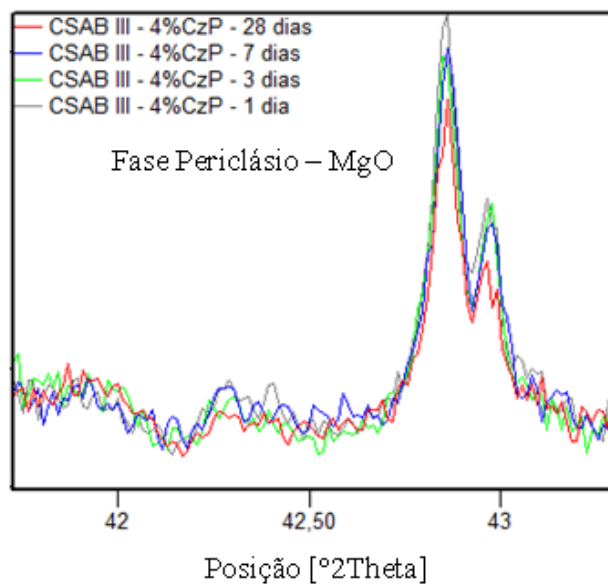


Figura 4.63: variação do pico de periclásio no período de 1 a 28 dias de cura do cimento CSAB III-4%CzP

O silicato tricálcico formado em maiores proporções nos clínqueres experimentais com resíduos (CSAB II-2%CzP e III-4%CzP) apresentou boa reatividade, sendo totalmente consumido até o primeiro dia de cura dos cimentos hidratados. A Figura 4.64 mostra o consumo da fase alita a partir do cimento CSAB III-4%CzP com acompanhamento até os 28 dias de cura.

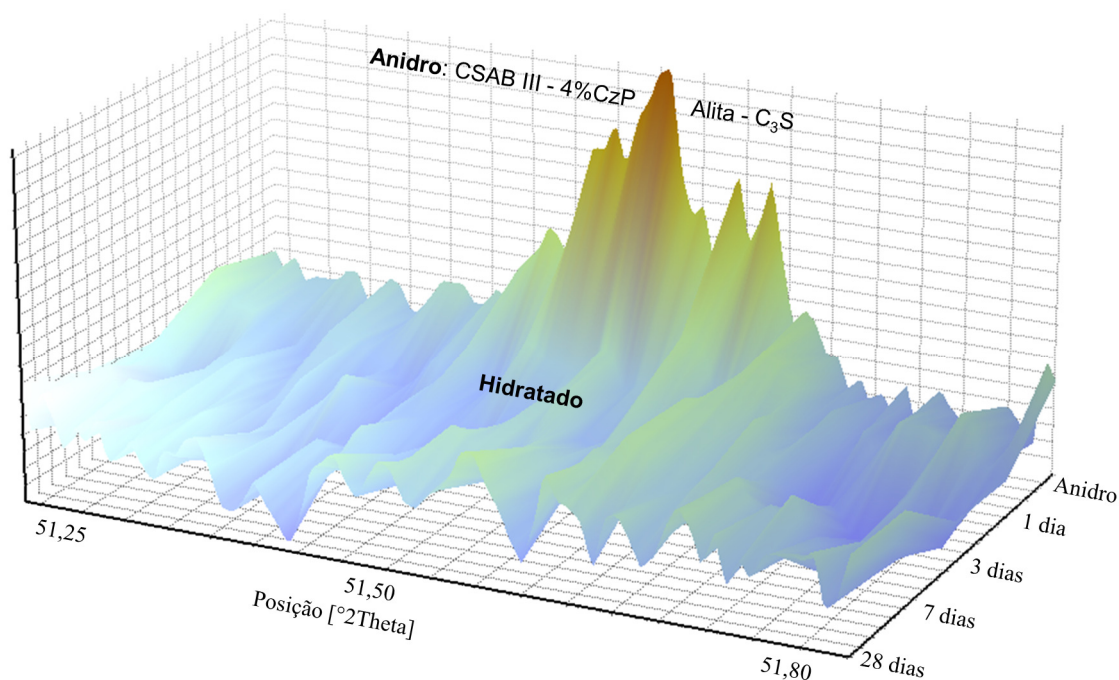


Figura 4.64: consumo total da fase alita no cimento CSAB III – 4%CzP a partir 1º dia de cura

Os picos principais das fases etringita, stratlingita, AFm e Hc são posicionados próximo a posição $10^\circ 2\theta$, no início do difratograma (ver Figura 4.65, Figura 4.66 e Figura 4.67). No cimento CSAB I, foi identificada a fase stratlingita no 3º dia, no CSAB II, desde o 1º dia, e no CSAB III, não ocorreu formação dessa fase hidratada. O AFm foi identificado desde o 1º dia em todas as pastas. O Hc foi detectado aos 28 dias nos diferentes cimentos. A formação de stratlingita depende do alumínio amorfo gerado durante a hidratação da ye'elimita e de uma fonte de sílica e cálcio.

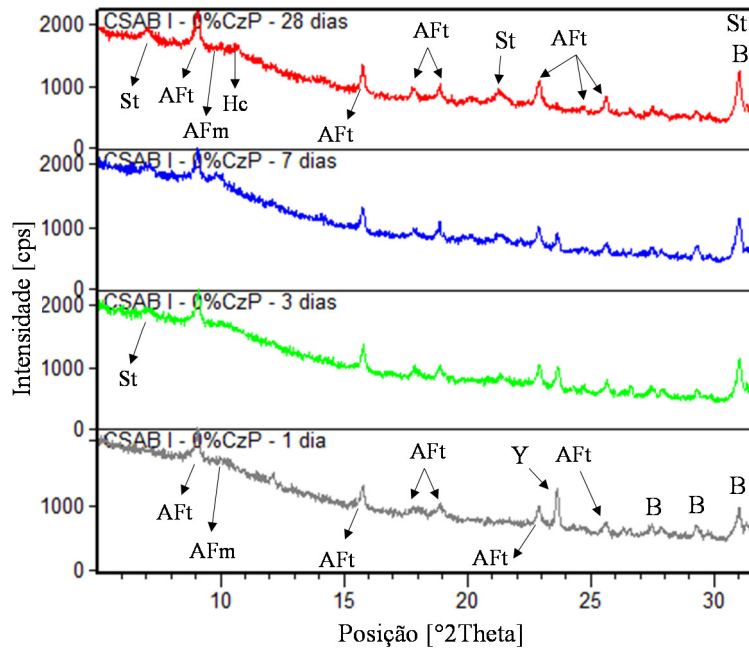


Figura 4.65: cimento CSAB I-0%CzP hidratado de 1 a 28 dias - identificação de fases: St (stratlingita); AFm (monossulfato); AFt (etringita); Hc (hemicarboaluminato); B (belita); e Y (ye'elimita)

O fato da stratlingita formar-se precipitadamente no CSAB II-2%CzP pode ser relacionado ao conteúdo mais elevado da fase alita, sendo esse um silicato de cálcio mais reativo nas primeiras idades de hidratação. Sugere-se que a hidratação da fase alita na presença de aluminatos hidratados favoreça a formação precoce de stratlingita, a depender da concentração de alita e ye'elimita no sistema.

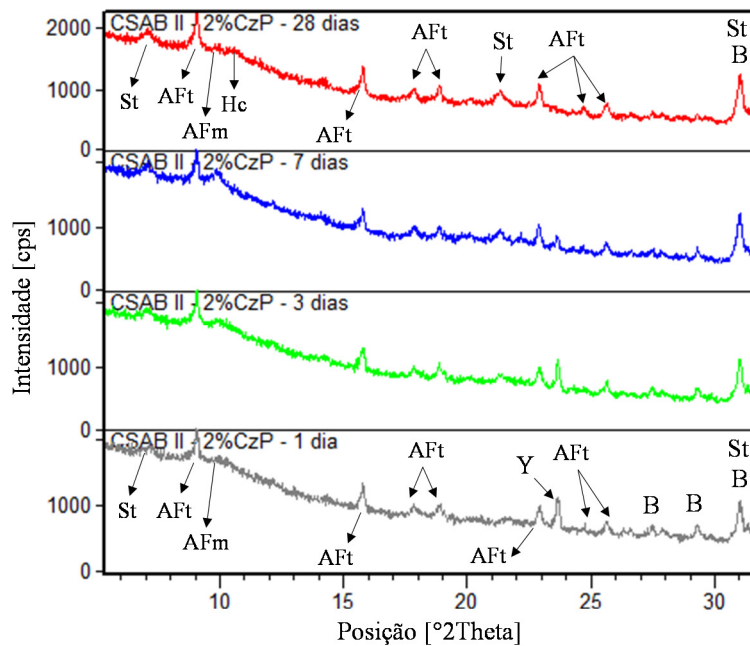


Figura 4.66: cimento CSAB II-2%CzP hidratado de 1 a 28 dias - identificação de fases: St (stratlingita); AFm (monossulfato); AFt (etringita); Hc (hemicarboaluminato); B (belita); e Y (ye'elimita)

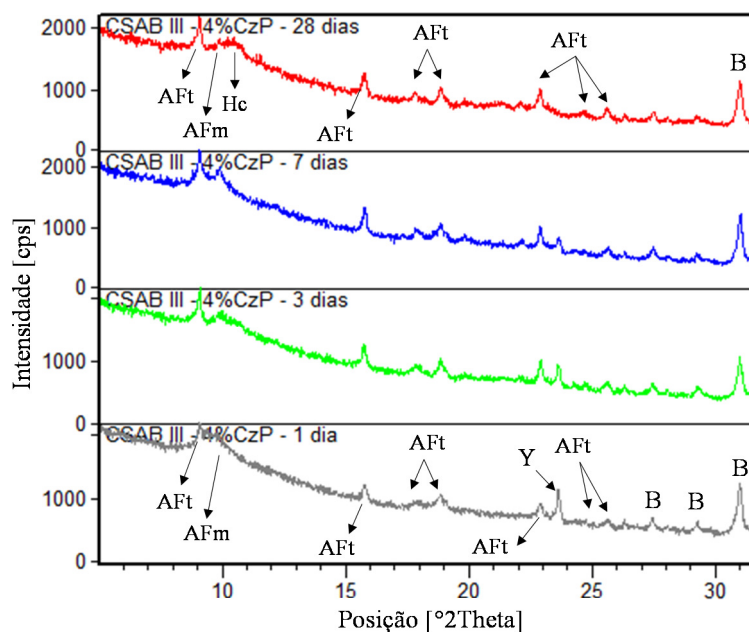


Figura 4.67: cimento CSAB III-4%CzP hidratado de 1 a 28 dias - identificação de fases: St (stratlingita); AFm (monossulfato); AFt (etringita); Hc (hemicarboaluminato); B (belita); e Y (ye'elimita)

No cimento CSAB III-4%CzP, até os 28 dias de hidratação, não ocorre formação da fase stratlingita. Álvarez-Pinazo et al. (2014) comentam que, em cimentos CSAB, a presença de quantidades elevadas de etringita nas primeiras idades de hidratação implica uma maior quantidade de hidróxido de alumínio amorfo disponível, o qual pode precipitar como stratlingita, C_2ASH_8 , aumentando a reatividade da fase belita. Desta forma, como o conteúdo de etringita formada na pasta CSAB III é reduzido em relação aos cimentos I e II, justifica-se a não formação da fase stratlingita em decorrência da formação de etringita está vinculada a formação de AH_3 necessário para a reação com o polimorfo β - C_2S (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002).

Álvarez-Pinazo et al. (2014) apontam que pastas de cimento CSAB com percentagens mais elevadas de stratlingita podem desenvolver resistências mecânicas mais baixas. Porém, conforme observado, a presença de stratlingita em pequenas quantidades indica a presença equilibrada das fases ye'elimita e alita, as quais favorecem o desenvolvimento da resistência à compressão, e ainda, sinaliza melhores condições químicas no sistema para aumento das reações de hidratação da fase belita.

4.3.3 Termogravimetria

Assim, como na DRX, as mudanças da composição de fases sólidas com a hidratação foram determinadas através de análise termogravimétrica. A Figura 4.68 compara as curvas termogravimétricas (TG) das três pastas com idade de 28 dias de cura dos cimentos CSAB experimentais. Os cimentos hidratados CSAB I e II possuem curvas muito próximas, quase coincidentes (ver também a Figura 4.69). Observa-se que o CSAB III-4%CzP apresenta a menor perda de massa, o que reflete a menor quantidade de água presente quimicamente combinada, ou seja, em decorrência da menor formação dos compostos hidratados que possuem uma grande quantidade de H₂O em sua constituição, principalmente, etringita com até 32 moléculas.

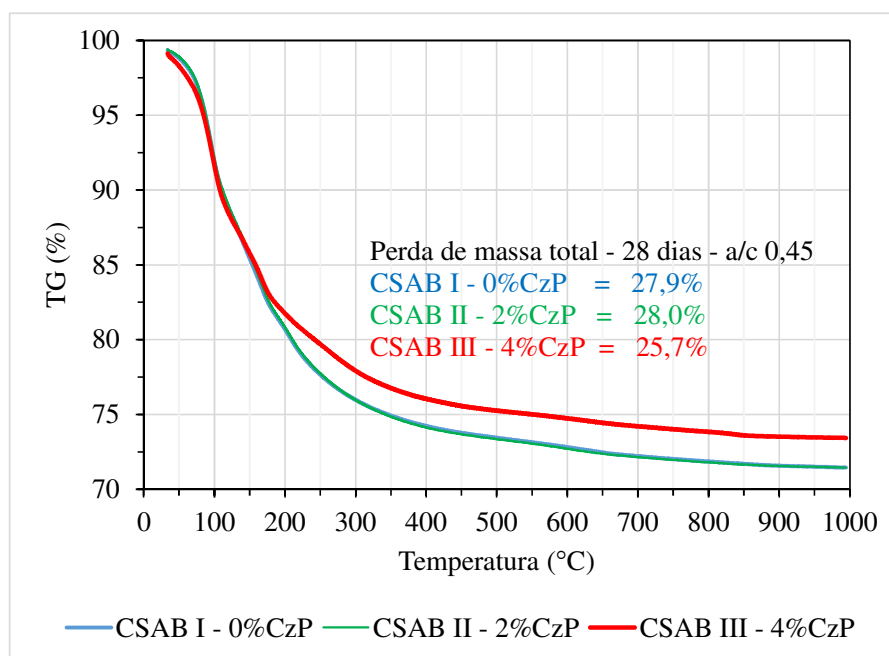


Figura 4.68: curvas termogravimétricas (TG) das pastas dos cimentos CSAB aos 28 dias de hidratação sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C/min

A Figura 4.69 compara as derivadas das curvas TG (DTG) das três pastas experimentais. Foi possível identificar os compostos hidratados através dos picos apresentados pelas curvas derivadas. Complementando a análise de DRX, através da TG/DTG foi possível identificar o composto AH₃ nos cimentos hidratados a partir da perda em torno de 250°C. Quando a forma cristalina gibbsita [Al(OH)₃] não é detectada por DRX, considera-se o AH₃ amorfo ou de baixa cristalinidade que se forma durante a hidratação da ye'elimita (WINNEFELD E LOTHENBACH, 2010; EL-DIDAMONY *et al.*, 2013; MA *et al.* 2013; MORIN *et al.*, 2011). A análise TG/DTG confirmou a formação, até os 28 dias, dos

seguintes compostos hidratados observados por DRX: etringita, monossulfoaluminato e hemicarboaluminato.

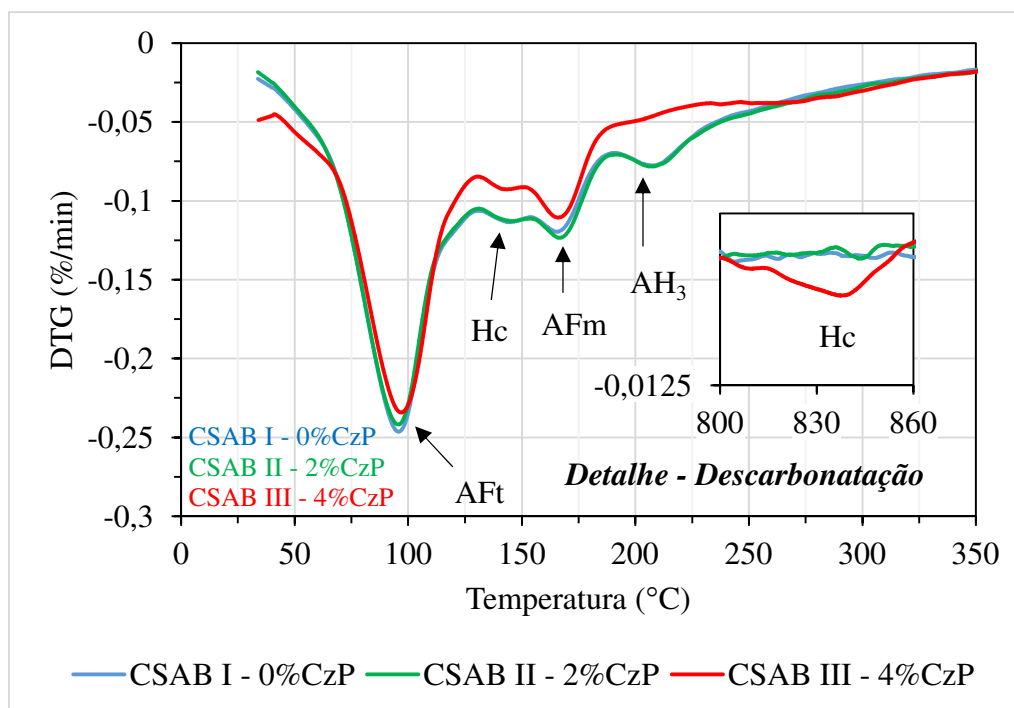


Figura 4.69: curvas da derivada termogravimétrica (DTG) das pastas dos cimentos CSAB aos 28 dias de hidratação sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C/min

A stratlingita identificada pela análise de DRX não foi distinguida nas curvas DTG. Na quantificação pelo método de Rietveld, essa fase apresentou as seguintes porcentagens: 1,4% (CSAB I); 1,5% (II); e 0,0% (III). Pode-se explicar essa divergência pela presença de outros picos muito próximos na curva DTG, como o da fase etringita de grande intensidade e de outros compostos menores. Além do pequeno conteúdo de stratlingita presente nas amostras, o pico dessa fase pode surgir em um intervalo complexo de análise (de 100 a 125°C). Janotka et al. (2007) expuseram a mesma dificuldade de interpretação da curva termogravimétrica na região de decomposição dos produtos hidratados do cimento CSAB, considerando-o mais complicado que o cimento Portland devido à decomposição conjunta de C-S-H e gipsita presente em sua amostra.

A Tabela 4.41 apresenta os resultados quantitativos obtidos pelo ensaio de termogravimetria das pastas hidratadas dos cimentos experimentais com 28 dias de cura. A análise termogravimétrica é adequada para identificar o $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorfo (WINNEFELD E BARLAG, 2009). Observou-se que esse composto hidratado perdeu a sua água quimicamente combinada no intervalo de 200 a 300°C. O pico de etringita possui

o maior destaque nas curvas DTG em decorrência da sua elevada quantidade. A desidratação da etringita ocorreu entre 75 e 130°C. Através das curvas TG/DTG, foi possível observar a desidratação do mossulfoaluminato em torno de 170°C, assim como também identificado por Winnefeld e Barlag (2009). Essa análise também permitiu identificar e quantificar o conteúdo de hemicarboaluminato presente nas pastas hidratadas através da sua perda de massa por descarbonatação, a qual ocorreu em torno de 830°C (baseado em: DUVALLET, 2014).

Tabela 4.41: resultados quantitativos de formação de compostos hidratados obtidos pelo método de termogravimetria (28 dias de hidratação): I (0%CzP), II (2%CzP), III (4%CzP)

Fases Pastas CSAB		Termogravimetria		Estequiometria	Quantificação
		Pico (°C)	Δ (%)	Fator de conversão	TG (%)
Etringita	I	75 – 130	9,4	2,18	20,6
	II		9,3		20,2
	III		8,8		19,2
Monossulfoaluminato	I	160– 180	2,2	1,88	4,1
	II		2,3		4,3
	III		2,0		3,8
AH ₃	I	200 - 300	4,7	2,89	13,6
	II		4,9		14,1
	III		3,8		11,1
Hemicarboaluminato	I	800 – 860	0,2	16,10	2,99
	II		0,2		2,73
	III		0,3		4,25

A Tabela 4.42 mostra a comparação dos resultados de quantificação de fases das pastas experimentais, na idade de 28 dias, através dos métodos de termogravimetria e de Rietveld. Os valores obtidos pelo método de Rietveld para os compostos cristalinos foram inferiores aos da análise termogravimétrica. Isso pode estar associado à elevada parcela amorfa calculada pelo método de Rietveld. No entanto, verifica-se que a razão entre os resultados obtidos pelos diferentes métodos apresenta baixo coeficiente de variação, o que indica uma boa relação entre as quantificações de cada método.

Tabela 4.42: comparação dos resultados obtidos pelos métodos de termogravimetria e de Rietveld (28 dias de hidratação): I (0%CzP), II (2%CzP), III (4%CzP)

Fases Pastas CSAB		Quantificação		Relação entre os métodos		
		TG - T (%)	Rietveld - R (%)	Razão R/T	Média R/T	Coefficiente de variação R/T
Etringita	I	20,6	17,0	0,83	0,85	0,045
	II	20,2	15,6	0,77		
	III	19,2	14,5	0,75		
Hemicarboaluminato	I	3,0	1,1	0,37	0,38	0,048
	II	2,7	1,1	0,40		
	III	4,2	1,6	0,38		
Monossulfoaluminato	I	4,1	1,3	0,32	0,31	0,027
	II	4,3	1,3	0,30		
	III	3,8	1,2	0,32		

Entre 150 e 180°C, o pico da stratlingita pode surgir após a desidratação da etringita (WINNEFELD E LOTHENBACH, 2010; PELLETIER *et al.*, 2010), a qual ocorreu entre 75 e 130°C (Tabela 4.41). O pico dessa fase pode ser antecedido de hemicarboaluminato (SONG *et al.*; 2014) e C-S-H (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002), em uma região que apresenta picos característicos de monossulfoaluminato (WINNEFELD E BARLAG, 2009). Pode-se entender que a presença conjunta dessas fases em uma mesma amostra distorce os picos característicos das fases stratlingita e C-S-H na curva DTG e compromete a sua identificação e quantificação.

Desta forma, aos 28 dias de cura dos cimentos experimentais, pelas técnicas de DRX e TG/DTG, não foi identificado o composto hidratado C-S-H (amorfo ou pouco cristalino), assim como, a portlandita (cristalina), ambos são produtos de hidratação das fases alita e belita (TAYLOR, 1990; CUBEROS *et al.*, 2009). Segundo Janotka *et al.* (2007), em argamassas de cimento CSAB é característico a ausência de portlandita. Considerando a presença de alita nos cimentos experimentais, sugere-se, baseado em Odler (2000), Song *et al.* (2014) e Wu *et al.* (2011), que a portlandita tenha sido consumida durante os desdobramentos das reações de hidratação para formação de etringita.

4.3.4 Formulação de gipsita extra

Foram desenvolvidos cálculos teóricos sobre a necessidade de complementação de gipsita no sistema. Neste trabalho, o sulfato de cálcio (anidrita) foi formado no próprio clínquer CSAB para contribuir com o equilíbrio de síntese das fases, principalmente, da ye'elimita e participar das reações de hidratação sem a necessidade de adição de gipsita. Álvarez-Pinazo et al. (2014) observaram que a fase etringita pode ser formada apenas pela dissolução de ye'elimita em água, isto é, até mesmo, na ausência de dissolução de uma outra fonte de sulfato no meio. No entanto, ao observar a formação dos compostos hidratados AFm e Hc, indica-se a escassez de sulfato de cálcio no sistema. Indagou-se qual a porcentagem de gipsita extra que precisaria ser adicionada aos cimentos produzidos para que fosse evitado a formação desses compostos indesejáveis? Desta forma, foram deduzidas formulações de previsão de gipsita extra (a ser adicionada aos cimentos experimentais) para evitar a formação desses compostos (AFm e Hc).

A dedução da formulação inicia com o entendimento de que a formação completa de etringita a partir da fase $C_4A_3\bar{S}$, evitando-se a formação de monossulfoaluminato (AFm), depende da disponibilidade suficiente de água e sulfato de cálcio. De acordo com as equações apresentadas nas páginas 34 e 37, a formação de AFm ocorre pela ausência de 16 moléculas água e 2 de gipsita (ver Equações 2.7 e 2.12, páginas 34 e 37, respectivamente). Em condições de suficiência de sulfato de cálcio e H_2O , seriam produzidos apenas etringita e aluminatos hidratados (AH_3). O AFm também pode ser formado a partir do C_4AF . Assim, a formulação de previsão de gipsita extra leva em consideração a formação final (total) de AFm ou do “AFm equivalente” (ver Equação 4.5). Foi estabelecida a gipsita como reagente limitante como condição de contorno para a realização dos cálculos, visto que, considera-se o H_2O suficiente devido às condições de cura úmida (submersa) dos corpos de prova (pastas de cimento).

A porcentagem extra de gipsita que deveria ser adicionada aos cimentos experimentais foi determinada a partir do teor de AFm equivalente (definição a seguir) e da relação água/cimento (a/c) utilizada (determinação da parcela anidra inicial de mistura para a produção das pastas). Os dados de massas moleculares dos produtos de hidratação referidos a seguir foram obtidos com o auxílio de tabela periódica.

Para cada mol de monossulfoaluminato formado são necessários 2 mols de gipsita. As massas moleculares da gipsita e do AFm são respectivamente iguais a 172,18 g.mol⁻¹ e 406,34 g.mol⁻¹. No caso de formação de hemicarboaluminato (Hc) a partir do AFm, tem-se que para cada mol de AFm outro mol de Hc pode ser formado (página 38), a sua massa molecular é igual a 354,29 g.mol⁻¹. Assim, foram deduzidas duas equações, uma determina o teor de AFm equivalente (Equação 4.5) e a outra tem por imagem o teor de gipsita extra que poderia ser adicionada a mistura para evitar a formação de AFm (Equação 4.6). Uma terceira equação simplificada também é apresentada com a substituição do valor da relação a/c adotada neste trabalho (Equação 4.7).

$$\%AFm_{Equivalente} = \%AFm + \left(\frac{M_{AFm}}{M_{Hc}}\right) \cdot (\%Hc)$$

ou

$$\%AFm_{Equivalente} = \%AFm + \left(\frac{406,34}{354,29}\right) \cdot (\%Hc)$$

ou,

$$\%AFm_{Equivalente} = \%AFm + 1,15 \cdot (\%Hc) \quad (\text{Equação 4.5})$$

A gipsita adicional para evitar a formação dos compostos hidratados AFm e Hc pode, então, ser definida pela Equação 4.6:

$$\%Gipsita_{Extra} = 2 \cdot \left(\frac{M_{Gipsita}}{M_{AFm}}\right) \cdot \left(\frac{1}{a/c+1}\right) \cdot (\%AFm_{Equivalente})$$

ou

$$\%Gipsita_{Extra} = 2 \cdot \left(\frac{172,18}{406,34}\right) \cdot \left(\frac{1}{a/c+1}\right) \cdot (\%AFm_{Equivalente})$$

ou,

$$\%Gipsita_{Extra} = \left(\frac{0,85}{a/c+1}\right) \cdot (\%AFm_{Equivalente}) \quad (\text{Equação 4.6})$$

Ainda, considerando a relação a/c adotada (0,45), obtém-se a Equação 4.7:

$$\%Gipsita_{Extra} = 0,59 \cdot (\%AFm_{Equivalente}) \quad (\text{Equação 4.7})$$

A Tabela 4.43 apresenta os resultados de estimação do conteúdo de adição de gipsita, a qual visaria anular a formação dos compostos hidratados da família AFm nos cimentos CSAB experimentais hidratados. Isso se tornou importante para aumentar a resistência da matriz cimentícia ao ataque por sulfato, visto que, pode-se formar etringita a partir da reação do AFm, gerando um processo expansivo e provavelmente com formação de fissuras. A metodologia estabelecida para o cálculo da gipsita extra gera resultados otimizados com teor reduzido de adição.

Tabela 4.43: conteúdo extra de gipsita para inibir a formação de monossulfoaluminato

Aos 28 dias	CSAB I - 0%CzP		CSAB II - 2%CzP		CSAB III - 4%CzP	
	TG (%)	Rietveld (%)	TG (%)	Rietveld (%)	TG (%)	Rietveld (%)
Métodos de quantificação →						
Monossulfoaluminato (AFm) (%)	4,1	1,3	4,3	1,3	3,8	1,2
Hemicarboaluminato (Hc) (%)	3,0	1,1	2,7	1,1	4,3	1,6
$AFm_{Equivalente}$ (%)	7,5	2,6	7,4	2,6	8,6	3
$Gipsita_{Extra}$ (%)*	4,5	1,5	4,4	1,5	5,1	1,8

*Porcentagem sobre a massa dos cimentos CSAB experimentais.

Corroborando com o estudo da hidratação do cimento CSAB, Chen (2009) desenvolveu uma equação para o cálculo do conteúdo de gipsita a ser adicionada ao clínquer de cimento CSAB baseada no conteúdo de $C\bar{S}$ do clínquer e nas reações de hidratação do $C_4A_3\bar{S}$ e C_4AF com a gipsita para formar etringita e AH_3 , como mostra a Equação 4.8:

Adição Gipsita (%)

$$= 100. \left\{ \frac{126,45. [0,4461. (C_4A_3\bar{S}) + 0,8403. (C_4AF) - 1,000. (C\bar{S})]}{100 + 1,2645. [0,4461. (C_4A_3\bar{S}) + 0,8403. (C_4AF) - 1,000. (C\bar{S})]} \right\}$$

(Equação 4.8)

Pode-se considerar que a principal diferença existente entre a formulação de Chen (2009) e a desenvolvida neste trabalho consiste no fato de que a determinação da gipsita extra (corretiva) é calculada a partir do conhecimento da formação final de AFm. Chen (2009) emprega o conteúdo das fases anidras ($C_4A_3\bar{S}$, C_4AF e $C\bar{S}$) para calcular o teor de gipsita que será adicionada como adição ao clínquer CSAB. Vale ressaltar que a Equação 4.8 foi desenvolvida a partir das equações de hidratação das fases ye'elimita ferrita e calcula o conteúdo de gipsita estequiométrica necessária para a formação completa de etringita.

A Tabela 4.44 apresenta a porcentagem dos teores de adição gipsita para os cimentos CSAB I, II e III calculados pela Equação 4.5 (CHEN, 2009). Verifica-se que os resultados obtidos com a formulação da gipsita extra, desenvolvida neste trabalho são inferiores aos calculados através da Equação 4.8, considerando os resultados máximos obtidos pela análise termogravimétrica das pastas aos 28 dias de cura. A formulação de gipsita extra sugere uma adição máxima de 5,1%. Desta forma, a metodologia adotada de previsão do teor de adição de gipsita aos cimentos CSAB experimentais a partir da formação dos compostos hidratados pode ser considerada otimizada em relação ao teor máximo de 19,5% obtido pela Equação 4.8. Vale ressaltar que o cálculo baseado em CHEN (2009) considera, inclusive, o teor de anidrita já presente na constituição do cimento.

Tabela 4.44: comparação da porcentagem de **gipsita requerida pelos compostos anidros versus gipsita extra para evitar a formação dos compostos da família AFm** (resultados obtidos pela análise termogravimétrica) – porcentagem sobre a massa do cimento

Fases	CSAB I - 0% CzP (%)	CSAB II - 2% CzP (%)	CSAB III - 4% CzP (%)
Ye'elimita total	32,1	27,0	22,3
Ferrita	13,9	11,9	9,1
Anidrita	6,8	5,4	4,9
<i>AFm</i>_{Equivalente}	7,5	7,4	8,6
<i>Gipsita</i>_{Extra}	4,5	4,4	5,1
<i>Anidrita</i>_{Extra} = 0,896. (<i>Gipsita</i>_{Extra})	4,0	3,9	4,6
Adição de gipsita (baseado em: CHEN, 2009)	19,5	17,4	13,8
Adição de anidrita (baseado em: CHEN, 2009)	17,5	15,6	12,4

Em cimentos de base sulfoaluminato de cálcio, se há deficiência em sulfato de cálcio, existirá a tendência para formar monossulfoaluminato; ao passo que um excesso de sulfato de cálcio pode conduzir a sistemas expansivos instáveis (IOANNOU *et al.*, 2014). Foi verificado que a Equação 4.5 (CHEN, 2009) gera valores de adição de gipsita ou de anidrita em torno de 3,7 vezes superior ao determinado pela Equação 4.6 desenvolvida. Desta forma, a proposição da Equação 4.6 de cálculo do conteúdo extra de gipsita pode evitar problemas de estabilidade dimensional do material hidratado. No entanto, uma comparação sobre qual formulação seria mais adequada ao sistema demanda uma pesquisa experimental no tema, a qual foi sugerida como próximos passos para trabalhos nesta linha.

5 RESUMO DA CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS

A Tabela 5.1 apresenta de forma resumida a caracterização dos cimentos experimentais.

Tabela 5.1: caracterização físico-mecânica e química dos cimentos produzidos e analisados

Composição química	Percentual em massa (%)				
	CSAB I 0%CzP	CSAB II 2%CzP	CSAB III 4%CzP	CSAB IV 6%CzP*	
Perda ao fogo (PF)	1,73	1,19	0,96	1,51	
Dióxido de silício (SiO ₂)	12,77	14,01	16,22	17,34	
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	16,81	14,51	12,48	10,03	
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	3,01	2,45	2,04	1,37	
Óxido de cálcio (CaO)	54,03	56,08	56,2	57,56	
Óxido de magnésio (MgO)	4,91	5,06	5,36	6,06	
Trióxido de enxofre (SO ₃)	4,00	3,64	3,32	2,87	
Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,00	0,23	0,32	0,42	
Óxido de potássio (K ₂ O)	1,78	1,63	2,40	2,16	
Dióxido de titânio (TiO ₂)	0,59	0,61	0,44	0,30	
Outras impurezas	0,37	0,60	0,25	0,38	
Belita - C ₂ S	38,30	35,80	48,10	53,70	
Alita - C ₃ S	4,40	12,60	9,50	8,10	
Ye'elimita - C ₄ A ₃ S̄ ₃ (ortorrômbica)	26,10	24,20	18,70	16,60	
Ye'elimita - C ₄ A ₃ S̄ ₃ (cúbica)	6,00	4,80	3,60	3,00	
Ferrita - C ₄ AF	13,90	11,90	9,10	6,80	
Anidrita - C ₂ S̄	6,80	5,40	4,90	4,70	
Periclásio - M	4,50	5,30	6,10	7,20	
Superfície Específica (m ² /kg) -BET	498	551	513	—	
Expansibilidade a quente (mm)	0,0	0,0	4,0	—	
Resistência à compressão (MPa)**	1 dia	20,6	21,3	15,0	—
	3 dias	24,6	28,7	15,3	—
	7 dias	36,2	29,4	19,0	—
	28 dias	38,5	34,0	24,5	—
	60 dias	41,2	37,6	27,3	—

*Cimento com elevado teor de periclásio superior a 6,5%.

**Resultados obtidos com corpos de prova em escala reduzida.

6 CONCLUSÕES

A combinação de cinza pesada com lodo de anodização do alumínio para a substituição da bauxita em farinhas precursoras de clínqueres CSAB pode ser considerada positiva, pois aumentou a contribuição dessa cinza na formação mineralógica das fases. Correspondendo a aproximadamente 50% do teor de cinza pesada na farinha, o lodo de anodização do alumínio destacou-se por potencializar o aproveitamento dessa cinza na produção dos clínqueres experimentais. Por meio de cálculos teóricos seria possível substituir totalmente a bauxita pelos resíduos, mas devido à elevada formação potencial de belita, a substituição da bauxita foi apenas parcial nos clínqueres experimentais.

A fase belita foi o composto limitante na etapa inicial de cálculo dos cimentos experimentais. Essa fase precisou ser limitada em 60% do conteúdo em massa. A substituição da bauxita por cinza pesada, apesar da contribuição do lodo de anodização no alumínio, implicou aumento do conteúdo de calcário na mistura precursora. Além de ser fonte principal de óxido de cálcio, o calcário também elevou o teor do óxido MgO. Em decorrência disso, após a queima o teor de periclásio foi avaliado e implicou uma nova seleção dos cimentos para a continuidade das etapas seguintes deste estudo. Desta forma, os cimentos CSAB I-0%CzP, II-2%CzP e III-4%CzP foram selecionados para realização dos estudos de hidratação, sendo excluído o CSAB IV-6%CzP por apresentar um conteúdo de periclásio acima de 6,5%. Assim, o teor máximo de 4% de cinza pesada na farinha precursora garantiu limites adequados de belita e periclásio nos cimentos experimentais.

As fontes principais de SiO₂ para a composição das farinhas precursoras foram o calcário, a bauxita e a cinza pesada. O teor de Al₂O₃ foi suprido, principalmente, pela bauxita, cinza pesada e lodo de anodização do alumínio. O calcário foi a fonte principal de CaO e MgO. A substituição da bauxita pelos resíduos elevou o conteúdo de CaO, SiO₂ e MgO na mistura. Ocorreu a redução do conteúdo de Fe₂O₃ nos clínqueres com resíduos. Devido à elevação do calcário na farinha, a emissão de CO₂ dos clínqueres variou de forma crescente. Porém, em termos de emissão de CO₂ incluindo a descarbonatação e o consumo

energético, os cimentos CSAB produzidos são equivalentes ao Portland comercial CP IV, cujo teor de adição equivalente de adição variou de 19% a 46%.

Verificou-se que os teores de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e SO_3 na farinha precursora dos clínqueres sofreram redução devido à substituição da bauxita pelos resíduos. A maior formação de belita, combinada com a redução dos óxidos Al_2O_3 e Fe_2O_3 , ocasionaram uma menor formação das fases ye'elimita e ferrita. Foi observada a redução gradativa da contribuição da gipsita na massa composicional das farinhas precursoras, a qual pode ser relacionada ao decréscimo da formação da fase ye'elimita.

Por meio das análises MEV-EDS, constatou-se que os clínqueres experimentais com resíduos sofreram influência da substituição da bauxita na formação das fases belita e ye'elimita. Ocorreram variações da presença de impurezas no sistema, porém isso não comprometeu a estabilização dessas fases. A fase belita formada nos clínqueres apresentou uma relação Si/Ca mais reduzida em relação ao C_2S puro em função da presença de impurezas. Contudo, nos clínqueres CSAB III-4%CzP e IV-6%CzP essa relação é um pouco mais elevada devido ao conteúdo reduzido de Al_2O_3 e Fe_2O_3 . Foi identificado o polimorfo $\beta\text{-C}_2\text{S}$ nos clínqueres experimentais, sendo considerados metaestáveis. Além disso, a ausência da forma $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (sistema cristalino ortorrômbico) indica que o resfriamento dos clínqueres CSAB experimentais foi realizado adequadamente ao não permitir a formação desse polimorfo indesejado da fase belita. Foi observada a formação da fase alita à 1250 °C, sendo a mesma estabilizada nos clínqueres experimentais pelos íons: Mn^{+2} , P^{+5} , Ti^{+4} e álcalis (K^+ e Na^+).

Foi confirmada a partir dos difratogramas obtidos por difração de raios X dos clínqueres experimentais a presença das fases: ye'elimita, belita, ferrita, periclásio, anidrita e alita. As fases formadas no CSAB I-0%CzP foram semelhantes às identificadas nos clínqueres produzidos com resíduos (CSAB II-2%CzP, III-4%CzP e IV-6%CzP). Na análise quantitativa pelo método de Rietveld, ao comparar os cimentos com aproveitamento de resíduos ao CSAB I-0%CzP, verifica-se que a evolução da formação de fases transcorre com maior formação das fases belita, alita e periclásio. Ainda, ocorre a redução das fases ferrita, anidrita e ye'elimita. Observou-se que a belita foi majoritária nos cimentos experimentais, seguida da fase ye'elimita. A relação ye'elimita/belita decaiu com o aumento de cinza pesada na farinha.

Foram observadas diferenças entre o cálculo teórico (Bogue adaptado) e os resultados da análise quantitativa pelo método de Rietveld. Essas alterações podem ser atribuídas a ausência de previsibilidade da influência de diversas impurezas na síntese das fases, principalmente, da formação especial de alita. Observou-se que os conteúdos de belita e ye'elimita encontram-se dentro dos limites indicados na literatura. Além disso, os cimentos produzidos enquadram-se, numericamente, aos limites comerciais quando a fase alita é somada à belita.

A fase ye'elimita apresentou duas estruturas cristalinas diferentes: cúbica e ortorrômbica. As quantificações e taxas de formação dessas estruturas cristalinas foram alteradas em decorrência do aproveitamento dos resíduos. Ocorreu uma redução gradativa da taxa de formação da ye'elimita cúbica em relação à forma ortorrômbica. Além da relação ye'elimita cúbica/ortorrômbica decair com o incremento de cinza pesada, a formação total de ye'elimita também foi menor.

Nos estudos relacionados à hidratação, além da resistência à compressão e da expansibilidade, foi padronizada a relação água/cimento igual a 0,45. O conteúdo de água utilizado nas misturas para confecção das pastas experimentais pode ser considerado adequado em termos de padronização a partir do ensaio de resistência à compressão e do tempo de avaliação, pois as fases alita, ye'elimita, anidrita e ferrita foram totalmente hidratadas até a idade de 28 dias, sendo em sua maior parcela hidratada até o 7º dia de cura dos corpos de prova. Além da padronização da relação a/c, a baixa variação da área superficial entre os cimentos experimentais CSAB I, II e III possibilitou a avaliação comparativa dos resultados relacionados à hidratação.

Os cimentos experimentais apresentaram desenvolvimento da resistência à compressão dentro do esperado, com aumento da resistência ao longo do tempo, porém com redução de sua magnitude em função da substituição da bauxita pelos resíduos. Destacou-se o "CSAB II-2%CzP" com o melhor desenvolvimento da resistência entre os cimentos com resíduos ao apresentar evolução semelhante ao CSAB I-0%CzP. Mostrou-se que nos cimentos experimentais a fase ye'elimita possui a contribuição majoritária para o desenvolvimento da resistência até os 28 dias. A partir dessa idade até os 60 dias de cura associa-se o aumento da resistência a hidratação da fase belita. De modo geral, a redução gradativa da contribuição da fase ye'elimita reduziu a resistência dos cimentos CSAB II-

2%CzP e III-4%CzP, apesar da contribuição da fase alita presente em maior quantidade nos mesmos.

Os cimentos selecionados CSAB I, II e III atenderam a exigência de norma NBR 11582 (1991) para o limite de expansibilidade a quente. Verificou-se que a relação “anidrita/ye’elimita cúbica” é diretamente proporcional à expansibilidade devido a maior reatividade e formação de etringita a partir dessa forma da ye’elimita em relação à ortorrômbica. O CSAB III-4%CzP apresentou maior expansão em função da maior relação ye’elimita cúbica/anidrita.

Quanto aos resultados do ensaio de calor de hidratação, observou-se que período de dormência é diretamente proporcional aos tempos de início e fim de pega. Verificou-se que quanto maior a relação “ye’elimita cúbica/ortorrômbica” maiores são as intensidades dos primeiros 2 (dois) picos de hidratação, ou seja, quanto maior o conteúdo de cinza pesada menor a intensidade desses picos. Assim, quanto maior o conteúdo de cinza pesada na mistura mais lentamente ocorre a liberação de calor após o primeiro contato da água com o cimento CSAB e mais vagorosamente também ocorre a formação de etringita. Verificou-se que na primeira hora, o CSAB I-0%CzP atingiu o período de desaceleração das reações de hidratação. O CSAB III-4%CzP iniciou e finalizou o tempo de pega após uma hora de hidratação. Verificou-se que os tempos de início e fim da pega possuem uma forte influência da estrutura cristalina cúbica da fase ye’elimita.

Foram estudados os difratogramas das pastas hidratadas dos cimentos CSAB I-0%CzP, II-2%CzP e III-4%CzP nas idades de 1, 3, 7 e 28. Na idade de um dia, verifica-se a formação de etringita, AFm, stratlingita e amorfos. Após 1 dia de hidratação, as pastas apresentaram a belita como fase cristalina principal, assim como no estado anidro. Nos difratogramas dos cimentos aos 28 dias de cura foram identificadas as fases etringita, monossulfoaluminato, hemicarboaluminato, stratlingita e uma parcela amorfa como produtos hidratados principais. A parcela amorfa é mais elevada aos 28 dias devido ao consumo total da fase ye’elimita com formação de etringita (cristalino) e aluminatos hidratados (amorfos), além de uma possível contribuição do C-S-H amorfo oriundo da hidratação da fase alita formada nos clínqueres CSAB experimentais.

As fases ferrita, ye’elimita, anidrita e alita apresentaram boa dissolubilidade. Observou-se a baixa atividade hidráulica das fases belita e periclásio até os 28 dias. A fase alita não

foi identificada após um dia de hidratação. Verificou-se que após 1 dia de cura ocorreu o consumo total de anidrita. Observou-se que a fase ye'elimita cúbica não foi mais identificada aos 3 dias de cura. Constatou-se que ye'elimita ortorrômbica hidrata-se mais lentamente, sendo identificada um conteúdo reduzido aos 7 dias. Verificou-se a elevada dissolução da fase ferrita após 1 dia de hidratação com presença de uma pequena quantidade aos 3 dias.

No cimento CSAB I-0%CzP foi identificada a fase stratlingita no 3º dia, no CSAB II-0%CzP, desde o 1º dia, e no CSAB III-4%CzP, não ocorreu formação desse composto hidratada. O monossulfoaluminato foi identificado desde o 1º dia em todas as pastas. O hemicarboaluminato foi detectado aos 28 dias nos diferentes cimentos hidratados. A formação de stratlingita no CSAB II-2%CzP após o 1º dia de hidratação pode ser relacionado ao conteúdo mais elevado da fase alita.

A fase alita é um silicato de cálcio mais reativo que a belita. Desta forma, a presença mais elevada de alita no sistema de hidratação associada a uma possível reação com os aluminatos hidratados gerados pela hidratação da fase ye'elimita pode ter provocado a formação de stratlingita no CSAB II-2%CzP até o 1 dia de hidratação. No cimento CSAB III-4%CzP, até os 28 dias de hidratação, não ocorreu formação da fase stratlingita devido ao conteúdo etringita formado na pasta CSAB ser reduzido. Constatou-se que a presença de stratlingita em pequenas quantidades indica a presença equilibrada das fases ye'elimita e alita, as quais favorecem o desenvolvimento da resistência à compressão.

Foram realizadas análises termogravimétricas nas 3 (três) pastas CSAB I, II e III na idade de 28 dias de cura. Os cimentos hidratados CSAB I e II apresentaram curvas coincidentes. Observou-se que o CSAB III-4%CzP apresentou a menor perda de massa, possivelmente, isso reflete a menor atividade hidráulica desse cimento experimental devido a maior presença da fase belita. Foi possível identificar os compostos hidratados através dos picos apresentados pela curva derivada da TG. Nos cimentos hidratados CSAB I-0%CzP, II-2%CzP e III-4%CzP, aos 28 dias, foram identificadas as fases etringita, monossulfoaluminato, hemicarboaluminato e amorfos (aluminatos hidratados). A stratlingita foi identificada apenas nas pastas I e II. Observou-se uma maior formação de hemicarboaluminato na pasta CSAB III-4%CzP.

Foi possível correlacionar os resultados obtidos pelos métodos de termogravimetria e de Rietveld com baixo coeficiente de variação. As técnicas foram complementares, sendo da maior importância para a identificação e confirmação das fases e dos teores presentes.

Demostrou-se que o sulfato de cálcio sintético (anidrita) formado no próprio clínquer CSAB possui boa solubilidade nas primeiras idades de hidratação. Assim, garante a sintetização completa da fase ye'elimita e participa de sua hidratação para a formação de etringita. Verificou-se que os resultados obtidos com a formulação de gipsita extra, gera resultados otimizados com teor reduzido de adição aos cimentos CSAB para evitar a formação de monossulfoaluminato e compostos derivados.

6.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A produção de clínqueres de cimento sulfoaluminato de cálcio belítico a partir do aproveitamento de resíduos é um material com elevado potencial ecológico, cujo desafio para o seu desenvolvimento e aperfeiçoamento vem sendo enfrentado por pesquisadores de grandes indústrias cimenteiras e universidades no mundo. Desta maneira, são fundamentais a realização de novas pesquisas relacionadas à composição de farinhas com matérias-primas alternativas combinadas ou ainda não experimentadas, assim como, caracterização química dos clínqueres produzidos (óxidos constituintes e formação de fases), estudo da hidratação dos cimentos, emprego destes cimentos em concretos e argamassas e avaliação da durabilidade destes materiais. Dentre as diversas linhas que ainda necessitam ser abordadas neste tema, sugere-se aqui alguns tópicos para continuidade e aprofundamento do estudo:

- estudos de clínqueres CSAB produzidos a partir de farinhas complementadas com fontes alternativas de TiO_2 , MnO e P_2O_5 ;
- estudo do efeito do SiO_2 na sintetização da fase ye'elimita em função da temperatura;
- estudo da evolução da resistência à compressão da fase ye'elimita: estruturas cristalinas cúbica e ortorrômbica;
- avaliação de retardadores de pega para diferentes estruturas cristalinas da fase ye'elimita;

- avaliação da durabilidade quanto ao ataque de sulfatos de cimentos CSAB com elevado teor de sílica;
- estudo da influência do grau de hidratação de pastas de cimento CSAB no desenvolvimento da porosidade e da resistência mecânica;
- avaliação do teor de água requerida para diferentes cimentos CSAB no desenvolvimento da resistência à compressão em idades avançadas;
- estudo da substituição de Al_2O_3 , CaO e SO_3 por diversos óxidos na síntese da fase ye'elimita;
- avaliar a eficiência das formulações de gipsita extra em cimentos de base sulfoaluminato de cálcio na minimização da formação de monossulfoaluminato.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAL. **Associação Brasileira de Alumínio. 5º Relatório de Sustentabilidade.** 2012. Disponível em: http://www.abal.org.br/downloads/Rel_Sust_ABAL_web.pdf. Acesso: 19 de maio de 2015.

ABCP. **Associação Brasileira de Cimento Portland. Proposta Limites de Emissão Fontes Fixas Existentes.** 2010. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/reuniao/dir1337/Apres_EmissaoFontesFixas_GtFontesFixas_13e14dez10.pdf. Acesso em: 10 de dezembro de 2015.

ABNT. **Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 5732: cimento portland comum.** Rio de Janeiro, 1991a.

ABNT. **Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 11582: Cimento Portland - determinação da expansibilidade de Le Chatelier.** Rio de Janeiro, 1991b.

ADOLFSSON, D.; MENAD, N.; VIGGH, E.; BJÖRKMAN, B. Steelmaking slags as raw material for sulphoaluminate belite cement. **Advances in Cement Research**, v. 19, n. 4, p. 147–156, 2007.

ALI, M. M.; GOPAL, S.; HANDOO, S. K. Studies on the formation kinetics of calcium sulphoaluminate. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 4, p. 715–720, 1994.

ALLMANN, R. Kuzelite: refinement of the hybrid layer structure $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^{+*}[\frac{1}{2}\text{SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}]^-$. Database_code_amcsd 0014757. **Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Monatshefte**, p. 136–144, 1977.

ÁLVAREZ-PINAZO, G.; CUESTA, A.; GARCÍA-MATÉ, M.; SANTACRUZ, I.; LOSILLA, E. R.; SANFÉLIX, S. G.; ARANDA, M. A. G.; DE LA TORRE, A. G. In-situ early-age hydration study of sulfobelite cements by synchrotron powder diffraction. **Cement and Concrete Research**, v. 56, p. 12–19, 2014.

ANDA, M.; GLASSER, F. P. Microstructure and microchemistry of calcium sulfoaluminate. **Materials Research Society**, v. 370, p. 135–142, 1995.

ANEEL. **Agência Nacional de Energia Elétrica - Brasília. Atlas de energia elétrica do Brasil.** 2002. Disponível em: http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/livro_atlas.pdf. 153 p. Acesso em: 09 de dezembro de 2015.

ANTONIASSI, J. L. **A difração de raios-X com Método de Rietveld aplicada a Bauxitas do Porto de Trombetas, Pa.** São Paulo: Dissertação de Mestrado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

ARANDA, M. A. G.; CUBEROS, A. J. M.; CUESTA, A.; ÁLVAREZ-PINAZO, G.; DE LA TORRE, A. G.; SCHOLLBACH, K.; PÖLLMANN, H. **Hydrating Behaviour of Activated Belite Sulfoaluminate Cements**. 13th International Congress on the Chemistry of Cement. Madrid- Espanha: 2011

ASSALI, M. P.; LOH, K. Feasibility of employing retarding agents as a substitute for conventional release agents in concrete moulding for the application of rendering mortar. **Ambiente Construído**, v. 11, n. 4, p. 7–23, 2011.

BERETKA, J.; DE VITO, B.; SANTORO, L.; SHERMAN, N.; VALENTI, G. L. Hydraulic behaviour of calcium sulfoaluminate-based cements derived from industrial process wastes. **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 5, p. 1205 – 1214, 1993.

BESCHER, E. P. **Calcium Sulfoaluminate-Belite Concrete: Structure, Properties, Practice** Los Angeles Department of Materials Science and Engineering. University of California. Presentaion, p. 57. 2013. Disponível em: <http://www.cptechcenter.org/ncc/Sp2015 NCC/03 Wed Bescher-Calcium Sulfoaluminate-Belite Concrete.pdf>. Acesso em: 08 de maio de 2015.

BETIOLI, A. M. **Influência dos polímeros MHEC e EVA na hidratação e comportamento reológico de pastas de cimento Portland**. [s.l.] Tese de doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

BOGUE, R. H. **Calculation of the Compounds in Portland Cement**. [s.l.] Analytical Edition, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 1, No. 4, page 192. October 15, 1929.

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

BRASIL. **Lei Nº 12.187, de 29 de dezembro de 2009: Institui a Política Nacional sobre Mudança do Clima - PNMC e dá outras providências**. 2009. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2009/lei/12187.htm. Acesso em: 09 de maio de 2015.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal American Chemical Society**, v. 60, p. 309–319, 1938.

BULLARD, J. W.; JENNINGS, H. M.; LIVINGSTON, R. A.; NONAT, A.; SCHERER, G. W.; SCHWEITZER, J. S.; SCRIVENER, K. L.; THOMAS, J. J. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208–1223, 2011.

BULLERJAHN, F.; SCHMITT, D.; BEN HAHA, M. Effect of raw mix design and of clinking process on the formation and mineralogical composition of (ternesite) belite

calcium sulphoaluminate ferrite clinker. **Cement and Concrete Research**, v. 59, p. 87–95, 2014.

BULLERJAHN, F.; SCHMITT, D.; BEN HAHA, M.; BATOG, B.; ZAJAC, M. **Patent US 20140230697 - Calcium sulfoaluminate cement with ternesite**. 2014. Disponível em: <http://www.google.com/patents/US20140230697>. Acesso em: 09 de maio de 2015.

CALOS, N. J.; KENNARD, C. H. L.; WHITTAKER, A. K.; DAVIS, R. L. Structure of calcium aluminate sulfate $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{16}\text{S}$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 119, p. 1–7, 1995.

CARDOSO, J. G. R.; CARVALHO, P. S. L.; FONSECA, P. S. M.; SILVA, M. M.; ROCIO, M. A. R. **A indústria do alumínio : estrutura e tendências** *Insumos Básicos - BNDES Setorial*, 2010. Disponível em: http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/c_onhecimento/bnset/set3302.pdf. Acesso em: 10 de maio de 2016.

CARVALHO, F. M. S. **Refinamento da Estrutura Cristalina de Quartzo, Coríndon e Criptomelana Utilizando o Método de Rietveld**. São Paulo: Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 1996.

CENTURIONE, S. L. **Influência das características das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer Portland**. [s.l.] Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1993.

CHEN, I. A. **Synthesis of Portland Cement and Calcium Sulfoaluminate-Belite Cement for Sustainable Development and Performance**. [s.l.] PhD dissertation - Department of Civil Engineering of The University of Texas at Austin, USA, 2009.

CHEN, I. A.; JUENGER, M. C. G. Synthesis and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements with varied phase compositions. **J Mater Sci**, v. 46, p. 2568–2577, 2011.

CLASSEN, B.; COLOMBET, P. **Patent Italcementi EP1306356 A1 - Clinker sulfoalumineux sans fer et sans chaux libre, son procédé de préparation et son utilisation dans des liants blancs**. 2003. Disponível em: <http://www.google.com.br/patents/EP1306356A1?hl=pt-BR>. Acesso em: 09 de maio de 2015.

CORDEIRO, L. N. P. **Análise da variação do índice de amorfismo da cinza da casca de arroz sobre a atividade pozolânica**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 2009.

COSTA, E. B. da. **Aproveitamento do resíduo de anodização do alumínio na produção do cimento sulfoaluminato de cálcio belítico**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 2013.

COSTA, E. B. da.; NOBRE, R. S.; GUERREIRO, A. Q.; MANCIO, M.; KIRCHHEIM, A. P. Clínquer Portland com reduzido impacto ambiental. **Ambiente Construído**, v. 13, n. 2, p. 75–86, 2013.

COSTA, E. B. da; DUARTE, G. C.; OLIVEIRA, A. F.; PASSUELO, A. C. B.; KIRCHHEIM, A. P. **Produção de clínqueres com reduzido impacto ambiental em escala laboratorial**. São Paulo: , 2014. (Nota técnica).

COSTA, E. B. da; DUARTE, G. C.; TAKIMI, A. S.; MANCIO, M.; KIRCHHEIM, A. P. **Avaliação das características físico-químicas do lodo de anodização do alumínio para sintetização do composto C_4A_3S** . 3º Encontro Nacional Sobre Aproveitamento de Resíduos na Construção Civil..São Leopoldo, RS, Brasil: 2013

COSTA, E. B. da; KIRCHHEIM, A. P.; MANCIO, M.; TAKIMI, A. S.; DUARTE, G. C. **Avaliação da resistência à compressão do cimento CSAB produzido a partir do resíduo de anodização do alumínio**. Congresso de Iniciação Científica e Pós-graduação - CICPG. São Leopoldo, RS, Brasil: 2012

COSTA, E. B. da; MANCIO, M.; TAKIMI, A. S.; KIRCHHEIM, A. P. Avaliação da perda de massa de farinhas precursoras de clínquer CSAB compostas com lodo de anodização do alumínio. **Revista Matéria**, v. 19, n. 3, p. 291–300, 2014.

COSTA, E. B. da; NOBRE, T. R. S.; TAKIMI, A. S.; MANCIO, M.; KIRCHHEIM, A. P. **Utilização da cinza volante para a produção do clínquer sulfoaluminato de cálcio belítico**. 20º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Joinville, SC, Brasil: 2012

COSTA, E. B. da; RODRÍGUEZ, E. D.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; GOBBO, L. A.; KIRCHHEIM, A. P. Production and hydration of calcium sulfoaluminato-belite cements derived from aluminium anodising sludge. **Construction and Building Materials**, v. 122, p. 373–383, 2016.

CUBEROS, A. J. M.; DE LA TORRE, A. G.; MARTÍN-SEDEÑO, M. C.; MORENO-REAL, L.; MERLINI, M.; ORDÓNEZ, L. M.; ARANDA, M. A. G. Phase development in conventional and active belite cement pastes by Rietveld analysis and chemical constraints. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 10, p. 833–842, out. 2009.

CUESTA, A.; ÁLVAREZ-PINAZO, G.; SANFÉLIX, S. G.; PERAL, I.; ARANDA, M. A. G.; DE LA TORRE, A. G. Hydration mechanisms of two polymorphs of synthetic ye'elimito. **Cement and Concrete Research**, v. 63, p. 127–136, 2014.

CUESTA, A.; DE LA TORRE, A. G.; LOSILLA, E. R.; PETERSON, V. K.; REJMAK, P.; AYUELA, A.; FRONTERA, C.; ARANDA, M. A. G. Structure, atomistic simulations, and phase transition of stoichiometric yeelimito. **Chemistry of Materials**, v. 25, p. 1680–1687, 2013.

CUESTA, A.; LOSILLA, E. R.; ARANDA, M. A. G.; SANZ, J.; DE LA TORRE, A. G. Reactive belite stabilization mechanisms by boron-bearing dopants. **Cement and Concrete Research**, p. 598–606, abr. 2012.

DAMTOFT, J. S.; LUKASIK, J.; HERFORT, D.; SORRENTINO, D.; GARTNER, E. M. Sustainable development and climate change initiatives. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 115–127, 2008.

- DE LA TORRE, A.G.; ARANDA, M. A. G. Accuracy in Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 36, p. 1169–1176, 2003.
- DELHEZ, R.; DE KEIJSER, T. H.; LANGFORD, J. I.; LOUËR, D.; MITTEMEIJER, E. J.; SONNEVELD, E. J. **The Rietveld Method**. [s.l.] Oxford University Press, 1993.
- DEPOI, F. S.; POZEBON, D.; KALKREUTH, W. D. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. **International Journal of Coal Geology**, v. 76, p. 227–236, 2008.
- DIAO, J. J., XING, Z. Z., ZHANG, Q. Y. Production and Application of Sulphoaluminate Cement. **China Building Materials Press**, p. 18, 2006.
- DIENEMANN, W.; BEN HAHHA, M.; BULLERJAHN, F.; SCHMITT, D. **Belite calciumsulfoaluminate ternesite (BCT): a new low carbon clinker technology**. 7th International VDZ Congress. Düsseldorf, Germany: Presentation, 2013
- DIENEMANN, W.; SCHMITT, D.; BULLERJAHN, F.; BEN HAHHA, M. **Belite-Calciumsulfoaluminate-Ternesite (BCT) - a new low-carbon clinker technology** Cement International. 2013. Disponível em: http://www.ibu-tec.com/fileadmin/editorial/downloads/News_Presse/Veroeffentlichung_HeidelbergCement_AG_Cement_International_04_2013_Vol11.pdf. Acesso em: 09 de maio de 2015.
- DUARTE, G. C.; COSTA, E. B. da; TAKIMI, A. S.; MANCIO, M.; KIRCHHEIM, A. P. **Avaliação da resistência à compressão e da expansibilidade de um cimento CSAB a partir da variação do teor de sulfato de cálcio**. 55º Congresso Brasileiro do Concreto (CBC2013). Gramado, RS, Brasil: 2013
- DUARTE, G. C.; KIRCHHEIM, A. P. **Análise e validação de ensaios de resistência à compressão em pastas de cimento Portland (CP) e sulfoaluminato de cálcio belítico (CSAB)**. Salão de Iniciação Científica SIC - SALÃO UFRGS. Porto Alegre, RS, Brasil: 2012
- DUVALLET, T. Y. **Influence of ferrite phase in alite-calcium sulfoaluminate cements**. [s.l.] Theses and Dissertations - Chemical and Materials Engineering, University of Kentucky, Lexington, USA, 2014.
- DUVALLET, T.; RATHBONE, R. F.; HENKE, K. R.; ROBERT, B. J. **Low-Energy , Low CO₂ - Emitting Cements Produced from Coal Combustion By-Products and Red Mud**. World of Coal Ash (WOCA) Conference. Lexington, KY, USA: 2009
- EL-DIDAMONY, H.; HEIKAL, M.; KHALIL, K. A. Characteristics of cement pastes containing sulfoaluminate and belite prepared from nano-materials. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 14–21, 2013.
- EMANUELSON, A.; HANSEN, S.; VIGGH, E. A comparative study of ordinary and mineralised Portland cement clinker from two different production units. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1613–1621, out. 2003.

- EMBRAPA. **Base de dados sobre áreas urbanizadas nos municípios do Brasil**. 2006. Disponível em: <http://www.urbanizacao.cnpem.embrapa.br/conteudo/base.html>. Acesso em: 20 de agosto de 2015.
- FARIA, E. F. **Predição da exotermia da reação de hidratação do concreto através de modelo termo-químico e modelo de dados**. [s.l.] Tese (obtenção do grau de Mestre em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2004.
- FILIPPIDIS, A.; GEORGAKOPOULOS, A.; KASSOLI-FOURNARAKI, A. Mineralogical components of some thermally decomposed lignite and lignite ash from the Ptolemais basin, Greece. **International Journal of Coal Geology**, v. 30, p. 303–314, 1996.
- GARCÍA-DÍAZ, I.; PALACIOS, M.; PUERTAS, F. **Preparation of belite cements using ceramic wastes as raw materials**. 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco – Energy. Madrid: 2009.
- GARCÍA-DÍAZ, I.; PALOMO, J. G.; PUERTAS, F. Belite cements obtained from ceramic wastes and the mineral pair CaF₂/CaSO₄. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, p. 1063–1070, nov. 2011.
- GARTNER, E. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 1489–1498, set. 2004.
- GARTNER, E. M. **Potential improvements in cement sustainability**. 31st Cement and Concrete Science Conference - Novel Developments and Innovation in Cementitious Materials. London, United Kingdom: 2011.
- GARTNER, E.; LI, G. S. **Patent Lafarge EP 1781579 A2 - Clinker sulfoalumineux à haute teneur en belite, procede de fabrication d’un tel clinker et son utilisation pour la preparation de liants hydrauliques**. 2007. Disponível em: <https://www.google.com/patentes/EP1781579A2?cl=es>. Acesso em: 01 de junho de 2015.
- GHOSH, S. K. **Portland cement phases: polymorphism, solid solution, defect structure, and hydraulicity**. In: (S.K. Gosh, Ed.). **Advances in cement technology**. New York Pergamon Press, 1983.
- GIES, A.; KNÖFEL, D. Influence of alkalis on the composition of belite-rich cement clinkers and the technological properties of the resulting cements. **Cement and Concrete Research**, v. 16, n. 3, p. 411–422, 1986.
- GLASSER, F. P.; ZHANG, L. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate–belite compositions. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 12, p. 1881–1886, dez. 2001.
- GOBBO, L. D. **Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland**. [s.l.] Tese (Doutorado Recursos Minerais e Hidrogeologia) -

Instituto de Geociências, Programa de Pós-graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2009.

GOBBO, L.; SANT'AGOSTINO, L.; GARCEZ, L. C3A polymorphs related to industrial clinker alkalies content. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 657–664, 2004.

GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. Refined ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) structure for quantitative X-ray diffraction analysis. Database_code_amcsd 0017886. **Powder Diffraction**, v. 21, n. 1, p. 4–11, 2006.

GOMES, L. B.; POKORNY, A.; BERGMANN, C. P. **Quantificação de fases pelo método de Rietveld de alumina comercial com elevada área superficial aditivada com nióbia**. 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Bento Gonçalves, RS, Brasil: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014

GUERRERO, A.; GOÑI, S.; CAMPILLO, I.; MORAGUES, A. Belite cement clinker from coal fly ash of high Ca content. Optimization of synthesis parameters. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 11, p. 3209–3213, 2004.

GUINIER, A.; REGOURD, M. **Structure of portland cement minerals**. 5th ISCC - International Symposium on the Chemistry of Cement. **Anais...**Tokyo: in 5th ISCC, 1968

HARGIS, C. W.; KIRCHHEIM, A. P.; MONTEIRO, P.J.M. ; GARTNER, E. M. Early age hydration of calcium sulfoaluminate (synthetic ye'elinite, $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$) in the presence of gypsum and varying amounts of calcium hydroxide. **Cement and Concrete Research**, v. 48, p. 105–115, 2013.

HARGIS, C. W.; MOON, J.; LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F.; WENK, H. R.; MONTEIRO, P. J. M. Calcium Sulfoaluminate Sodalite ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$) Crystal Structure Evaluation and Bulk Modulus Determination. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 3, p. 892–898, 2014.

HARGIS, C. W.; TELESCA, A.; MONTEIRO, P. J. M. Calcium sulfoaluminate (Ye'elinite) hydration in the presence of gypsum, calcite, and vaterite. **Cement and Concrete Research**, v. 65, p. 15–20, 2014.

HAWTHORNE, F. C.; FERGUSON, R. B. Anhydrous sulphates. Refinement of the crystal structure of anhydrite. Locality: Leopoldshall, East Germany. Database_code_amcsd 0005117. **The Canadian Mineralogist**, v. 13, p. 289–292, 1975.

HAZEN, R. M. Effects of temperature and pressure on the cell dimension and X-ray temperature factors of periclase. Database_code_amcsd 0000501. **American Mineralogist**, v. 61, p. 266–271, 1976.

HERRMANN, P. Investigation of fresh and hardened properties of Calcium sulfoaluminate (CSA) cement blends. **Magazine of Civil Engineering**, n. 3, p. 63 – 70, 2014.

IACOBESCU, R. I.; KOUMPOURI, D.; PONTIKES, Y.; SABAN, R.; ANGELOPOULOS, G. N. Valorisation of electric arc furnace steel slag as raw material for low energy belite cements. **Journal of hazardous materials**, v. 196, p. 287–94, 30 nov. 2011.

IACOBESCU, R. I.; PONTIKES, Y.; KOUMPOURI, D.; ANGELOPOULOS, G. N. Synthesis, characterization and properties of calcium ferroaluminate belite cements produced with electric arc furnace steel slag as raw material. **Cement and Concrete Composites**, v. 44, p. 1–8, 2013.

IDRISSI, M.; DIOURI, A.; DAMIDOT, D.; GRENECHE, J. M.; TALBI, M. A.; TAIBI, M. Characterisation of iron inclusion during the formation of calcium sulfoaluminate phase. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 1314–1319, ago. 2010.

IEA. **International Energy Agency - Cement roadmap targets**. 2009. Disponível em: http://www.iea.org/papers/2009/Cement_Roadmap_targets_viewing.pdf. Acesso em: 15 de maio de 2015.

IHS. **Instituto Hidratação e Saúde - Recomendações hídricas**. 2015. Disponível em: http://www.ihs.pt/hid_rec_ingestao.php. Acesso: 20 de agosto de 2015.

IKEDA, K.; MATSUI, H.; TASHIRO, C. Calcium sulfoaluminate cements prepared from waterworks slime, a potential alumina resource for the production, and the possibility of lowering firing temperature. **Cement Technology (The American Ceramic Society)**, p. 289–96, 1994.

INMET. **Instituto Nacional de Meteorologia do Brasil - Médias climatológicas**. 2014. Disponível em: <http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=home/page&page=clima>. Acesso: 20 de agosto de 2015.

IOANNOU, S.; REIG, L.; PAINE, K.; QUILLIN, K. Properties of a ternary calcium sulfoaluminate-calcium sulfate-fly ash cement. **Cement and Concrete Research**, v. 56, p. 75–83, 2014.

ISAO, F.; JIYOUJI, K. **JPS57200252 (A) - SUPER RAPID SETTING CEMENT**. 1982. Disponível em: <http://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=JP&NR=S57200252A&KC=A&FT=D>. Acesso em: 01 de junho de 2015.

JANOTKA, I.; KRAJČI, L.; MOJUMDAR, S. C. Performance of sulphoaluminate-belite cement with high C4A3\$ content. **Ceramics - Silikaty**, v. 51, n. 2, p. 74–81, 2007.

JANOTKA, I.; KRAJČI, L.; RAY, A.; MOJUMDAR, S. C. The hydration phase and pore structure formation in the blends of sulfoaluminate-belite cement with Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 489–497, 2003.

JANOTKA, I.; KRAJËI, L. Resistance to freezing and thawing of mortar specimens made from sulphoaluminate-belite cement. **Bulletin of Materials Science**, v. 23, n. 6, p. 521–527, 2000.

JAWED, I.; SKALNY, J.; YOUNG, J. F. Hydration of Portland cement. In: BARNES, P. (Ed.). **Structure and Performance of Cement**. [s.l.] Essex: Applied Science Publishers, 1983. p. 237–318.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. **Introduction to X-ray Powder Diffractometry**. [s.l.] Wiley-Interscience, 1996.

JEWELL, R. B.; RATHBONE, R. F.; ROBL, T. L.; HENKE, K. R. **Fabrication and Testing of CSAB Cements in Mortar and Concrete that Utilize Circulating Fluidized Bed Combustion Byproducts**. World of Coal Ash (WOCA) Conference. **Anais...** Lexington, KY, USA: 2009

JOST K. H.; ZIEMER, B.; SEYDEL, R. Redetermination of the Structure of β -dicalcium silicate. **Acta Crystallographica**, v. B33, p. 1696–1700, 1977.

JUENGER, M. C. G.; WINNEFELD, F.; PROVIS, J. L.; IDEKER, J. H. Advances in alternative cementitious binders. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1232–1243, 2011.

KACIMI, L.; CYR, M.; CLASTRES, P. Synthesis of α' -L-C2S cement from fly-ash using the hydrothermal method at low temperature and atmospheric pressure. **Journal of hazardous materials**, v. 181, p. 593–601, 15 set. 2010.

KACIMI, L.; SIMON-MASSERON, A.; SALEM, S.; GHOMARI, A.; DERRICHE, Z. Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 559–565, jul. 2009.

KIHARA, Y.; VISEDO, G. Economia de baixo carbono: uma visão para o futuro da indústria brasileira de cimento. **Revista Concreto & Construções, IBRACON: janeiro**, p. 86–91, 2015.

KIM, Y. M.; HONG, S. H. Influence of minor ions on the stability and hydration rates of β -dicalcium silicate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 5, p. 900–905, 2004.

KIRCHHEIM, A. P. **Concretos de cimento Portland branco estrutural: avaliação da carbonatação e absorção capilar**. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 2003.

KLEIN, A. **Patent US 3251701 A - Expansive and shrinkage-compensated cements**. 1966. Disponível em: <https://www.google.com/patents/US3251701>. Acesso em: 29 de maio de 2015.

KURDOWSKI, W.; DUSZAK, S.; TRYBALSKA, B. Belite produced by means of low-temperature synthesis. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. 1, p. 51–62, 1997.

- LAWRENCE, C. D. The Production of Low-Energy Cements. In: HEWITT, P. C. (Ed.). **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4. ed. London: Edward Arnold Publ., 1998. p. 421–470.
- LEVANDOWSKI, J.; KALKREUTH, W. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant, Paraná, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 77, p. 269–281, 2009.
- LI, G.S.; WALENTA, G.; GARTNER, E. M. **Formation and hydration of low CO₂ cements based on belite, calcium sulfoaluminate and calcium aluminoferrite**. 12th International Congress on the Chemistry of Cement. Montreal, Canada: 2007
- LI, H.; AGRAWAL, D. K.; CHENG, J.; SILSBEE, M. R. Microwave sintering of sulphoaluminate cement with utility wastes. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 1257–1261, 2001.
- LIMA, J. A. R.; JOHN, V. M. **Avaliação das consequências da produção de concreto no Brasil para as mudanças climáticas** Boletim Técnico - Série BT/PCCS São Paulo Escola Politécnica da USP - Departamento de Engenharia de Construção Civil, 2010.
- LIU, X. C.; LI, B. L.; QI, T.; LIU, X. L.; LI, Y. J. Effect of TiO₂ on mineral formation and properties of alite-sulphoaluminate cement. **Materials Research Innovations**, v. 13, n. 2, p. 92–97, 2009.
- LIU, X.; LI, Y. Effect of MgO on the composition and properties of alite-sulphoaluminate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1685–1687, 2005.
- LIU, X.; LI, Y.; ZHANG, N. Influence of MgO on the formation of Ca₃SiO₅ and 3CaO·3Al₂O₃·CaSO₄ minerals in alite-sulphoaluminate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 1125–1129, 2002.
- LOPEZ, G. W.; POO, U.R.; VILLAFANA, T. J. S. **Patent Cemex EP 0812811 B1 - Hydraulic cement with an accelerated development of high strength**. 2003. Disponível em: <http://www.google.es/patents/EP0812811B1?hl=es&cl=es>. Acesso em: 09 de maio de 2015.
- LOTTHENBACH, B.; LE SAOUT, G.; GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 848–860, jun. 2008.
- LUDWIG, H.-M.; ZHANG, W. Research review of cement clinker chemistry. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 24–37, 2015.
- LYRA, J. S. **Polícarboxilato comercial na hidratação, reologia e físico-química de superfície do cimento**. São Paulo: Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia de Construção Civi - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, EPUSP, 2010.

LYRA, J. S.; ROMANO, R. C. O.; PILEGGI, R. G.; GOUVÊA, D. Consolidação de pastas cimentícias contendo policarboxilatos um estudo calorimétrico e reológico. **Cerâmica**, v. 58, p. 137–143, 2012.

MA, B.; LI, X.; MAO, Y.; SHEN, X. Synthesis and characterization of high belite sulfoaluminate cement through rich alumina fly ash and desulfurization gypsum. **Ceramics - Silikaty**, v. 57, n. 1, p. 7–13 (a), 2013.

MA, B.; LI, X.; SHEN, X.; MAO, Y.; HUANG, H. Enhancing the addition of fly ash from thermal power plants in activated high belite sulfoaluminate cement. **Construction and Building Materials**, v. 52, p. 261–266, 2014.

MA, S.; SNELLINGS, R.; LI, X.; SHEN, X.; SCRIVENER, K. L. Alite-ye'elimité cement: Synthesis and mineralogical analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 45, p. 15–20 (b), 2013.

MAGDALENA, C. P. **Síntese de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante e aplicação na remoção de ácido laranja 8 de solução aquosa: estudo em leito móvel, coluna de leito fixo e avaliação ecotoxicológica**. São Paulo: Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) - Autarquia associada à Universidade de São Paulo (USP), 2015.

MAJLING, J.; SAHU, S.; VLNA, M.; ROY, D. M. Relationship between raw mixture and mineralogical composition of sulphoaluminate belite clinkers in the system CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-SO₃. **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 6, p. 1351–1356, 1993.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise** Apostila - Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens (LCMAI), Departamento de Engenharia Mecânica (EMC), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 2000.

MANCIO, M.; KIRCHHEIM, A. P.; MASUERO, A. B. **Use of high-calcium Ladle slag as a partial limestone substitute for clinker manufacturing with reduced CO₂ emissions**. 13th ICCG - International Congress on the Chemistry of Cements. **Anais...**Madrid- Espanha: 2011.

MANTUANO NETTO, R. **Materiais pozolânicos**. Belo Horizonte: Monografia (Especialização em Construção Civil) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 2006.

MARINGOLO, V. **Clínquer co-processado: produto de tecnologia integrada para a sustentabilidade e competitividade da indústria de cimento**. São Paulo: Tese (Doutorado - Mineralogia Aplicada). Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrografia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2001.

MARTINS, F. M. **Caracterização Química e Mineralógica de Resíduos Sólidos Industriais Mineraiis do Estado do Paraná**. Curitiba: Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Química, Setor de Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2006.

MARTÍN-SEDEÑO, M. C.; CUBEROS, A. J. M.; DE LA TORRE, Á. G.; ÁLVAREZ-PINAZO, G.; ORDÓNEZ, L. M.; GATESHKI, M.; ARANDA, M. A. G. Aluminum-rich belite sulfoaluminate cements: Clinkering and early age hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 359–369, mar. 2010.

MATSCHEI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. The AFm phase in Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 2, p. 118–130, 2007.

MAZOUZI, W.; KACIMI, L.; CYR, M.; CLASTRES, P. Properties of low temperature belite cements made from aluminosilicate wastes by hydrothermal method. **Cement & Concrete Composites**, v. 53, p. 170–177, 2014.

MCCUSKER, L. B.; VON-DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUER, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 36–50, 1999.

MEHTA, P. K. **Patent US 4036657 A - High iron oxide hydraulic cement** Disponível em: <http://www.google.com/patents/US4036657>. Acesso em: 01 de junho de 2015., , 1977.

MEHTA, P. K. Investigation on Energy-Saving Cements. **World Cement Technology**, v. 11, n. 4, p. 167–177, 1980.

MEHTA, P. K.; GJTCRV, O. E. A New Test for Sulfate Resistance of Cements. **Journal of Testing and Evaluation, JTEVA**, v. 2, n. 6, p. 510–514, 1974.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2014.

MISHRA, R. K.; FLATT, R. J.; HEINZ, H. **Force Field Model of Alite Based on Stoichiometric Analysis**. Proceedings of 35th Cement and Concrete Science Conference 2015. University of Aberdeen, UK, 2015

MME. **Ministério de Minas e Energia - Perfil do calcário no Brasil**. 2009.

Disponível em:

http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P27_RT38_Perfil_do_Calcario.pdf. Acesso em: 24 de fevereiro de 2013.

MOJUMDAR, S. C.; JANOTKA, I. Thermophysical properties of blends from portland and sulfoaluminate-belite cements. **Acta physica slovacica**, v. 52, n. 5, p. 435 – 446, 2002.

MORIN, V.; WALENTA, G.; GARTNER, E.; TERMKHAJOMKIT, P.; BACO, I.; CASABONNE, J. M. **Hydration of Belite Calcium Sulfo-Aluminate cement Aether**. 13th ICCS - International Congress on the Chemistry of Cements. Madrid: 2011

NISHI, F.; TAKEUCHI, Y.; MAKI, I. Tricalcium silicate $\text{Ca}_3\text{O}(\text{SiO}_4)$: The monoclinic superstructure. **Zeitschrift fur Kristallographie**, n. 172, p. 297–314, 1985.

- NOBRE, T. R. S.; GUERREIRO, A. Q. ; KIRCHHEIM, A. P. Concreto Ontem: Cimento Amanhã. **Concreto & Construção**, v. 1, p. 41–47, 2015.
- ODLER, I. **Special inorganic cements**, *Modern Concrete Technology*. London: [s.n.]. v. 8.
- OLIVEIRA, A. F.; PASSUELLO, A. C. B.; DUARTE, GABRIELA C.; COSTA, E. B. da; KIRCHHEIM, A. P. **A method to estimate alternative cements carbon footprint**. 6th International Symposium on Residue Management in Universities ISRMU. Santa Maria, RS, Brazil: 2013.
- OST, S. B. W. A.; BENEDICT, S. J. M. **Patent US 3860433 A - Very high early strength cement**. 1975. Disponível em: <http://www.google.com/patents/US3860433>. Acesso em: 01 de junho de 2015.
- PASSUELLO, A. C. B., OLIVEIRA, A. F.; COSTA, E. B. da; KIRCHHEIM, A. P. Aplicação da Avaliação do Ciclo de Vida na análise de impactos ambientais de materiais de construção inovadores: estudo de caso da pegada de carbono de clínqueres alternativos. **Ambiente Construído**, v. 14, n. 4, p. 7–20, 2014.
- PELLETIER, L.; WINNEFELD, F.; LOTHENBACH, B. The ternary system Portland cement-calcium sulfoaluminate clinker-anhydrite: Hydration mechanism and mortar properties. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, p. 497–507, 2010.
- PÉRA, J.; AMBROISE, J. New applications of calcium sulfoaluminate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 671–676, abr. 2004.
- PETRUCCI, E. G. R. **Materiais de construção**. 4. ed. Porto Alegre: Globo, 979.
- PIRES, M.; QUEROL, X. Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product. **International Journal of Coal Geology**, v. 60, p. 57–72, 2004.
- PONTIKES, Y.; ANGELOPOULOS, G. N. Bauxite residue in cement and cementitious applications: Current status and a possible way forward. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 73, p. 53–63, 2013.
- POPESCU, C. D.; MUNTEAN, M.; SHARP, J. H. Industrial trial production of low energy belite cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, p. 689–693, out. 2003.
- QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland: estudo em pasta**. São Paulo: (Tese - Doutorado em Engenharia de Construção Civil) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2008.
- QUILLIN, K. Performance of belite–sulfoaluminate cements. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 1341–1349, set. 2001.
- RAMACHANDRAN, V.S.; PAROLI, R.M.; BEAUDOIN, J.J.; DELGADO, A. H. **Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials**. 1. ed. Norwich, New York, U.S.A.: WILLIAM ANDREW, 2002.

REDHAMMER, G. J.; TIPPELT, G.; ROTH, G.; AMTHAUER, G. Srebrodolskite - Structural variations in the brownmillerite series $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x)\text{O}_5$. **American Mineralogist**, v. 89, p. 405–420, 2004.

RINALDI, R.; SACERDOTI, M.; PASSAGLIA, E. Stratlingite: crystal structure, chemistry, and a reexamination of its polytype vertumnite. Database_code_amcsd 0006404. **European Journal of Mineralogy**, v. 2, p. 841–849, 1990.

ROCHA, S.D.F.; LINS, V.F.C.; ESPÍRITO SANTO, B. C. Aspectos do coprocessamento de resíduos em fornos de clínquer. **Rev. Eng. Sanit. Ambient.**, v. 16, n. 1, p. 1–10, 2011.

RUNČEVSKI, T.; DINNEBIER, R. E.; MAGDYSYUK, O.V; PÖLLMANN, H. Crystal structures of calcium hemicarboaluminate and carbonated calcium hemicarboaluminate from synchrotron powder diffraction data. **Acta Crystallographica**, v. 5, n. Section B, p. 493–500, 2012.

SAALFELD, H.; DEPMEIER, W. Yeelimite. Database_code_amcsd 0014178. **Kristall und Technik**, v. 7, p. 229–233, 1972.

SAHU, S.; HAVLICA, J.; TOMKOVÁ, V.; MAJLING, J. Hydration behaviour of sulphoaluminate belite cement in the presence of various calcium sulphates. **Thermochimica Acta**, v. 175, p. 45–52, 1991.

SAHU, S.; MAJLING, J. Phase compatibility in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ referred to sulphoaluminate belite cement clinker. **Cement and Concrete Research**, v. 23, p. 1331–1339, 1993.

SAHU, S.; MAJLING, J. Preparation of sulphoaluminate belite cement from fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 6, p. 1065–1072, 1994.

SARTOR, M. N. **Utilização do resíduo de anodização do alumínio como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos cerâmicos**. Florianópolis: Dissertação: Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais (Área: Materiais Particulados), Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

SCHMIDT, R.; POLLMANN, H. **Substitution of Fe_2O_3 for Al_2O_3 : $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}(\text{SO}_4)$ - CDDD/Reference code: 00-051-0162**. Halle, GermanyMartin-Luther-Univ, 1999.

SCHNEIDER, M. Process technology for efficient and sustainable cement production. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 14–23, 2015.

SCHNEIDER, M.; ROMER, M.; TSCHUDIN, M.; BOLIO, H. Sustainable cement production — present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 642–650, 2011.

SEFFF, L.; CASTELA, A.; HAJJAJI, W.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Formulations of sulfobelite cement through design of experiments. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 3410–3416, 2011.

SHERMANL, N.; BERETKAL, J.; SANTORO, L.; VALENTI, G. L. Long-term behaviour of hydraulic binders based on calcium sulfoaluminate and calcium sulfosilicate. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 1, p. 113–126, 1995.

SHI, C.; JIMÉNEZ, A. F.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 750–763, jul. 2011.

SIQUEIRA, L. V. M. **Notas de aula - Laboratório de Materiais de Construção I – 1ª Parte - Cimento** Joinville, SC, Brasil. 2008. Disponível em: http://download14.docslide.com.br/uploads/check_up14/332015/55721401497959fc0b93894c.pdf. Acesso em: 20 de agosto de 2015.

SNIC. **Sindicato Nacional da Indústria do Cimento - Relatório Anual**. 2013. Disponível em: <http://www.snic.org.br/pdf/RelatorioAnual2013final.pdf>. Acesso em: 20 de agosto de 2015.

SNIC. **Sindicato Nacional da Indústria do Cimento. Perfil distribuição 2014**. 2014. Disponível em: <http://www.snic.org.br/numeros/numeros.asp?path=Perfilconsumo2015.gif>. Acesso em: 09 de dezembro de 2015.

SNIC. **SNIC - Sindicato Nacional da Indústria do Cimento. Resultados Preliminares: Outubro de 2015**. 2015. Disponível em: <http://www.snic.org.br/pdfresultado/Resultados Preliminares Outubro 2015.pdf>. Acesso em: 09 de dezembro de 2015.

SONG, F. E. I.; YU, Z.; YANG, F.; LIU, Y.; LU, Y. Strätlingite and calcium hemicarboaluminate hydrate in belite-calcium sulphoaluminate cement. **Ceramics – Silikáty**, v. 58, n. 4, p. 269–274, 2014.

SPEAKMAN, S. A. **Fundamentals of Rietveld Refinement II - Refinement of a Single Phase The Rietveld Method (An Introduction to Rietveld Refinement Using PANalytical X'Pert HighScore Plus v3.0e)**. Massachusetts Institute of Technology, 2010a.

SPEAKMAN, S. A. **Precision and Accuracy - Agreement Indices in HSP (An Introduction to Rietveld Refinement using PANalytical X'Pert HighScore Plus v2.2d)** Massachusetts Institute of Technology. Massachusetts Institute of Technology, 2010b.

STAN, T.; SULOVSKEÝ, P. Active low-energy belite cement. **Cement and Concrete Research**, v. 68, p. 203–210, 2015.

SUDOH, G.; OHTA, T.; HARADA, H. **High strength cement in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-SO₃ system**. In: 7th Int Congr Chem Cem, 3, 152-157, 1980.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. London: Academic Press, 1990.

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.

TOUZO, B.; SCRIVENER, K. L.; GLASSER, F. P. Phase compositions and equilibria in the CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SO₃ system, for assemblages containing ye'elimite and ferrite Ca₂(Al,Fe)O₅. **Cement and Concrete Research**, v. 54, p. 77–86, 2013.

UKRAINCZYK, N.; FRANKOVIC MIHELJ, N.; ŠIPUŠIĆ, J. Calcium Sulfoaluminate Eco-Cement from Industrial Waste. **Chem. Biochem. Eng. Q**, v. 27, n. 1, p. 83–93, 2013.

USGS. **Geological Survey Minerals Yearbook. Metals and Minerals. Cement Statistics and Information**. 2013. Disponível em: <http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/mcs-2013-cemen.pdf>. Acesso em: 08 de julho de 2013.

USGS. **Minerals Information: Cement**. 2015. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/mcs-2016-cemen.pdf>. Acesso em: 10 de maio de 2016.

WALENTA, G. **Innovating to reduce the carbon footprint of cement production**. 2012. Disponível em: <http://www.aether-cement.eu/uploads/media/Brochure.pdf>. Acesso em: 24 de abril de 2013.

WANG, H.; FARZAM, H.; CABALLERO, E. **Clinker Mineralogy and Reactivity with the Use of High-Sulfur Petcoke Fuel**. 13th International Congress on the Chemistry of Cement. Madrid- Espanha: 2011

WARPECHOWSKI DA SILVA, N. I.; CALARGE, L. M.; CHIES, F.; MALLMANN, J. E.; ZWONOK, O. Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. **Cerâmica**, v. 45, n. 296, p. 184–187, 1999.

WBCSD. **World Business Council for Sustainable Development – WBCSD, International Energy Agency – IEA, Cement Technology Roadmap 2009 — Carbon Emissions Reductions up to 2050, 2009**. 2009. Disponível em: [http://refhub.elsevier.com/S0008-8846\(15\)00145-3/rf0200](http://refhub.elsevier.com/S0008-8846(15)00145-3/rf0200). Acesso em: 13 de outubro de 2015.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. 1. ed. Norcross, USA: [s.n.].

WINNEFELD, F.; BARLAG, S. Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 101, p. 949–957, 3 dez. 2009.

WINNEFELD, F.; LOTHENBACH, B. Hydration of calcium sulfoaluminate cements — Experimental findings and thermodynamic modelling. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 1239–1247, ago. 2010.

WOLTER, A. **Influence of the kiln system on the clinker properties**. 12. ed. [s.l.] Zement-Kalk-Gips, Wiesbaden, 1985. v. 38.

WU, K.; SHI, H.; GUO, X. Utilization of municipal solid waste incineration fly ash for sulfoaluminate cement clinker production. **Waste management**, v. 31, p. 2001–2008, 2011.

WYCKOFF, R. W. G. **Griceite: crystal Structures. Database_code_amcsd 0011345. Rocksalt structure**. 2. ed. New York: Interscience, 1963. v. 1.

XU, L.; WANG, P.; ZHANG, G. Calorimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of Portland cement-calcium aluminate cement mixtures. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 110, n. 2, p. 725–731, 2012.

YANG, L.; YAN, Y.; HU, Z.; XIE, X. Utilization of phosphate fertilizer industry waste for belite – ferroaluminate cement production. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 8–13, 2013.

YANG, R.; LAWRENCE, C. D.; SHARP, J. H. Calcium sulfoaluminate cements — low-energy cements, special cements or what? **Advances in Cement Research**, v. 11, p. 3–13, jan. 1999.

YANMOU, W.; JUN'AN, D.; MUZEN, S. **An investigation into cement CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-SO₃ system**. In: 8th ICCG- International Congress on the Chemistry of Cement. Rio de Janeiro, Brazil: 1986

ZAMPIERI, V. A. **Mineralogia e mecanismo de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas**. São Paulo: Dissertação (mestrado) - Programa de Pós Graduação em Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1989.

ZHANG, L.; GLASSER, F. P. Hydration of calcium sulfoaluminate cement at less than 24 h. **Advances in Cement Research**, v. 14, n. 4, p. 141–155, 2002.

ŽIVICA, V. Properties of blended sulfoaluminate belite cement. **Construction and Building Materials**, v. 14, p. 433–437, dez. 2000.

