



Rodrigo Rodrigues da Cunha

**Emprego de Resíduo de Silício Metálico na
Produção de Cimento Portland Composto**

Dissertação de Mestrado

Instituto de Tecnologia
Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil

Dissertação Orientada pelo Professor Dr. Alcebíades Negrão Macêdo
e Coorientada pela Prof^ª. Dr^ª. Andrielli Moraes de Oliveira

Belém – Pará – Brasil

2017

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



Rodrigo Rodrigues da Cunha

**Emprego de Resíduo de Silício Metálico na Produção de Cimento
Portland Composto**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Pará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil na Área de Materiais e Construção Civil.

Orientador: Prof. Dr. Alcebíades Negrão Macêdo
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Andrielli Morais de Oliveira

Belém
Dezembro de 2017

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Rodrigo Rodrigues da Cunha.

TÍTULO: Emprego de Resíduo de Silício Metálico na Produção de Cimento Portland Composto.

GRAU: Mestre

ANO: 2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará

R696e Rodrigues da Cunha, Rodrigo
Emprego de Resíduo de Silício Metálico na Produção de Cimento Portland Composto / Rodrigo Rodrigues da Cunha. - 2017.
117 f. : il.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (PPGEC), Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém, 2017.

Orientação: Prof. Dr. Alcebíades Negrão Macêdo.

Coorientação: Profa. Dra. Andrielli Moraes de Oliveira.

1. Resíduo. 2. Silício Metálico. 3. Cimento Portland. I. Negrão Macêdo, Alcebíades, orient. II. Título

CDD 620



**EMPREGO DE RESÍDUO DE SILÍCIO METÁLICO NA PRODUÇÃO
DE CIMENTO PORTLAND COMPOSTO**

AUTOR: RODRIGO RODRIGUES DA CUNHA

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

APROVADO EM: 19/12/2017

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Alcebiades Negrão Macêdo
Orientador (UFPA)

Prof. Dr. Andrielli Moraes de Oliveira
Membro Externo (UFU)

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

Visto:

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

“O conhecimento serve para encantar as pessoas.

Não para humilhá-las.”

(Mário Sérgio Cortella)

AGRADECIMENTOS

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

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

À professora, coorientadora e amiga Andrielli Morais de Oliveira que, além de me orientar nesta pesquisa, plantou a semente do interesse em finalizar o mestrado. Este apoio foi fundamental.

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

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

Aos tios Marcus Soares e Lilian Fialka por terem acreditado em meu potencial estudantil e investido em parte da minha educação básica.

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

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

Ao professor e orientador Alcebíades Negrão Macêdo por ter me aceitado como aluno e por compartilhar a sua valiosa contribuição na minha formação acadêmica no mestrado.

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

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

Ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, em especial ao Prof. Dr. Jo Dweck pela contribuição nos ensaios de Análise Térmica.

À Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, em especial à Professora Iana Ingrid Rocha Damasceno pela contribuição nos ensaios de Difração de Raios-X.

À Faculdade de Engenharia Civil da Universidade Federal de Uberlândia, em especial ao docente André Luiz de Oliveira, técnica Aline Martins Pinheiro e a discente Júlia Gontijo pela contribuição nos ensaios de lixiviação e solubilização.

Ao Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Pará Campus Belém, pela contribuição nos ensaios de microscopia eletrônica de varredura, análises de fluorescência e difração de raios X.

Resumo

CUNHA, R.R. da. **Emprego do resíduo silício metálico na produção de cimento Portland Composto**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Pará. Belém, 2017.

A reutilização de resíduos industriais e matérias primas alternativas na construção civil é fundamental para um desenvolvimento sustentável com redução do consumo de recursos naturais e emissões de CO₂. Nesta linha, o presente estudo contempla a utilização de um rejeito em pó, oriundo da produção do silício metálico, o qual é designado como resíduo do pré-separador. Desta forma, é objetivo desta pesquisa, produzir e avaliar propriedades de cimentos *Portland* tipo composto CP II-E com adição, durante a sua fabricação, de resíduo industrial de silício metálico após calcinação. Para tanto, o resíduo foi empregado em substituição parcial à escória de alto forno, em teores em massa de 30%, 50% e 70%, além da situação de referência, o qual nenhum resíduo de silício foi adicionado ao cimento (0%). Propriedades dos cimentos, produzidos com resíduos, foram avaliadas quanto a sua composição química, mineralógica, parâmetros físicos (finura, tempos de pega, perda ao fogo e resíduo insolúvel), resistência à compressão, absorção de água, absorção por capilaridade, técnicas microscópicas e técnicas analíticas (DR-X, composição química e análises térmicas de TG/DTG). Como resultados, não houve diferenças significativas nos parâmetros físicos dos cimentos produzidos. Argamassas de cimento produzidas com maiores teores de resíduo (70% e 50%) apresentaram os maiores valores de resistência à compressão e menores valores de absorção de água capilar, índice de vazios e absorção de água por capilaridade que as argamassas produzidas com cimento padrão (sem resíduo silicoso). O mesmo não foi observado para argamassas de cimento com 30% de resíduo de silício. Técnicas analíticas de imagens de microscopia eletrônica de varredura indicaram uma porosidade mais fechada para argamassas de cimento nos teores de 70% e 50% de cimento com resíduo. Assim, como conclusão, o aproveitamento do resíduo estudado como material de substituição parcial da escória granulada em cimento composto tipo “E” é viável tecnicamente e ambientalmente.

Palavras-chave: Resíduo; Silício Metálico; Cimento Portland.

Abstract

CUNHA, R.R. da. **Employment of the Metallic Silicon Residue in the Production of Composite Portland Cement.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Pará. Belém, 2017.

The reuse of industrial waste and alternative raw materials in construction is fundamental to sustainable development with reduced consumption of natural resources and CO₂ emissions. In this line, the present study contemplates the use of a powdered waste, originating from the production of metallic silicon, which is designated as pre-separator residue. In this way, the objective of this research is to produce and evaluate properties of Portland cement composite CP II-E with the addition, during its manufacture, of metallic silicon industrial residue after calcination. For this purpose, the residue was used in partial replacement to blast furnace slag, in mass contents of 30%, 50% and 70%, in addition to the reference situation, in which no silicon residue was added to the cement (0%). . Cement properties, produced with residues, were evaluated for their chemical composition, mineralogical, physical parameters (fineness, picking times, fire loss and insoluble residue), compressive strength, water absorption, absorption by capillarity, microscopic techniques and analytical techniques (DR-X, chemical composition and thermal analyzes of TG / DTG). As results, there were no significant differences in the physical parameters of the cements produced. Cement mortars produced with higher residue contents (70% and 50%) had the highest values of compressive strength and lower values of capillary water absorption, voids index and water absorption by capillarity than mortars produced with standard cement (without siliceous residue). The same was not observed for cement mortars with 30% silicon residue. Analytical techniques of scanning electron microscopy images indicated a more closed porosity for cement mortars in the contents of 70% and 50% of cement with residue. Thus, as a conclusion, the utilization of the residue studied as partial replacement material of granulated slag in composite cement type "E" is technically and environmentally feasible.

Key words: Residue; Metallic Silicon; Portland Cement.

Lista de Figuras

Capítulo 2

Figura 2.1 - Representação da Fabricação de Cimento Portland.....	25
Figura 2.2 – Identificação das Zonas de um Forno Rotativo de Via Úmida.....	32
Figura 2.3 - Identificação das Zonas de um Forno Rotativo de Via Seca com Pré-aquecedor.....	33
Figura 2.4 - Evolução média de resistência à compressão dos cimentos.....	36
Figura 2.5 - Fluxograma do Processo de Produção do Silício Metálico.....	38
Figura 2.6 - Fluxograma do Despoeiramento Simplificado.....	39
Figura 2.7- Distribuição Geográfica das Empresas da Dow Corning.....	40
Figura 2.8 – (a) Resíduo “ <i>in natura</i> ” e (b) Resíduo calcinado.....	41

Capítulo 3

Figura 3.1 – Mapa com a localização da produção do resíduo silício metálico.....	44
Figura 3.2 – (a) Forno rotativo utilizado na fabricação dos cimentos, (b) Esferas de aço utilizados na fabricação dos cimentos.....	45
Figura 3.4 – (a) RFSM, (b) RFSMC.....	46
Figura 3.5 – (a) Equipamento utilizado para análise térmica, (b) detalhe do cadinho (c) detalhe balança do equipamento.....	49
Figura 3.6 - (a) Difratoograma do RFSM, (b) Difratoograma do RFSMC.....	52
Figura 3.7 - (a) Ensaio de ATD-ATG do RFSM, (b) Ensaio de ATD-ATG do RFSMC.....	54
Figura 3.8 - (a) Índice de Atividade Pozolânica com Cal do RFSM, (b) Índice de Atividade Pozolânica com Cal do RFSMC.....	55
Figura 3.9 - (a) Índice de Atividade Pozolânica com Cimento do RFSM, (b) Índice de Atividade Pozolânica com Cimento do RFSMC.....	56
Figura 3.10 - (a) Reação Álcalis Agregado do RFSM, (b) Reação Álcalis Agregado do RFSMC.....	57

Capítulo 4

Figura 4.1 - (a) Forno rotativo utilizado na fabricação das amostras, (b) Esferas de Aço Utilizados na Fabricação dos Cimentos.....	62
Figura 4.2 – (a) Equipamento utilizado para análise térmica, (b) detalhe do cadinho (c) detalhe balança do equipamento.....	70

Figura 4.3 - Equipamento de utilizado para caracterização microestrutural: microscópio de bancada eletrônico de varredura.....	71
Figura 4.4– Resistência à Compressão das Amostras de Cimento.....	76
Figura 4.5 – Resultados das Análises de Absorção de Água por Imersão das Amostras.....	77
Figura 4.6 – Resultados das Análises de Índice de Vazios das Amostras.....	78
Figura 4.7 – Absorção de Água (ao longo do tempo)	81
Figura 4.8 – Ensaio de RAA das Amostras Analisadas.....	82
Figura 4.9 – ATD/ATG da amostra CRef.	84
Figura 4.10 – ATD/ATG da amostra C30RSM.....	84
Figura 4.11 – ATD/ATG da amostra C50RSM.....	85
Figura 4.12 – ATD/ATG da amostra C70RSM.....	85
Figura 4.13 - (a) Difrátograma referentes a amostra CRef., (b) Difrátograma referentes a amostra C30RSM, (c) Difrátograma referentes a amostra C50RSM, (d) Difrátograma referentes a amostra C70RSM.....	87
Figura 4.14 – (a) Micrografia da superfície de fratura CRef., (b) Micrografia da superfície de fratura C30RSM, (c) Micrografia da superfície de fratura C50RSM, (d) Micrografia da superfície de fratura C70RSM.....	89
Figura 4.15 – (a) Micrografia qualitativa de elemento da superfície de fratura CRef., (b) Micrografia qualitativa de elemento da superfície de fratura C30RSM, (c) Micrografia qualitativa de elemento da superfície de fratura C50RSM, (d) Micrografia qualitativa de elemento da superfície de fratura C70RSM.....	90

Lista de Tabelas

Capítulo 2

Tabela 2.1 – Componentes do Cimento Portland.....	29
Tabela 2.2 - Temperatura de Reação dos Compostos do Clínquer.....	30
Tabela 2.3 - Calor de Reação dos Componentes de Formação do Clínquer.....	31
Tabela 2.4 - Composição dos Cimentos Portland Compostos.....	35
Tabela 2.5 – Capacidade de Produção e o Resíduo Gerado do Pré-separador.....	40
Tabela 2.6 – Histórico de Produção Silício Metálico no Estado do Pará.....	42
Tabela 2.7 – Histórico de Produção do Resíduo Silício Metálico Gerado no Pré-separador no Estado do Pará.....	42
Tabela 2.8 - Características do Resíduo do Pré-separador.....	43

Capítulo 3

Tabela 3.1 - Caracterização química do resíduo RFSM e RFSMC - fluorescência de Raios X.....	50
Tabela 3.2 – (a) Caracterização Física do RFSM, (b) Caracterização Física do RFSMC.....	51
Tabela 3.3 - Análise do Extrato RFSM e RFSMC Lixiviado.....	58
Tabela 3.4 - Análise do Extrato RFSM e RFSMC Solubilizado.....	59

Capítulo 4

Tabela 4.1 -Teores dos Componentes Utilizados.....	62
Tabela 4.2 - Fluorescência de Raios X do Clínquer.....	72
Tabela 4.3 – Resultados Químicos e físicos da Gipsita empregada.....	72
Tabela 4.4 – Resultados químicos e físicos da escória granulada de alto forno utilizada.....	73
Tabela 4.5 – Resultados químicos e físicos das amostras de cimento.....	75
Tabela 4.6 - Determinação da Pasta de Consistência Normal.....	79
Tabela 4.7 – Resultados das Análises de Início e Fim de Pega das Amostras.....	80

Lista de Abreviaturas

Símbolo	Significado
a/c	Relação água/cimento
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
Cal	Calcita
CaO	Óxido de cálcio
CCE	Concreto com Escória
CP IV	Cimento Portland Pozolânico
CP's	Corpos-de-prova
CPI	Cimento Portland Comum
CP II – E	Cimento Portland Composto – Escória
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado
CVB	Cimento Verde do Brasil
CRef	Cimento de Controle sem Substituição de Escória Granulada de Alto Forno por RFSMC.
C30RSM	Cimento com Substituição de 30% de Escória Granulada de Alto Forno por RFSMC.
C50RSM	Cimento com Substituição de 50% de Escória Granulada de Alto Forno por RFSMC.
C70RSM	Cimento com Substituição de 70% de Escória Granulada de Alto Forno por RFSMC.
DRX	Difração de Raios X
EDS	Energy Dispersive X-ray Detector
F _c	Resistência à Compressão Axial (MPa)
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro (III)
FeO	Óxido de ferro (II)
FRX	Fluorescência de raio X
Hem	Hematita
IAP	Índice de Atividade Pozolânica
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MgO	Óxido de magnésio
MPa	Mega Pascal

Qtz	Quartzo
RAA	Reação Álcalis Agregado
RPM	Rotação por Minuto
RFSM	Resíduo Ferro Silício Metálico.
RFSMC	Resíduo Ferro Silício Metálico Calcinado
S	Enxofre
SiO ₂	Óxido de silício
SiO ₄	Tetraóxido de silício
TiO ₂	Óxido de titânico

Lista de Siglas

Símbolo	Significado
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
CBIC	Câmara Brasileira da Indústria da Construção
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CVB	Cimento Verde do Brasil
MMA	Ministério de Meio Ambiente
MME	Ministério de Minas e Energia
SNIC	Sindicato Nacional da Indústria do Cimento
UFPA	Universidade Federal do Pará
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UNIFESSPA	Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará
IFPA	Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Pará

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1 Importância e Justificativa do Tema.....	20
1.2 Objetivos.....	21
1.3 Estrutura do Trabalho.....	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1. Cimento.....	23
2.1.1. Cimento Portland e seu Histórico.....	23
2.1.2. Fabricação do Cimento Portland.....	24
2.1.2.1. Adições Minerais	27
2.1.3. Composição Química do Cimento Portland.....	28
2.1.3.1. Reação de Formação de Clínquer.....	29
2.1.3.2. Módulos de Controle de Mistura.....	33
2.1.4. Hidratação do Cimento.....	34
2.1.5. Tipos de Cimentos Portland.....	34
2.1.6. Cimento Portland Composto com Escória (CP II – E)	35
2.1.7. Tempo de Pega.....	36
2.2. Silício Metálico.....	37
2.2.1. Localização e Distribuição da Indústria de Silício Metálico no Brasil.....	39
2.2.2. Produção do Silício Metálico no Estado do Pará.....	41
2.2.3. Características Físicas do Resíduo do Pré-separador.....	43
2.3 Conclusão.....	43
3. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DO PRÉ SEPARADOR ANTES DE SUA APLICAÇÃO NA FABRICAÇÃO DOS CIMENTOS PORTLAND COMPOSTO.....	44
3.1 LOCALIZAÇÃO DO RESÍDUO SILÍCIO METÁLICO.....	44
3.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL: MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
3.3.1 Análise Química e Física.....	49
3.3.2 Análise Mineralógica.....	51
3.3.3 Análise Térmica.....	52
3.3.4 Avaliação da Atividade Pozolânica.....	54
3.3.5 Avaliação da Reação Alcalis Agregado.....	56

3.3.6 Análise da Caracterização Ambiental do Resíduo Ferro Silício Metálico.....	58
3.4 CONCLUSÕES.....	60
4. CIMENTOS PORTLAND COMPOSTO PRODUZIDOS COM RFSM EM SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DA ESCÓRIA GRANULADA DE ALTO FORNO.....	61
4.1 INTRODUÇÃO.....	61
4.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL: MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
4.2.1 Caracterização Física e Química do Clínquer, Gipsita e Escória Granulada de Alto Forno.....	71
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
4.3.1 Caracterização Físico e Química.....	74
4.3.2 Ensaio de Resistência à Compressão, Absorção por imersão em água e Índice de Vazios.....	75
4.3.3 Pasta de Consistência Normal.....	79
4.3.4 Início e Fim de Pega.....	79
4.3.5 Avaliação de Absorção de Água por Capilaridade	80
4.3.6 Avaliação da Reação Alcalis Agregado.....	82
4.3.7 Análise Térmica.....	83
4.3.8 Análise Mineralógica.....	86
4.3.9 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV).....	88
4.4 CONCLUSÕES.....	91
5. CONCLUSÕES GERAIS.....	92
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
APÊNDICE.....	103

1. INTRODUÇÃO

Um dos vários problemas enfrentados pela humanidade à entrada do século XXI é o da utilização dos resíduos e seu gerenciamento (DEBAPRIYA *et al.*, 2009). Dentre os tipos de resíduos, os que são ocasionados pelas atividades industriais crescem em importância no cenário ambiental, uma vez que são produzidos por vários tipos de indústrias, tais como a metalúrgica, a química, a petroquímica, a papelreira, a alimentícia *etc.* Tais resíduos são bastante variados, podendo ser representados por cinza, lodo, óleos, resíduos alcalinos ou ácidos, plástico, papel, madeira, fibras, borracha, metais, escórias, vidro, cerâmica e outros (NAUMOFF; PERES, 2012).

Adicionalmente, os resíduos industriais representam uma produção de milhões de toneladas por dia em todo o mundo (REN, 2017). Assim, a disposição adequada desses resíduos passou a ser primordial para a sustentabilidade e para preservação ambiental. Desta forma, é urgente a necessidade de se desenvolverem mecanismos que promovam a conscientização e a busca de soluções para implantar tecnologias capazes de, a um só tempo, minimizar os impactos decorrentes da disposição de resíduos industriais no ambiente e reduzir os custos financeiros envolvidos nessa atividade.

Nesta visão, a reciclagem de resíduos também é fundamental para uma sociedade apoiada no desenvolvimento sustentável, o qual é capaz de satisfazer as necessidades do conjunto da população do presente, sem comprometer a capacidade de sobrevivência de gerações futuras (ENBRI, 2014). Portanto, o desenvolvimento de estudos voltados à reciclagem e/ou reutilização de resíduos representam uma alternativa capaz de contribuir para a utilização de matérias-primas alternativas e diminuir os custos finais dos setores industriais geradores e potenciais consumidores desses mesmos resíduos, além de preservar o ambiente.

Na busca de soluções que minimizem as agressões ao ambiente, temos o setor da construção civil, um ramo da atividade tecnológica que, pelo volume de recursos naturais consumidos, pode ser largamente indicado para absorver resíduos sólidos. Segundo John (2017), a construção civil é o setor responsável pelo consumo de maior volume de recursos naturais em estimativas que variam

entre 15 e 50% dos recursos extraídos, além de seus produtos serem grandes consumidores de energia. Por essas razões, é de fundamental importância o desenvolvimento de materiais alternativos que atendam a essa atividade.

Dentro da construção civil, a reutilização dos resíduos sólidos pode ajudar a reduzir os custos e prejuízos ambientais relativos ao tratamento e/ou disposição final desses resíduos e também na redução dos impactos ambientais decorrentes da extração de matéria-prima diretamente do ambiente. Assim, a indústria da construção civil pode ter um papel relevante como receptora de resíduos sólidos no tocante à sua disposição final. A incorporação de resíduos industriais em matrizes cimentícias como adição mineral a concretos/argamassas/pastas ou ainda como insumo na produção de cimento *Portland* para a construção civil, se realizada de modo criterioso, pode permitir dar um destino ambientalmente correto para resíduos que, de outra forma, seriam fontes de poluição. A exemplo disso, podemos mencionar os subprodutos industriais: sílica ativa, escória de alto forno, cinza volante, cinza do bagaço da cana de açúcar, cinza de casca de arroz e fíleres.

Vários estudos avaliaram o uso de resíduos industriais como adição mineral pozolânica¹ ou não a matrizes cimentícias. Esses estudos abordaram a influência dos subprodutos industriais em propriedades no estado fresco e no estado endurecido de concretos e de argamassas, assim como seu desempenho e sua durabilidade. Deste modo, é conhecimento no meio técnico científico nacional e internacional, os benefícios da adição de materiais suplementares subprodutos industriais em materiais cimentícios (CASTRO, 2003; FERREIRA, 2003; OLIVEIRA, 2007; CORDEIRO *et al.*, 2009; COSTA *et al.*, 2010; TEODORO, CASCUDO, 2014;

¹ Uma adição mineral pozolânica é definida como um material silicoso ou sílico-aluminoso que em si mesmo possui pouca ou nenhuma propriedade cimentante, mas, numa forma finamente dividida e na presença de umidade, reage quimicamente com hidróxido de cálcio a temperaturas ambientes para formar compostos com propriedades cimentantes (METHA; MONTEIRO, 1994).

A norma NBR 5736-Cimento Portland Pozolânico (ABNT, 1991) classifica os materiais pozolânicos em dois grandes grupos: a) naturais (materiais de origem vulcânica, geralmente ácidos, ou de origem sedimentar) e b) artificiais (materiais provenientes de tratamento térmico ou subprodutos industriais com atividade pozolânica).

GOMIDES *et al.*, 2017; VIVEIROS, 2017; CHRISTOPHER *et al.*, 2017; THOMAS, 2017).

Notavelmente, pesquisas ainda vêm sendo desenvolvidas nos dias atuais no que tange ao uso de resíduos industriais na produção de concretos e argamassas para consolidação do conhecimento. No entanto, poucas discussões abordam o uso de resíduos industriais direto na produção de cimento *Portland*. Entre elas discussões, destaca-se a aplicação das escórias de alto forno e de materiais pozolânicos (ZAMPIERI, 1993; PICANÇO, 2011). Há de se ressaltar que as principais vantagens dos cimentos aditivados, isto é, com resíduos industriais direto na sua produção, dizem respeito a maior durabilidade frente a meios agressivos, a menor susceptibilidade a reações expansivas tipo álcali agregado, a menor despreendimento de calor durante a hidratação, além da maior impermeabilidade e da resistência mecânica superior a longas idades (PICANÇO, 2011).

Assim, este trabalho pretende avançar com as fronteiras do conhecimento sobre o uso e a inclusão de um tipo de resíduo industrial direto na produção do cimento *Portland* ainda na sua fabricação. Este resíduo constitui material de descarte na produção do silício metálico e é designado como resíduo do pré-separador, obtido de uma etapa posterior ao silício e anterior a sílica ativa.

Em especial, no presente trabalho, o resíduo industrial utilizado vem sendo estudado desde o ano de 2009 por Oliveira (2009, 2010, 2011, 2012, 2016 e 2017) na linha de materiais e componentes da construção civil/CNPQ (COSTA *et al.*, 2010). A presente dissertação insere-se em um projeto de pesquisa intitulado “Estudo de Resíduos da Produção do Silício Metálico - Etapa 3” e em um grupo de pesquisas do CNPQ sob coordenação de Oliveira (2009-2017). Esse projeto e grupo de pesquisa tem a participação de outros discentes, estudando outros aspectos e usos do resíduo industrial.

1.1. Importância e Justificativa do tema

Dentro de um conceito de sustentabilidade, é justificável e relevante estudos que remetam ao uso de resíduos industriais potencialmente poluentes no meio ambiente na construção civil. Ao mesmo tempo, é importante promover o

desenvolvimento e o aprimoramento de materiais já empregados na engenharia civil, em especial o cimento *Portland*. Paralelamente, espera-se também contribuir com a redução da emissão de CO₂ na atmosfera na produção de clínquer, minimizar o consumo de recursos naturais na cadeia produtiva da construção civil e aumentar a viabilidade e a lucratividade da indústria cimenteira, assim como, produzir uma composição alternativa ao cimento Portland composto.

1.2. Objetivos

É objetivo principal produzir e avaliar propriedades de cimentos *Portland* composto tipo CP II-E com classe de resistência de 32 MPa (normatizado pela NBR 11578 (ABNT 11578, 1997), com adição, durante a sua fabricação, de resíduo industrial de silício metálico, designado como resíduo do pré-separador, na sua forma calcinada.

Para tanto, o resíduo de silício foi empregado em substituição parcial à escória de alto forno, percentualmente em teores em massa de 30%, 50% e 70%, além da situação de referência, o qual nenhum resíduo de silício foi adicionado ao cimento (0%).

As propriedades avaliadas dos cimentos produzidos com resíduos foram: composição química e mineralógica e características físicas, como finura, tempos de pega, perda ao fogo e resíduo insolúvel.

Também foi objetivo analisar o comportamento mecânico (resistência à compressão) em várias idades de argamassas produzidas com cimentos de resíduo silicioso e escória de alto forno, assim como a durabilidade, por meio de testes de absorção de água e capilaridade.

Técnicas microscópicas e técnicas analíticas (DR-X, composição química e análises térmicas de TG/DTG) também foram utilizadas para caracterizar argamassas com uso dos cimentos fabricados.

São objetivos específicos do presente trabalho:

- ✓ caracterizar sob o ponto de vista físico, químico e mineralógico o resíduo do pré-separador empregado sob a forma não processada;

- ✓ avaliar se o resíduo estudado pode ser lixiviado e solubilizado quando em contato com o meio ambiente e se tem substâncias contaminantes;
- ✓ avaliar a pozolanicidade com cal e com o cimento *Portland* do resíduo do pré separador calcinado e não calcinado;
- ✓ caracterizar a decomposição do resíduo sob efeito de temperatura por meio de análises térmicas de TG/DTG.

1.3. Estrutura do trabalho

O presente trabalho está estruturado da seguinte forma:

O capítulo 2 de revisão da literatura apresenta informações de fabricação, composição e tipos de cimento *Portland*, normatizados no Brasil. Apresenta também a produção de silício metálico e seu resíduo.

O capítulo 3 exibe a caracterização do resíduo do pré separador antes de sua aplicação na fabricação dos cimentos. Suas características físicas, químicas, mineralógicas, de lixiviação, solubilização e sob alta temperatura (TG/DTG) a sob a forma não processada e processada serão apresentadas.

O capítulo 4 apresenta a caracterização dos insumos básicos do cimento (clinker, escória de alto forno e gipsita). Apresenta também a produção dos cimentos e as propriedades químicas, mineralógicas e físicas obtidas. Esse capítulo exibe também o comportamento mecânico à compressão, a durabilidade e microanálises de argamassas confeccionadas com os cimentos. ,

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões da pesquisa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Cimento

2.1.1. Cimento Portland e seu Histórico

De acordo com o Sindicato nacional da indústria do Cimento, SNIC (2016), a palavra “cimento” é originada do latim *caementu*, que na antiga Roma designava uma espécie de pedra natural de rochedos não esquadrejada (quebrada). O produto é o componente básico do concreto, que é hoje o segundo material mais utilizado pelo homem, ficando somente atrás do elemento água. A história da sua evolução começa antes do século XVIII, mas se concretiza em meados de 1780, quando cientistas e pesquisadores europeus empenharam-se em descobrir a fórmula perfeita para se obter o ainda pouco desenvolvido cimento hidráulico. A necessidade de se encontrar ligantes que pudessem servir de matéria-prima para argamassas de revestimento externo fez com que, no período entre 1780 e 1829, o cimento obtivesse algumas fórmulas e denominações diferentes como, “cimento romano” e “cimento britânico”.

No decorrer do tempo houve mudanças sobre o cimento e em sua composição, como afirma Battagin (2015), inglês John Smeaton conseguiu desenvolver um produto de alta resistência, já em 1818, o francês Vicat obteve grandes resultados, o qual misturou componentes argilosos e calcários. O mesmo foi considerado o inventor do cimento artificial. Não mais importante, mas essencial para a história do cimento, em 1824, o construtor inglês Joseph Aspdin juntou pedras, calcária e argila e as queimou, transformando-as em pó fino, após secar, o construtor percebeu que essa mistura ficava tão dura quando as pedras utilizadas nas construções.

Foi em meados de 1830 que o inglês Joseph Aspdin patenteou o processo de fabricação de um ligante que resultava da mistura, calcinada em proporções certas e definidas, de calcário e argila, conhecido mundialmente até hoje. O resultado foi um pó que, por apresentar cor e características semelhantes a uma

pedra abundante na Ilha de Portland, foi denominado “cimento Portland”. A partir daí, seu uso e sua comercialização cresceram de forma gradativa em todo o mundo (SNIC, 2016).

Para Neville (2016), o protótipo do cimento moderno surgiu em 1845 por Isaac Johnson, quando o qual uniu a argila e o giz e calcinou os dois, originando a clinquerização, visto que isso, haviam reações necessárias à formação de composto de alta resistência. Já a nomenclatura do “cimento Portland”, foi semelhante em relação à cor e à qualidade do cimento endurecido com a pedra de Portland e até hoje é utilizado no mundo todo, para descrever o cimento obtido pela queima, à temperatura de clinquerização, de uma mistura de materiais calcários e argilosos ou outros materiais que obtêm em suas composições à sílica, alumina e óxidos de ferro, bem como o sulfato de cálcio adicionado depois da queima.

De acordo com Battagin (2015), no Brasil, em 1924 houve na cidade de Perus/SP, a instalação da Companhia Brasileira de Cimento Portland, o qual colocou no mercado, no ano de 1926, as primeiras produções de cimento brasileiro, que foram implantadas nas novas fábricas, o que culminou para o fim da importação de cimento no país nas décadas seguintes.

2.1.2. Fabricação do Cimento Portland

O processo de fabricação do cimento constitui-se basicamente de uma combinação de exploração e beneficiamento de substâncias minerais não metálicas, que através de processo químico transforma-se em clínquer. Após esta transformação é realizada a moagem e incorporação de outros materiais, de acordo com o tipo de cimento (IBC, 2012).

O processo de fabricação do cimento, os autores Mehta e Monteiro (2008) abordam que pode ser por via úmida, semiúmida, semi-seca ou seca. No entanto, o processo através de via seca é usualmente utilizado na indústria cimentícia moderna, pois sua eficiência energética é maior que o processo de via úmida, uma vez que para 1 kg de clínquer o processo por via seca requer 800 kcal de energia fóssil e o processo por via úmida cerca de 1.400 kcal.

A fabricação de cimento no Brasil, em 99 % das instalações fabris, é feita por meio de processos de via seca, o que garante baixo consumo energético, pois é através do processo de secagem que 90 % da energia total de fabricação do cimento é consumida (IBC, 2012).

Diante desse avanço acerca da fabricação do cimento, no Brasil há evolução acerca dos conhecimentos técnicos de cimento Portland e atualmente a fabricação do cimento Portland obedece a critérios estabelecidos pelas normas técnicas brasileiras. E sua conformidade de fabricação é avaliada pela Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP, 2002) e possui um sindicato, que trata dos números de fabricas de cimento, seu processo de produção, sobre o meio ambiente, sustentabilidade e outros aspectos envolvendo à cadeia produtiva do cimento, que é o SNIC – Sindicato Nacional da Indústria de Cimento. Na Figura 2.1, apresenta o fluxograma das etapas do processo de fabricação de cimento.

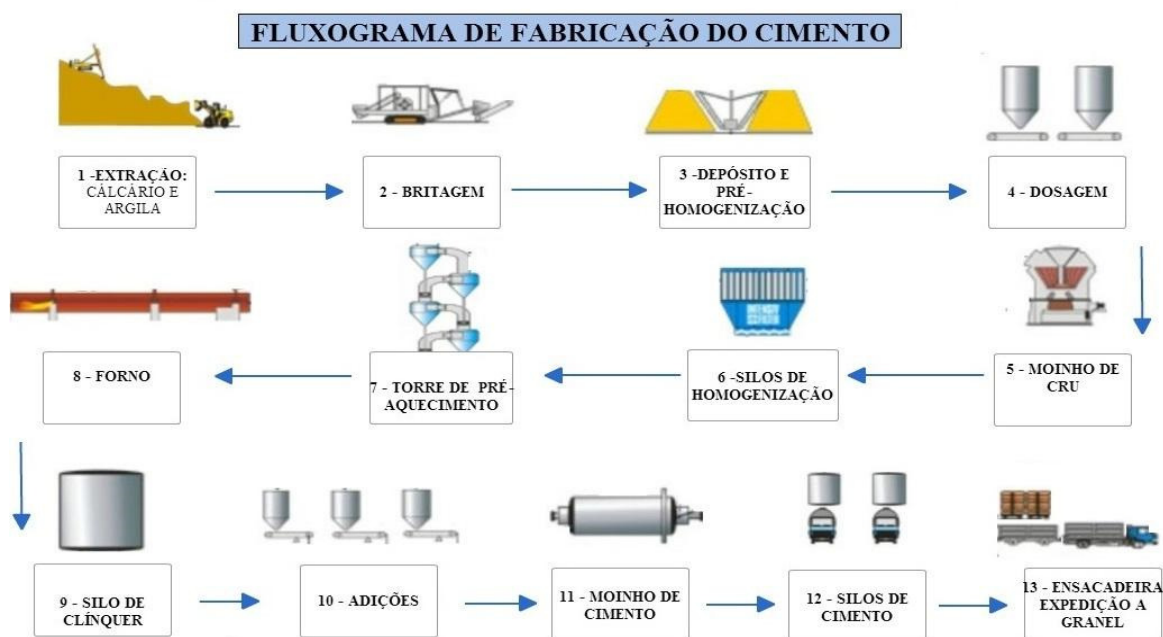


Figura 2.1 - Representação da Fabricação de Cimento Portland

Fonte: Costa (2015)

O processo de fabricação de cimento a seco de forma generalizada, apresenta etapas:

- ✓ extração da matéria-prima: Extração de calcário e argila, no Brasil grande parte das jazidas de calcário é a céu aberto, nesta etapa são utilizados explosivos para o desmonte da rocha. A extração de argila em sua maior parte é feita através da movimentação de terras ou dragagens, quando for o caso. (BAUER, 2008);
- ✓ britagem: A matéria-prima, quando rochosa, passa por moagem, até atingir a condição de grãos satisfatória para o processamento industrial. Uma quantidade considerável de impurezas, as quais são retiradas do calcário durante este processo. (BAUER, 2008);
- ✓ depósito e pré-homogeneização: Nesta etapa há um armazenamento das matérias primas, calcário e argila, separadamente. Depois, ambos são processados para garantir uma pré-homogeneização (BAUER, 2008);
- ✓ dosagem: Após análise química dos materiais obtidos, são feitas dosagens para obtenção das proporções desejadas de compostos no clínquer. As matérias primas são dosadas em proporção de 75 a 85 % de calcário e 20 a 25 % de argila (IBC, 2012);
- ✓ moinho de cru: A matéria-prima é processada através de moinho de bolas, rolo ou barras, onde é moída e homogeneizada, até resultar em um material fino (tamanho de 0,050 mm) e homogêneo denominado farinha (ABCP, 2009);
- ✓ silos de homogeneização: São silos verticais de grande porte, em que a mistura é armazenada e conduzida por vias pneumáticas e de gravidade. Este processo assegura uma homogeneização efetiva da mistura (BAUER);
- ✓ torre pré-aquecimento Forno (Costa, 2015);

- ✓ forno - clínquerização: Ocorre em forno rotativo com temperaturas de 1450 a 1550°C, em que as reações químicas, da mistura homogeneizada denominada farinha, conduzem a formação dos compostos do cimento. Após a retirada do forno, o composto é resfriado até atingir uma temperatura de 80°C, nesta etapa se concluem as reações químicas para formação do clínquer. Esta etapa é considerada a mais importante durante o processo de fabricação do cimento, pois ela garante as características de resistência nas primeiras idades, o calor de hidratação, o início de pega e a estabilidade química do cimento (Costa, 2015);
- ✓ silos de Clínquer: O clínquer é estocado em silo até o próximo processo (Costa, 2015).
- ✓ adições: Além do clínquer, componentes adicionais são armazenados em silos separadamente, dentre eles, gesso, escória, pozolana e calcário, para processamento posterior (NEVILLE, 2016);
- ✓ moinho de cimento: Nesta etapa é adicionado ao clínquer o componente que resulta no cimento Portland desejado (COSTA, 2015).
- ✓ silo de cimento: Nesta etapa o cimento resultante da etapa anterior é armazenado, que passa por ensaios de qualidade que garantam sua expedição na etapa posterior (MEHTA; MONTEIRO, 2014);
- ✓ ensacadeira a granel (Costa, 2015).

2.1.2.1. Adições Minerais

O tipo e o teor de adição mineral incorporadas aos cimentos ainda na sua produção na fase de moagem permite compor os tipos de cimento disponíveis no mercado. Essas adições são: escória de alto forno, materiais pozolânicos e materiais carbonáticos.

2.1.3. Composição Química do Cimento Portland

Segundo Paula (2006), a composição química do cimento e suas matérias-primas. Diante disso, enfatiza que o cimento Portland é constituído de silicatos e aluminatos de cálcio, geralmente sem cal livre. À vista disso, esse silicato e aluminato complexo, ao serem misturados com água, hidratam e produzem um endurecimento da massa. Portanto, pode oferecer uma elevada resistência mecânica. Observa-se que o cimento Portland resulta da moagem do clínquer.

Já em relação as matérias-primas, o autor aborda que elas devem obter cálcio, silício, alumínio, ferro em fôrmas e em proporções adequadas, para obter-se uma produção dos silicatos constituintes do cimento. Desse modo, o carbonato de cálcio é encontrado naturalmente como pedra calcária, mármore, giz e conchas do mar, tendo argila e dolomita como impurezas principais.

Segundo Mehta e Monteiro (2014), as reações químicas que ocorrem para a formação do cimento podem ser representadas por:



Em representação estequiométrica, obtém-se:



O silicato tricálcico (3CaO.SiO_2) e o silicato dicálcico (2CaO.SiO_2) são constituintes fundamentais na composição química do cimento, por serem eles os responsáveis pela resistência mecânica da pasta. O aluminato tricálcico ($3\text{CaO.Al}_2\text{O}$) é componente que se hidrata mais rápido, mas tem pouca contribuição para a

resistência mecânica da pasta, já o ferro aluminato tetra cálcico ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) praticamente não contribui para a resistência mecânica da pasta a longo prazo, tendo a função de equilibrar a composição química da pasta por apresentar boa estabilidade química. (MEHTA; MONTEIRO,2014).

Embora o cimento Portland consista essencialmente de vários compostos de cálcio, os resultados de análises químicas de rotina são expressos em termos de óxidos dos elementos presentes. Além disso, costuma-se designar os componentes do cimento usando-se abreviações conforme apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Componentes do cimento Portland, expressos como compostos individuais dos óxidos do clínquer e suas abreviações (REN, 2017).

Tabela 2.1– Componentes do Cimento Portland

Componentes do cimento Portland			
Óxido	abreviação	composto	abreviação
CaO	C	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S
SiO_2	S	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S
Al_2O_3	A	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Fe_2O_3	F	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF
MgO	M	$4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_3$	$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$
SO_3	S	$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$
H_2O	H	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	C_3H_2

Fonte: (MEHTA; MONTEIRO, 2014)

2.1.3.1 Reação de Formação do Clínquer

Segundo Metha e Monteiro (2014), o clínquer é o elemento mais importante do cimento Portland, é formado de quatro compostos básicos, a saber:

- Silicato dicálcico (2CaOSiO_2) abreviada por C_2S , denominado belita;
- Silicato tricálcico (3CaOSiO_2) abreviada por C_3S , denominado alita;
- Aluminato tricálcico ($3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$), abreviada por C_3A ;
- Ferro Aluminato tetracálcico ($4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$), abreviada por C_4AF .

Os óxidos que reagem para formação destes compostos são: CaO, SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , e são provenientes das matérias-primas, que compõe o cru (farinha), por exemplo:

- Calcário fornece o CaO, sob a forma de carbonato de cálcio (CaCO₃);
- Areia fornece SiO₂;
- Argila fornece Al₂O₃, Fe₂O₃ e também SiO₂.

Paula (2009) aborda sobre os componentes que são encontrados na composição do clínquer. O autor enfatiza o pensamento de Silva (1994) acerca da incorporação ao clínquer de alguns elementos presentes nas cinzas dos combustíveis utilizados, geralmente são encontrados: MgO, SO₃, H₂O, K₂O e Na₂.

A farinha, após passar pela reação de calcinação entre 800 a 900 °C continua sendo aquecido para atingir as temperaturas necessárias para ocorrerem às reações de formação dos componentes intermediários. Entre 1200 a 1300 °C ocorre à formação de uma fase líquida quaternária, de composição fechada, a qual tem a forma C – S – A – F, no diagrama de fase. A quantidade de líquido formado é função da quantidade de A e F presente no material e da temperatura do forno (Ghosh, 1983 apud Silva, 1994). A Tabela 2.2 retrata os níveis de temperaturas que ocorrem nas reações de formação do clínquer anteriormente citados, e a Tabela 2.3 apresenta os respectivos calores de reação segundo (NEVILLE; BROOKS, 2013).

Tabela 2.2 Temperatura de Reação dos Compostos do Clínquer.

Temperatura de reação dos compostos do clínquer	
Óxido	Abreviação
Acima de 800 °C	Início do processo de calcinação do CaCO ₃ .
Entre 800 °C e 1200 °C	Formação de C ₂ S.
Entre 1095 °C e 1205 °C	Formação de C ₃ A e C ₄ AF.
De 1260 °C até 1455 °C	Formação de C ₃ S a partir do C ₂ S com quase extinção da cal livre (CaO).
De 145 °C a 1300 °C	Cristalização da fase líquida do C ₃ A e C ₄ AF. Os silicatos C ₂ S e C ₃ S praticamente não sofrem modificações tanto na forma como na composição.

Fonte: (NEVILLE; BROOKS, 2013)

Tabela 2.3 - Calor de Reação dos Componentes de Formação do Clínquer.

REAÇÕES		Calor de reação (a 20 °C)	Reação
$\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$		1766 kJ/kg	endotérmica
$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$		1188 kJ/kg	endotérmica
$2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	(β .C ₂ S)	717 kJ/kg	exotérmica
$3\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	(C ₃ S)	528 kJ/kg	exotérmica
$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	(CA)	309 kJ/kg	exotérmica
$12\text{CaO} + 7\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 12\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	(C ₁₂ A ₇)	169 kJ/kg	exotérmica
$3\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	(C ₃ A)	15 kJ/kg	exotérmica
$4\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	(C ₄ AF)	84 kJ/kg	exotérmica

Fonte: (NEVILLE; BROOKS, 2013)

A descarbonatação do CaCO_3 é uma reação fortemente endotérmica e é uma das principais do processo de formação do clínquer, consome a maior parte do calor fornecido ao processo, cerca de 1766 kJ/kg (SILVA,1994). É extremamente importante que o material esteja totalmente calcinado antes de entrar na zona de clinquerização.

Por conseguinte, pode-se identificar que nos fornos sem pré-aquecedores de ciclones e pré-calcinador, a calcinação ocorre dentro do forno. Ainda para Silva (1994) nos sistemas com pré-aquecedores de ciclones, aproximadamente 60 % da calcinação ocorre antes do forno rotativo, nos sistemas equipados com pré-aquecedores de ciclones e pré-calcinadores, aproximadamente de 94 % da calcinação ocorre antes do forno rotativo.

Para Silva (1994) dentro do forno rotativo existe uma zona de transição que se divide em zona fria e zona quente, com a temperatura variando entre 950 °C a 1300 °C com a calcinação totalmente completada o material continua sendo aquecido até atingir as temperaturas das demais reações, aproximadamente 1450°C.

Diante desse contexto, o autor Duarte (1999), enfatiza que no processo via úmida à formação do clínquer acontece diante do comprimento do forno rotativo, passando pelos processos:

**Secagem da farinha => Pré-aquecimento => calcinação
=>clinkerização => resfriamento**

Desta forma, os limites dessas zonas dependem da temperatura e das reações químicas que ocorrem no material (DUARTE, 1999). A Figura 2.2. apresenta as várias zonas desse processo:

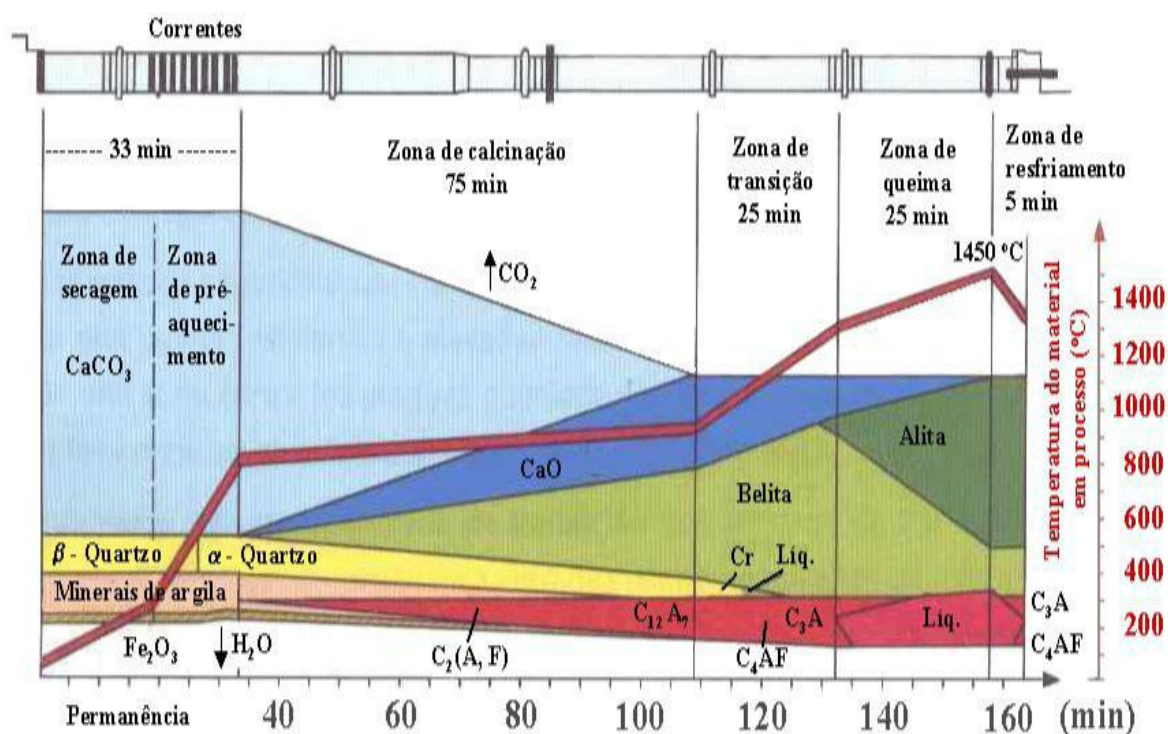


Figura 2.2 – Identificação das Zonas de um Forno Rotativo de Via Úmida
Fonte: Duarte (1999)

Duarte (1999) explana sobre o processo via seca, no qual utiliza-se um forno com pré-aquecedor que não possui as zonas de secagem e de pré-aquecimento. Visto que, o próprio pré-aquecedor seca e o material até a temperatura inicial da calcinação. Em vista disso, nota-se que a calcinação é iniciada na entrada do forno rotativo, iniciando a primeira zona de calcinação, como mostra a Figura 2.3.

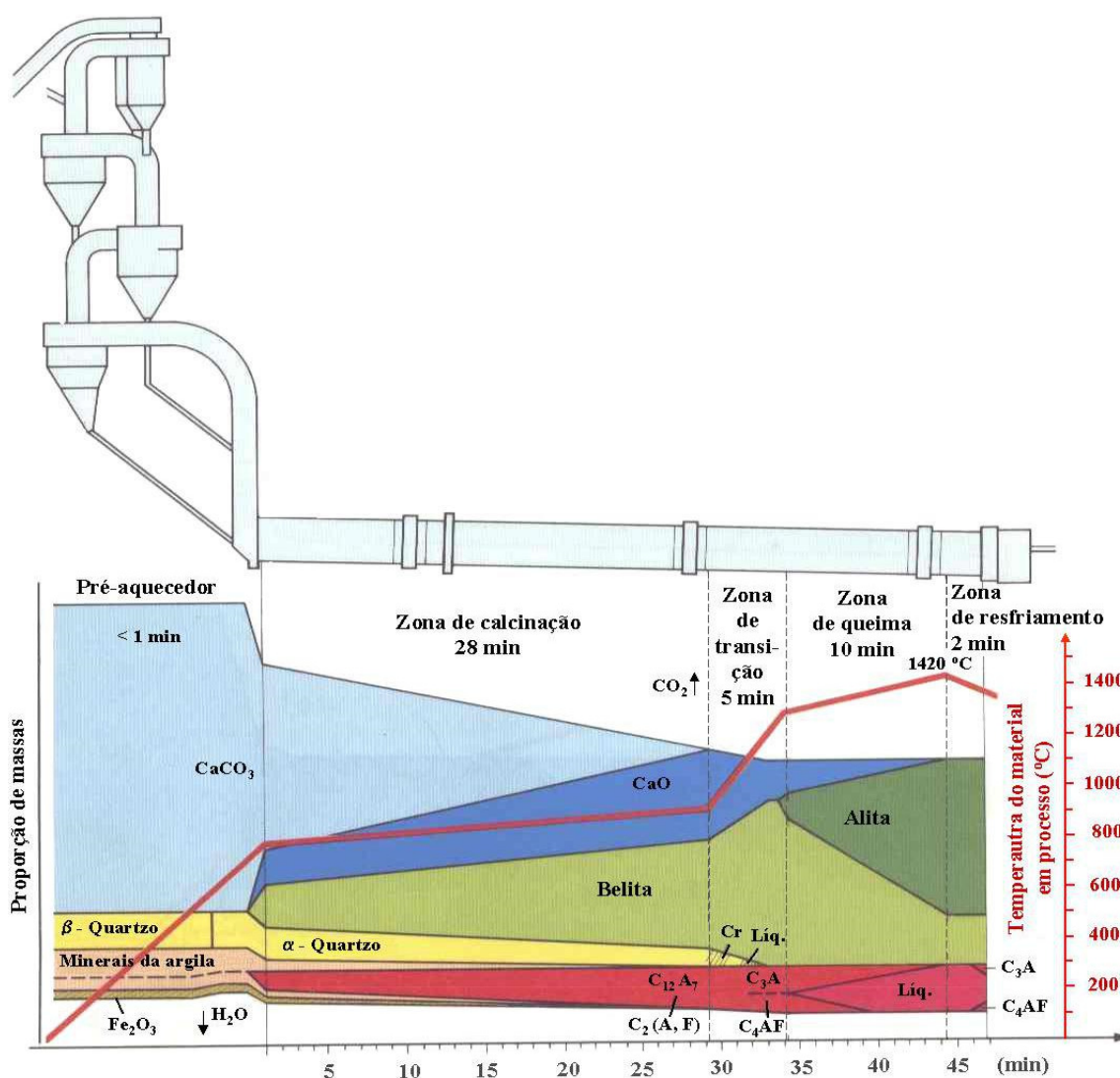


Figura 2.3 - Identificação das Zonas de um Forno Rotativo de Via Seca com Pré-aquecedor

Fonte: (DUARTE, 1999).

2.1.3.2 Módulos de Controle da Mistura

Em relação ao módulo de controle da mistura, Paula (2009) discorre acerca da determinação da porcentagem de cada componente para composição da farinha, a qual advém da composição química das matérias-primas e da composição que se deseja para o clínquer. O efeito sobre a queima dos óxidos CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 procede das relações de teores entre os mesmos. Estas relações são definidas pelos Módulos de Controle da Mistura. Os mais utilizados são: Módulo de Sílica, Módulo de Alumina e Fator de Saturação de Cal.

2.1.4 Hidratação do Cimento

As reações que tornam o cimento Portland um material aglomerante, acontecem por meio da pasta, a qual é constituída por água e cimento. Ou seja, compreende-se que a presença da água, dos silicatos e dos aluminatos, portanto, formam produtos hidratados, com o determinado tempo, acarretam em uma massa firme e resistente, mais precisamente em uma pasta de cimento hidratada (NEVILLE, 2016).

Para Ren (2017) quando se obtém essa pasta, a mistura começa a perder a plasticidade de acordo com o tempo, até endurecer por completo. Visto que o tempo que acontece entre a adição da água até o princípio das reações com os componentes do cimento é chamado de início de pega. Esse início das reações é caracterizado pelo aumento brusco da viscosidade e pela elevada temperatura.

Quando a pasta passa a ser indeformável para as pequenas cargas e torna-se um bloco duro, ou melhor, um bloco rígido, a pessoa atinge o fim da pega. Diante disso, inicia-se a fase do endurecimento, devido as reações no interior da pasta prosseguirem, aumentando assim a coesão e a resistência (REN, 2017).

Com relação às reações e transformações, de acordo com Picanço (2011) a hidratação do cimento pode ser compreendida por meio de transformações das fases anidras e metaestáveis do clínquer Portland. No entanto, os campos de estabilidade envolvem temperaturas superiores a 1000°C, acontecendo em todas as fases hidratadas nas condições ambientes.

2.1.5 Tipos de Cimento Portland

No Brasil, há uma Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) que são utilizadas como padrão de referência no mercado. À vista disso, o cimento Portland apresenta características e propriedades mínimas, tal como os ensaios empregados para verificar se os cimentos Portland estão de acordo com as normas.

Para a ABNT, quando um saco de cimento contém um Selo de Qualidade, isto significa que nele apresenta as características conforme as normas técnicas

brasileiras e neste saco de cimento Portland está de acordo com as exigências do mercado, mais precisamente este Selo é um certificado de qualidade. Visto que o consumidor tem o direito de verificar se o cimento que comprou está exato com as normas técnicas brasileiras.

Existem vários tipos de cimento Portland no Brasil, para a ABNT, eles são diferenciados por meio de suas composições e são utilizados na construção civil, eles são: Cimento Portland Comum, que apresenta um cimento com 97 % de clínquer e 3% de gesso, sem quaisquer adições ativas, cuja sigla de identificação era CP, correspondente ao atual CPI; Cimento Portland Composto, que apresenta aditivos em sua composição; Cimento Portland de Alto-forno e por fim, o Cimento Pozolânico.

Tabela 2.4 - Composição dos Cimentos Portland Compostos

Tipo de cimento	Sigla	Classe de Resistência (MPa)	Composição (% em massa)				Norma ABNT
			Clinquer + Gesso	Escória de Alto-forno	Material Pozolânico	Material Filer	
Composto	CP II-E		56 - 94	6 - 34	0	0 - 10	NBR 11578
	CP II-Z	25 32 40	76 - 94	0	6 - 14	0 - 10	
	CP II-F		90 - 94	0	0	6 - 10	

Fonte: (ABNT NBR 11578, 1997)

2.1.6 Cimento Portland Composto com Escória (CP II-E)

Para NBR 11578, os cimentos Portland Composto II apresentam uma composição básica com clínquer e gesso, e com a adição de outro material. Ademais, esse tipo de cimento poderá conter a adição de escória granulada de alto-forno, no qual abrange à propriedade de baixo calor de hidratação. Além do mais, o CP II-E é composto de 94% a 56% de clínquer e mais gesso, e 6% a 34% de escória, podendo ou não ter adição de material carbonático, obtendo um limite máximo de 10% em massa.

Em relação à estrutura desse cimento, o CP II-E é recomendado para estruturas que determinem um desprendimento de calor moderadamente lento. Visto

que, em geral, o tempo de cura de 28 dias. A figura 2.4 retrata a resistência à compressão estimada e a idade de cura dos cimentos.

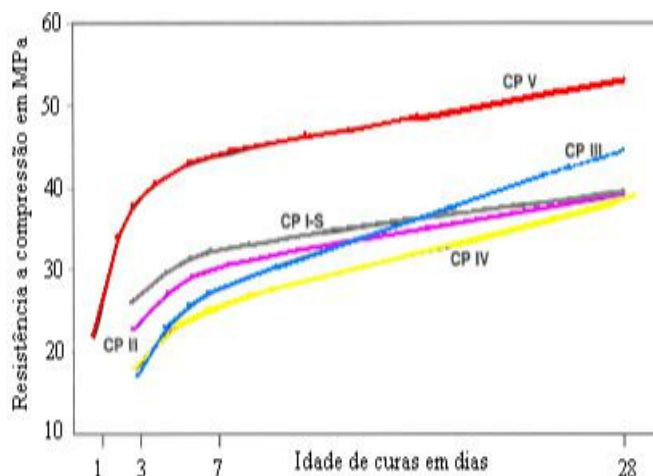


Figura 2.4 - Evolução média de resistência à compressão dos cimentos.

Fonte ABCP (2017)

2.1.7 Tempos de pega

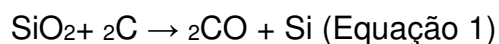
Conforme à NBR 11581 (2009), o início de tempo de pega é realizado por meio da agulha de Vicat, quando essa agulha desce sobre a pasta de consistência normal, a mesma estaciona a 1mm de placa de vidro. Portanto, deve-se descer a agulha, sem choque e sem velocidade inicial até estacionar, essa condição pode ser alcançada pelos dedos. A sua leitura é realizada com 30 segundos após o início da penetração da agulha na pasta.

Sendo assim, compreende-se que, o tempo de início da pega é o intervalo percorrido quando lançado na água de amassamento à pasta e o instante de quando realizou o início da pega.

Para a determinação do fim de pega, a norma NBR 11581 refere-se que após do início da pega, é importante haver uma leitura acerca dos intervalos regulares com o tempo de 10 minutos. Visto que, a primeira entre três leituras em seguidas, devem ser superiores a 38,0 mm, com isso constitui assim, a indicação do fim de pega.

2.2. Silício Metálico

Para Costa *et al.* (2010), o silício metálico é produzido a partir da fusão redutora de quartzo (minério de silício), carvão vegetal e cavaco (madeira) em fornos elétricos de redução do tipo arco submerso. No entanto, o silício na forma líquida é vazado em placas e em seguida, muda para um refino oxidante das impurezas geralmente presentes nas matérias-primas. Diante disso, as autoras descrevem acerca da reação química para formação do elemento silício (Si). Pode-se identificar por meio da Equação 1.



Outro fator existente na importância do silício, é sobre a sua fabricação, como discorre Costa et al (2010), a fabricação do silício é gerada por alguns resíduos e de maneira a minimizar a poluição ao meio ambiente. No entanto, são instalados uns sistemas de despoejamento constituídos por filtros de manga do tipo ar reverso. Em virtude disso, estes filtros conseguem fazer a captação dos gases e do material particulado originado nos fornos de redução. As Equações 2 e 3 descrevem a formação desses resíduos no interior e na saída dos fornos.



Diante desse contexto, as autoras abordam que os gases realizados a partir do sistema de despoejamento dos fornos são distribuídos no interior de tremonas, por um duto de ar central, que atravessam as mangas no sentido interior para exterior e são expulsos no alto do filtro. As poeiras coletadas nas mangas são depositadas na base da tremona e transportadas para os silos.

Logo, então, compreende-se que esta poeira captada pelo sistema de despoejamento constitui sílica ativa, material largamente utilizado na construção civil e na indústria de refratários de alto desempenho. As partículas grossas originadas por combustão são retidas em um ciclone pré-separador e constituem um resíduo (cinza de origem vegetal e mineral).

A figura 2.5 ilustra um esquema em relação à produção do silício metálico, onde poderá visualizar as etapas desse processo, tais como: as matérias-primas utilizadas, o processo de combustão realizado em fornos com temperatura de queima de 2.200°C, a obtenção do silício líquido, e ao mesmo tempo a eliminação do resíduo, obtido na etapa do “pré-separador” e em outras etapas.

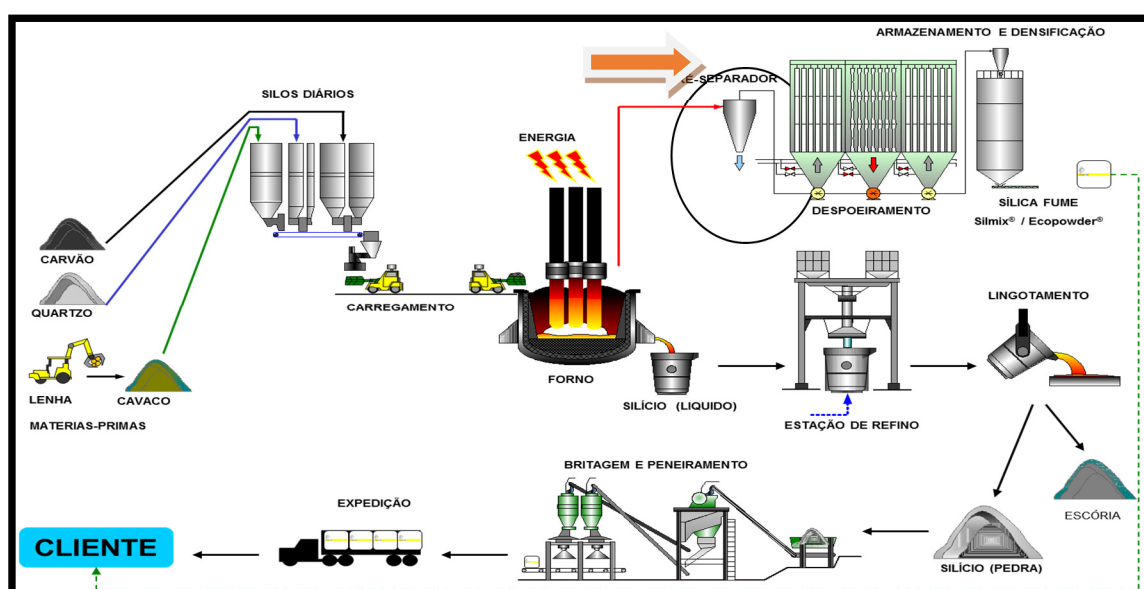


Figura 2.5 - Fluxograma do Processo de Produção do Silício Metálico
Fonte: DOW CORNING (2017)

Além do processo de produção do silício metálico, há partículas grossas originadas da combustão do carvão vegetal são retidas no ciclone pré-separador, sendo este, um resíduo que hoje é descartado e é produto dessa dissertação. A figura 2.6 ilustra o fluxograma do despoejamento simplificado, com o pré-separador, em destaque, em que é coletado o resíduo em estudo.

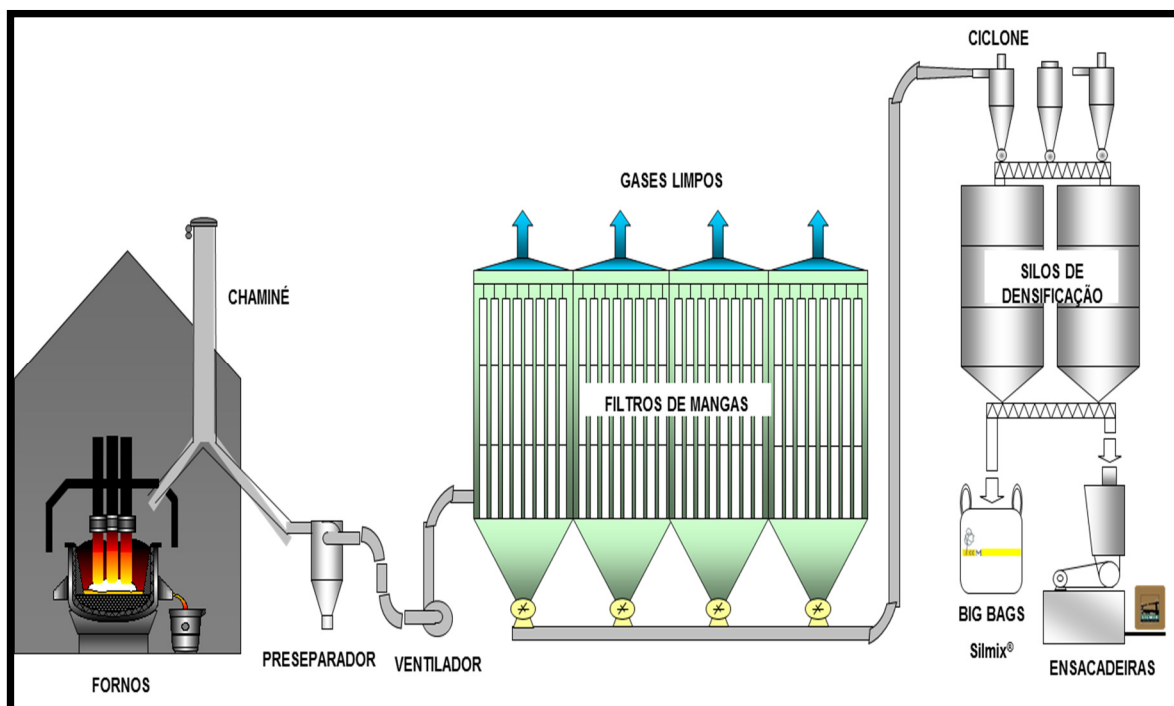


Figura 2.6 - Fluxograma do Despoeiramento Simplificado
 Fonte: DOW CORNING (2017)

Estima-se que o volume de resíduo do pré-separador estocado no pátio da empresa sem fim definido é de aproximadamente 12.000 toneladas (DOW CORNING, 2017).

2.2.1. Localização e Distribuição da Indústria de Silício Metálico no Brasil

O parque produtor brasileiro é constituído de cinco unidades produtoras. Para se ter uma melhor ideia da distribuição geográfica das empresas, o seu conjunto é apresentado na figura 2.7.

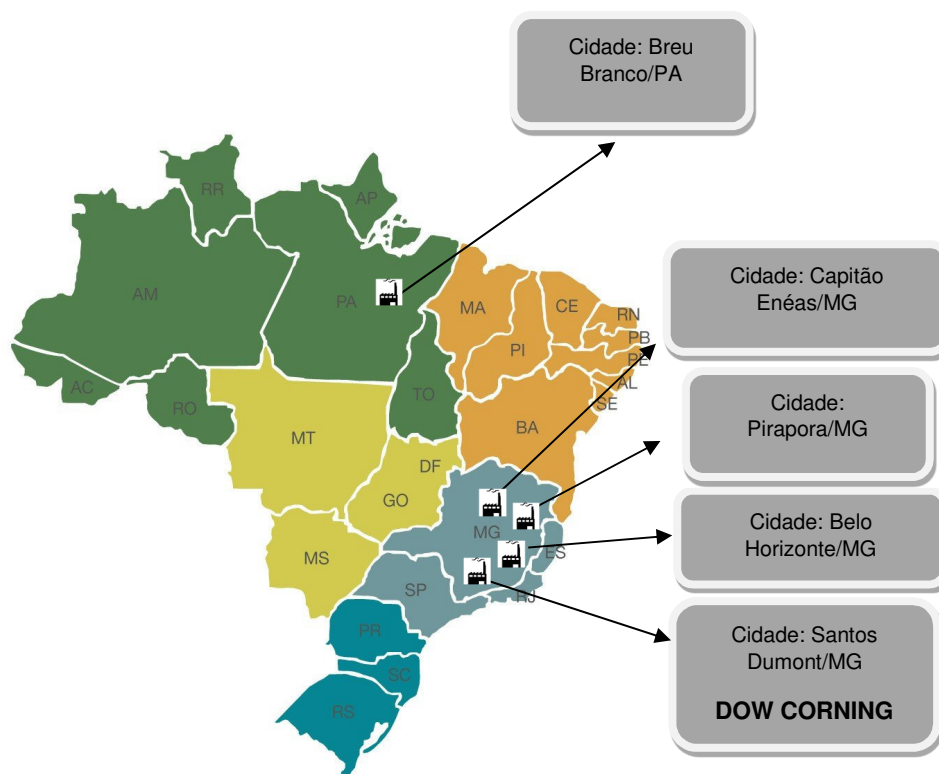


Figura 2.7- Distribuição Geográfica das Empresas da Dow Corning
 Fonte: (RELATÓRIO TÉCNICO ANUAL MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2016).

Segundo MME² (2009), a capacidade total de produção brasileira gira em torno de 23000 toneladas por ano, onde é gerado cerca de 0,81% de resíduo retido no ciclone pré-separador no processo de fabricação de sílica fume (tabela 2.5.), resíduo este que é constituído por quartzo (minério de silício), carvão vegetal e cavaco (madeira), o qual é atualmente descartado.

Tabela 2.5 – Capacidade de Produção e o Resíduo Gerado do Pré-separador.

INDÚSTRIA	CAPACIDADE DE PRODUÇÃO (Ton/Ano)	RESÍDUO GERADO PRÉ SEPARADOR (Ton/Ano)
DOW CORNING – Breu Branco/PA	44000	360
RIMA MINERAÇÃO - Capitão Enéas/MG	75000	613
LIASA PRODUÇÃO DE SILÍCIO METÁLICO - Pirapora/MG	41000	335
COMPANHIA FERROLIGAS MINAS GERAIS MINASLIGAS - Belo Horizonte/MG	38000	310
DOW CORNING – Santos Dumont/MG	32000	261
TOTAL DE PRODUÇÃO SILÍCIO METÁLICO NO BRASIL	230000	
TOTAL DE RESÍDUO GERADO NO BRASIL - PRÉ SEPARADOR		1879

Fonte: Relatório técnico anual Ministério de Minas e Energia/2016

² MEE – Ministério de Minas e Energia.

2.2.2. Produção do Silício Metálico no Estado do Pará

De acordo com a empresa Dow Corning (2017), o estado do Pará possui uma grande quantidade de produção do silício metálico, o qual é realizado no sudeste do estado, na microrregião de Tucuruí, na cidade de Breu Branco, pela empresa Dow Corning Silicone Solutions, Products & Technologies, a usina tem quatro fornos elétricos de redução, trifásicos, abertos, com transformadores de 15 MVA.

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

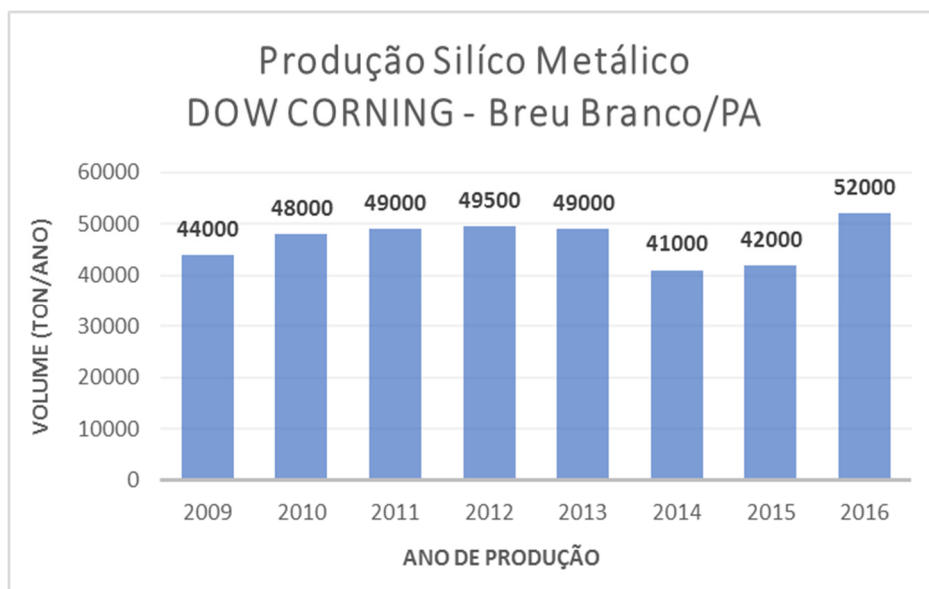
O cavaco de madeira e o carvão vegetal em parte provêm de fazendas próprias e o complemento adquirido de terceiros. Além da produção principal, durante o processo, o gás (SiO) sai do forno elétrico oxidado, formando a sílica ativa amorfa, não cristalina, (SiO_2), que é um pó esférico, vítreo que possui um diâmetro médio menor do que $1\mu\text{m}$ e área superficial específica entre 15 e $25\text{ m}^2/\text{kg}$, material este comumente utilizado na produção de concretos especiais e de alto desempenho mecânico. (Dow Corning, 2017). O resíduo in natura é ilustrado na Figura 2.8.



Figura 2.8 – (a) Resíduo “in natura” e (b) Resíduo “in natura” (foto ampliada)
Fonte: (COSTA *et al*, 2010)

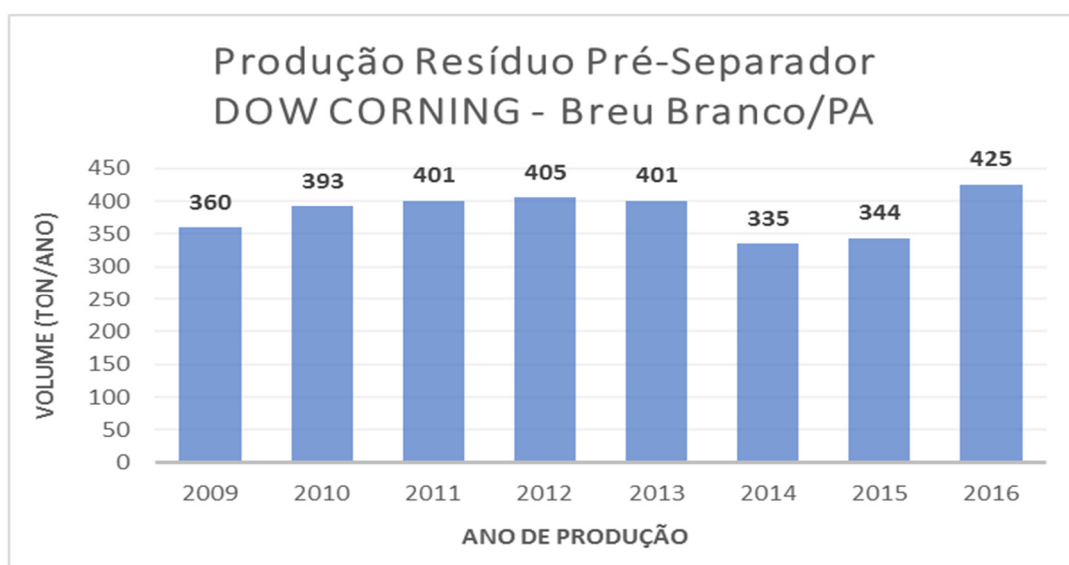
Ademais, pelos dados coletados pela empresa, a produção anual do silício metálico no estado do Pará em 2016 girou em torno de 52000 e a do resíduo pré-separador com 425 toneladas por ano, como é visto nas tabelas 2.6 e 2.7 abaixo:

Tabela 2.6 – Histórico de Produção Silício Metálico no Estado do Pará.



Fonte: DOW CORNING (2017)

Tabela 2.7 – Histórico de Produção do Resíduo Silício Metálico Gerado no Pré-separador no Estado do Pará



Fonte: DOW CORNING (2017)

2.2.3. Características Físicas do Resíduo do Pré-separador

Conforme Costa *et al* (2010), o resíduo originado da combustão do carvão vegetal, quartzo (minério de silício) e cavaco de madeira, retidos do ciclone pré-separador do sistema de despoejamento dos fornos de fabricação do silício metálico. Dessa forma, pode-se analisar acerca das características do resíduo do pré-separador a partir da tabela 2.8.

Tabela 2.8- Características do Resíduo do Pré-separador

Caracterização	Valor	Norma ABNT
Diâmetro Máximo (mm)	2,38	NBR 7217 (1987)
Módulo de Finura (%)	1,50	NBR 7217 (1987)
Massa Específica - ME (g/cm ³)	2,14	NBR 6508 (1984)
Massa Unitária Solta - MU (g/cm ³)	0,39	NBR 7251 (1982)
Umidade (%)	2,72	NBR 8801 (1992)
Absorção (%)	30,00	NBR 9937 (1987)
Teor de Material pulverulento (%)	0,002	NBR 7219 (1987)
Teor de Umidade (%)	2,38	NBR 9939 (1987)
Perda ao Fogo (%)	21,23	NBR 5743 (1989)
Impurezas Orgânica húmicas (ppm)	< 300 (ñ possui)	NBR 7220 (1987)

Fonte: Costa *et al* (2010)

2.3. Conclusão

Este capítulo apresentou a informações de fabricação, composição e tipos de cimento Portland, normatizados no Brasil. Exibiu também a produção de silício metálico e seu resíduo.

3. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DO PRÉ SEPARADOR ANTES DE SUA APLICAÇÃO NA FABRICAÇÃO DOS CIMENTOS *PORTLAND* COMPOSTO

Este capítulo apresenta a caracterização física, química, mineralógica, térmica, pozolânica e ambiental do resíduo silício metálico no estado natural e ativado termicamente.

3.1 LOCALIZAÇÃO DO RESÍDUO SILÍCIO METÁLICO

O resíduo mineral utilizado nesta pesquisa é oriundo da produção do ferro silicato da região sudeste do estado do Pará, que será citada no presente estudo como cimento RFSM³. A indústria está localizada no km 3,5 da Rodovia Estadual PA 263, estando bastante próximo de várias fábricas de cimento Portland localizadas nos Estados do Pará, Maranhão e Tocantins, e por isto, podem se constituir em uma fonte potencial de matéria-prima para fabricação de pozolana. A localização da produção do resíduo silício metálico é mostrada na Figura 3.1.

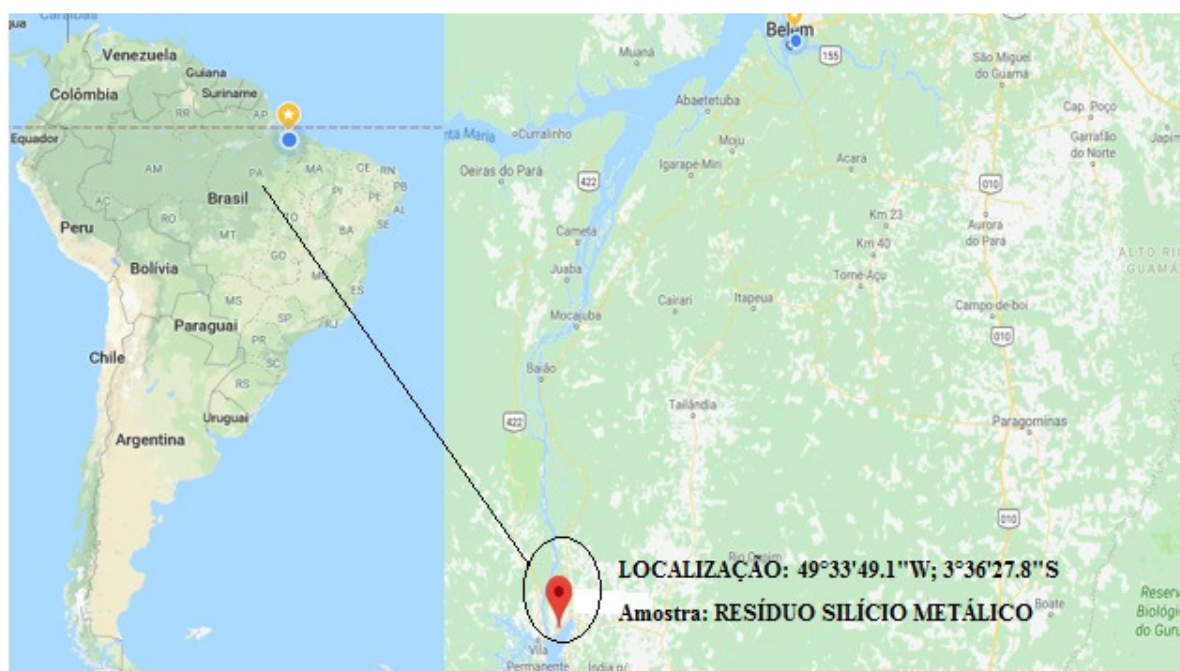


Figura 3.1 – Mapa com a localização da produção do resíduo silício metálico. Fonte: Autor

³ RFSM: Resíduo Ferro Silício Metálico

3.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL: MATERIAIS E MÉTODOS

No programa experimental o RFSM (resíduo ferro silício metálico) (Figura 3.2a), foi levado ao forno rotativo (*Aulmann & Beckschulte Maschininfabrik*) de 5 metros de comprimento e 1,5 metros de diâmetro, composto por um invólucro de aço reforçado na parte externa e revestido na parte interna com materiais refratários. O forno rotativo operou ligeiramente inclinado a um ângulo de 6° de modo que o conteúdo interno moído através do contato mecânico com as esferas de aço (carga de bolas) e assim permitiu a eliminação de qualquer material heterogêneo na mistura, todo o processo se deu por meio de uma canalização selada. O conteúdo foi separado e ejetado por intermediário de uma abertura na extremidade inferior do dispositivo.

Na figura 3.2a e 3.2b pode-se observar o forno rotativo e as esferas de aço utilizadas para queimar e moer o RFSM. As moagens foram realizadas por período de 60 minutos. Este material processado será citado como RFSMC⁴ (resíduo ferro silício metálico calcinado) (Figura 3.3b)

A caracterização física do RFSM foi realizada de acordo com NBR NM 248 (ABNT, 2003), NBR 16372 (ABNT, 2015) e análise do RFSMC foi realizado através da granulometria à laser no equipamento Mastersizer 2000, acessório UM da Malvern Instruments.



Figura 3.2 – Forno rotativo utilizado na redução da granulometria do resíduo de silício: (a) vista externa e (b) esferas de aço utilizados.

⁴ RFSMC: Resíduo Ferro Silício Metálico Calcinado.

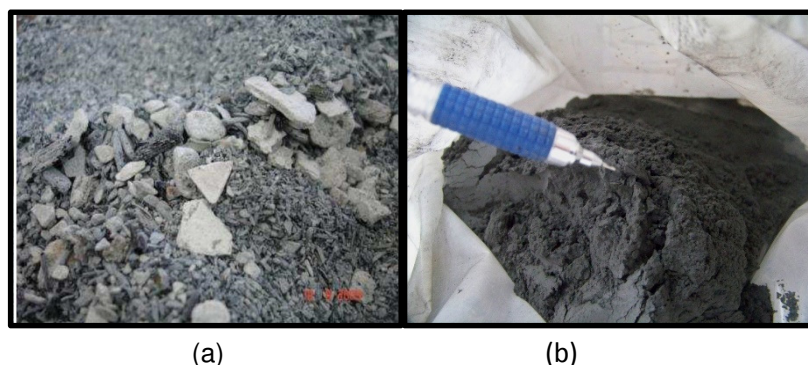


Figura 3.3 – (a) RFSM, (b) RFSMC (fonte: do autor).

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

A caracterização ambiental do RFSM e RFSMC foi realizada pela Faculdade de Engenharia da Universidade Federal de Uberlândia, seguindo as recomendações preconizadas pela NBR 10004 (ABNT, 2004) - Resíduos sólidos - Classificação, NBR 10005 (ABNT, 2004) - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, NBR 10006 (ABNT, 2004) - Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos e NBR 10007 (ABNT, 2004) - Amostragem de resíduos sólidos.

Atividade pozolânica do RFSM e RFSMC foi determinada tanto com a cal hidratada quanto com o cimento Portland. O ensaio que mediu a atividade pozolânica através de resultados mecânicos de argamassas com cal hidratada obedeceu às prescrições da NBR 5751 (ABNT 2015). O proporcionamento da argamassa, constituída de cal hidratada, pozolana (no caso o RFSM ou RFSMC), areia normal e água, é feito de forma que o volume de pozolana seja duas vezes o volume do hidróxido de cálcio (cal hidratada). A quantidade de água a ser adicionada é aquela necessária à obtenção de uma consistência de 225 ± 5 mm,

medida na mesa de consistência. As pozolanas consideradas satisfatórias são aquelas que exibem aos 07 (sete) dias valores de resistência à compressão iguais ou superiores a 6,0 MPa. Foi empregado na elaboração da argamassa hidróxido de cálcio p.a.

Para o ensaio mecânico em argamassas com cimento Portland seguiram-se as diretrizes da NBR 5752 (ABNT 2014), na qual a determinação da atividade pozolânica de um material é função do comportamento mecânico de duas argamassas, preparadas com traço em massa de 1:3 e consistência padronizada de 225 ± 5 mm (mesa de consistência). A primeira argamassa, admitida como de referência, utiliza apenas cimento, areia normal e água, enquanto que na segunda argamassa, parte do volume de cimento (35%) é substituído pela pozolana que se pretende analisar. O índice de atividade pozolânica com cimento Portland (IAP) é definido como a relação entre as resistências à compressão aos 28 dias da argamassa com pozolana e cimento Portland e a de referência (somente com cimento Portland). Para que um material seja considerado pozolânico, este índice, normalmente expresso em porcentagem, deve ser superior a 75%. Foram moldadas duas argamassas, sendo uma de referência e a outra com o RFSM ou RSMC.

A reação álcali-agregado foi realizada conforme NBR 15577-4 (ABNR, 2008). De acordo com essa norma foram moldados três (03) prismas de argamassa misturados em um misturador mecânico (argamassadeira), com o agregado previamente caracterizado como potencialmente reativo. Na dosagem foram utilizados 990g (gramas) de RFSM ou RFSMC em frações granulométricas conforme solicita a norma, 440 g de cimento CPV – ARI e 206,8 litros de água.

Depois de moldados, foram colocados em câmara úmida por 24 horas, após esse período, os prismas de argamassa foram desmoldados e alocados em um recipiente com água e levados a estufa com 80°C de temperatura por 24 horas. Posteriormente, foram submetidos a um banho térmico em torno de 80°C de solução de hidróxido de sódio (NaOH), por 28 dias de imersão, somando 30 dias de idade.

Após esse processo dos moldados, foram realizadas leituras periódicas do comprimento das barras conforme preconiza a norma. Os resultados de expansão foram avaliados após os 30 dias, contados a partir da data da confecção das barras.

De acordo com a NBR 15577-4 (ABNT, 2008), são considerados potencialmente reativos aos álcalis, os agregados que apresentarem expansões maiores que 0,19% e, potencialmente inócuos, agregados com expansões inferiores a esse valor, sendo que o cálculo sempre considera a média dos três (03) primas de argamassa.

A caracterização mineralógica do RFSM e RFSCM foi obtida através da Difração de Raios X (DRX), pelo método do pó, realizado no Laboratório de Análises Químicas do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Estado do Pará - UNIFESPA.

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

A Difração de raio X é um ensaio que auxilia na avaliação da reatividade do material, foi executado com o propósito de se identificar as fases, amorfa ou cristalina, dos minerais que constituem o resíduo de silício metálico. Indicando, caso haja predominância da forma cristalina, baixa atividade e caso apresente-se amorfo, maior potencial pozolânico.

Os materiais com fases cristalinas se caracterizam por apresentarem em seus difratogramas formas com intensa quantidade de picos, enquanto que os materiais com fases amorfas se caracterizam por apresentarem curvas com formas abauladas e ausência de picos.

Portanto, um material cristalino é aquele em que os átomos estão situados em um arranjo que se repete, ou periódico, ao longo de grandes distâncias atômicas (CALLISTER, 2014).

Na análise térmica foi determinada através do equipamento SDT Q600, ilustrado na Figura 3.5 a massa das amostras foi de aproximadamente 10 mg e utilizado

cadinho de platina. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (N_2) e fluxo do registrador de 200 ml/min.

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

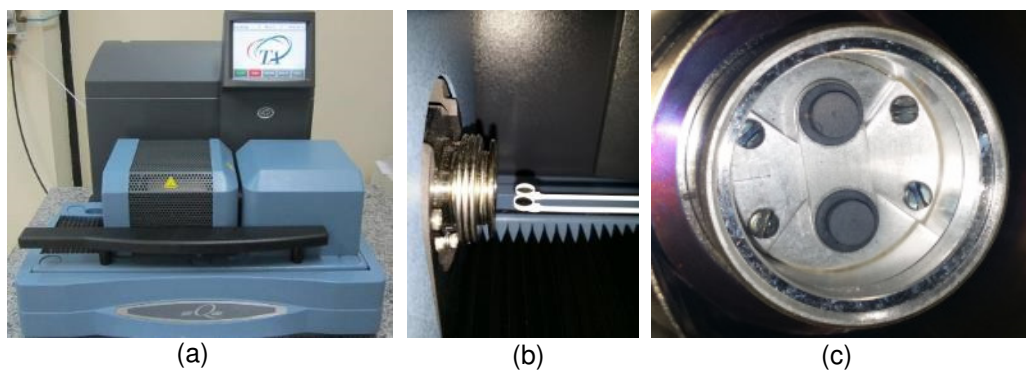


Figura 3.5 – (a) Equipamento utilizado para análise térmica, (b) detalhe do cadinho (c) detalhe balança do equipamento (OLIVEIRA, 2015).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.3.1 Análise Química e Física

Os resultados obtidos nas análises químicas das amostras do RFSM e RFSMC estão apresentados na Tabela 3.1.

A caracterização física do resíduo foi realizada de acordo com NBR NM 248 (ABNT, 2003). A tabela 3.1 apresenta a curva granulométrica e a distribuição a laser do material.

Tabela 3.1 - Caracterização química do resíduo RFSM e RFSMC por fluorescência de Raios-X.

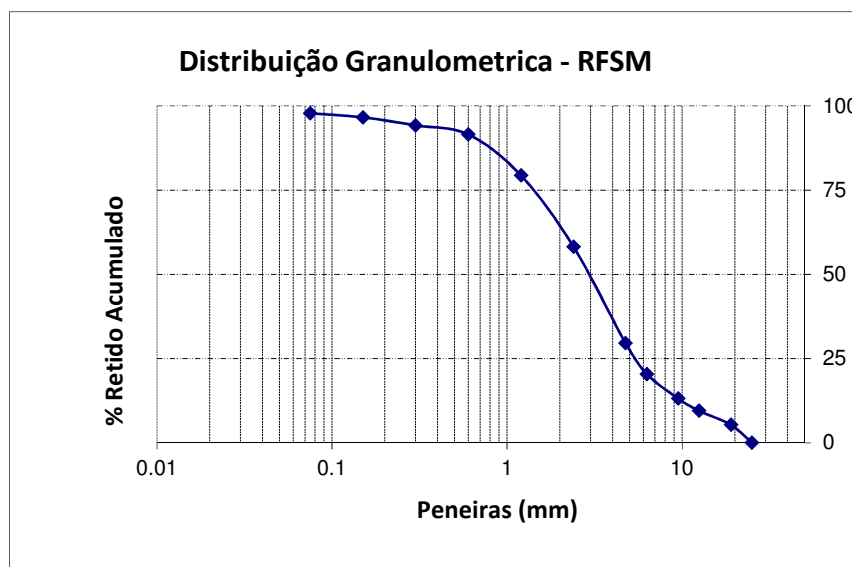
Caracterização química - fluorescência de Raios X		
Componentes Químicos (%)	RFSM	RFSMC
Óxido de Alumínio (Al_2O_3)	1,11	1,80
Óxido de Cálcio (CaO)	2,58	19,25
Óxido de Ferro (Fe_2O_3)	0,55	0,20
Óxido de Potássio (K_2O)	0,66	0,62
Óxido de Magnésio (MgO)	1,29	0,00
Óxido de Sódio (Na_2O)	0,56	0,18
Dióxido de Silício (SiO_2)	63,00	76,00

Conforme à Tabela 3.1, pode-se observar a composição química das amostras RFSM e RSMC, tendo como componente predominante a sílica (SiO_2), o que já era previsível haja vista a origem (processo de combustão do carvão, cavaco e quartzo).

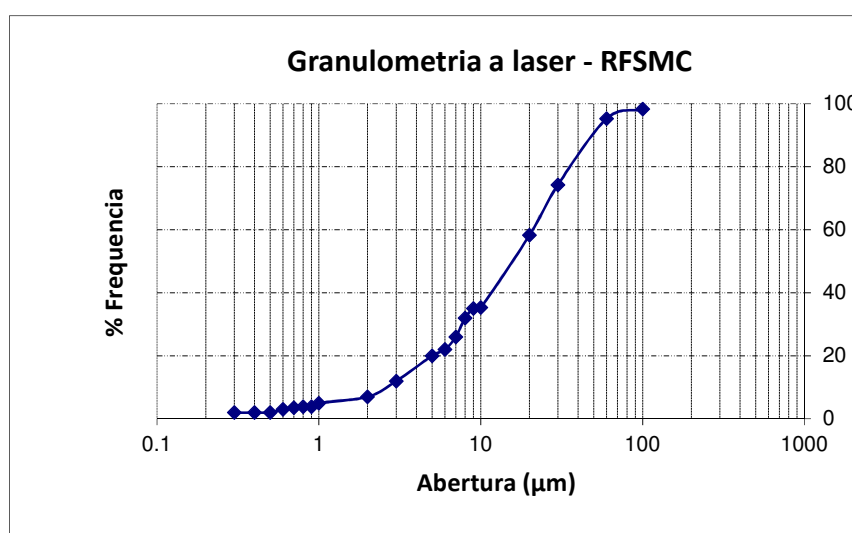
Como pode-se observar, após o processo de ativação térmica, o resíduo apresentou percentuais maiores de óxido de silício, óxido de aluminato e óxido de cálcio, além disso a relação Si/Al passou de 56,76 para 64,41 e a soma dos percentuais de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 passou a ser superior a 70%, indicando possível potencial pozolânico.

Com relação às características físicas das amostras, destaca-se que o RFSMC apresentou uma granulometria mais fina que o RFSM, conforme à tabela 3.2.

Tabela 3.2 – (a) Caracterização Física do RFSM, (b) Caracterização Física do RFSMC.



(a)



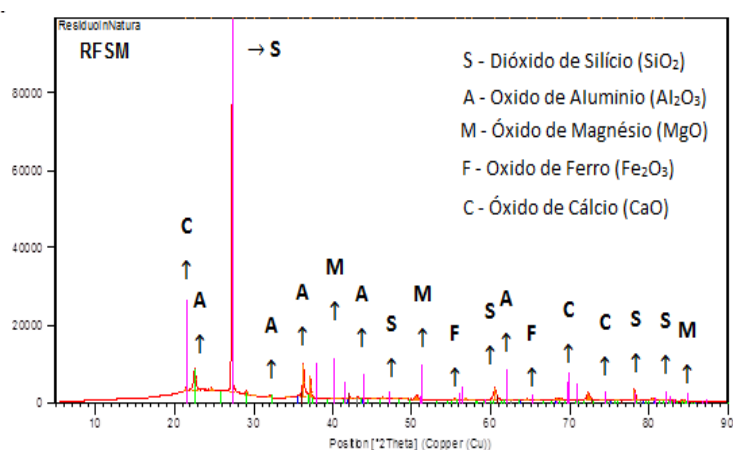
(b)

3.3.2 Análise Mineralógica

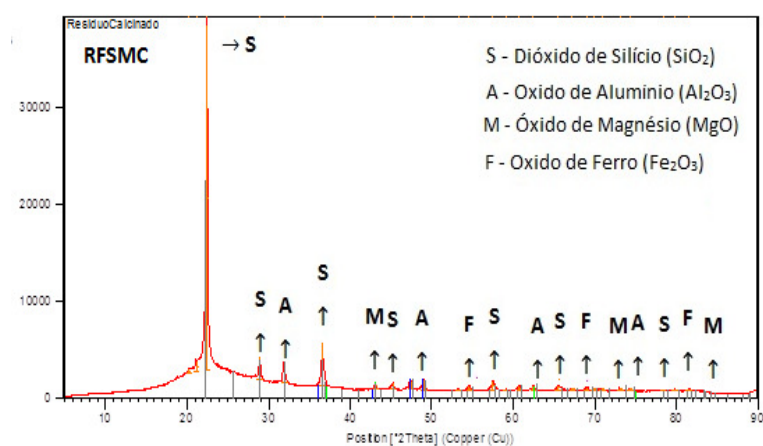
As Figuras 3.6 a e 3.6 b apresenta os difratogramas das amostras de RFSM e RFSMC, respectivamente. A ativação térmica na faixa de 890°C a 990°C ocasionou mudanças nas estruturas dos minerais que constituem o resíduo. Na amostra “in natura”, os principais minerais identificados foram a sílica, alumina, magnésio, ferro e cálcio, enquanto que na amostra calcinada, além da presença do destes minerais constataram-se a ausência do óxido de cálcio. A ativação térmica acarretou em

perdas parciais da água presente nas cavidades e na estrutura cristalina do material, além das hidroxilas, conforme será discutido na análise térmica, ocasionando mudanças nos arranjos estruturais desses aluminossilicatos originais a ponto de transformá-los em outros minerais.

Figura 3.6 - (a) Difratograma do RFSM, (b) Difratograma do RFSMC.



(a)



(b)

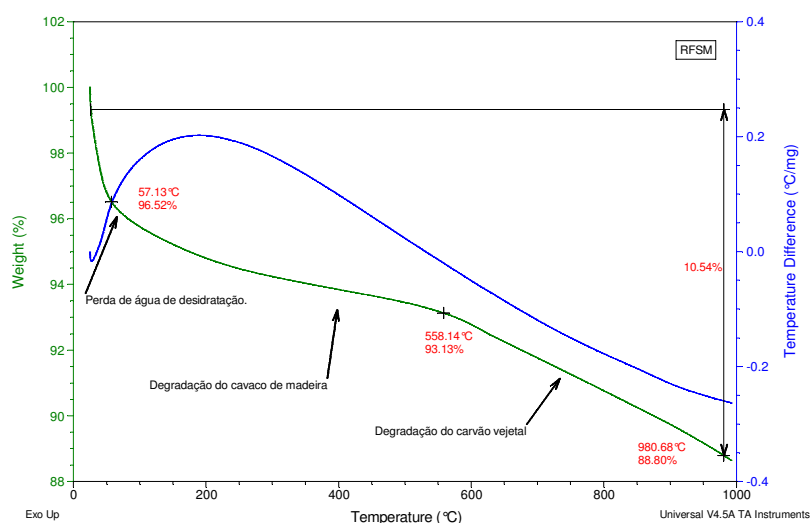
3.3.3 Análises Térmicas

As análises térmicas (ATD-ATG) do RFSM e RFSMC são mostrados nas Figuras 3.7 a e 3.7 b, respectivamente. No termograma resíduo “in natura” (RFSM),

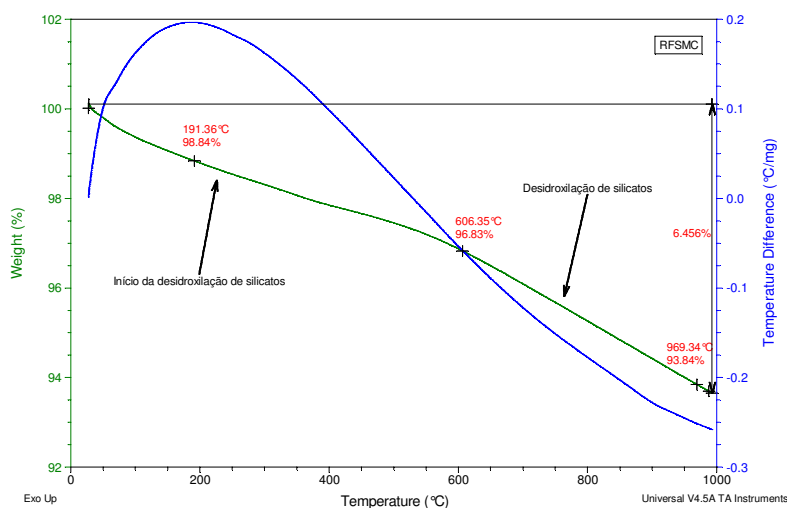
o primeiro evento térmico ocorre no intervalo de temperatura entre 25°C e 188°C, que corresponde a uma perda de massa de aproximadamente 5,11%, no qual há um pico endotérmico a 192°C. Isto se deve a uma rápida perda de umidade superficial, de fases gasosas adsorvidas na superfície e nos nanoporos das amostras, da água nos vazios da estrutura do dióxido de silício e, principalmente, da perda de água interlamelar da sílica.

Entre 188 e 558°C, a curva da ATG indica uma perda de massa de 6,06 que retrata a continuação da perda da água que preenche os canais e cavidades da sílica e a liberação do dióxido de carbono presente no material vegetal constituinte do material. A partir de 558°C ocorre uma perda de massa de 4,32%, que se atribui em grande parte à perda da água de constituição da estrutura cristalina da sílica e, em menor proporção, a perda das hidroxilas do óxido de cálcio e liberação do dióxido de carbono além da destruição do retículo cristalino do óxido de cálcio.

Na amostra RFSMC, a perda ao fogo de 6,45% é semelhante à obtida na análise química. No intervalo entre 28° e 191°C ocorre uma perda de massa de aproximadamente 2%, atribuída às perdas da água residual nos vazios da estrutura da nova fase silicosa formada e da água interlamelar da desidroxilação de silicatos. A partir de 191C ocorre à perda do restante da água que constitui a estrutura cristalina da nova fase silicosa, que corresponde a uma perda de massa de aproximadamente 4%.



(a)



(b)

Figura 3.7 - (a) Ensaio de ATD-ATG do RFSM, (b) Ensaio de ATD-ATG do RFSMC.

3.3.4 Avaliação da Atividade Pozolânica

No índice de atividade pozolânica com cal o RFSM não atendeu a esta exigência uma vez que a média da resistência à compressão dos corpos-de-prova foi de 1,40 MPa, cerca de 23% do limite mínimo estipulado pela norma. De modo, o análogo ao observado no ensaio com a cal hidratada, a argamassa de cimento Portland com a incorporação do RFSM não atendeu ao limite mínimo estabelecido pela norma (NBR 5751) de 75% da resistência da argamassa de referência (figura 3.8 a).

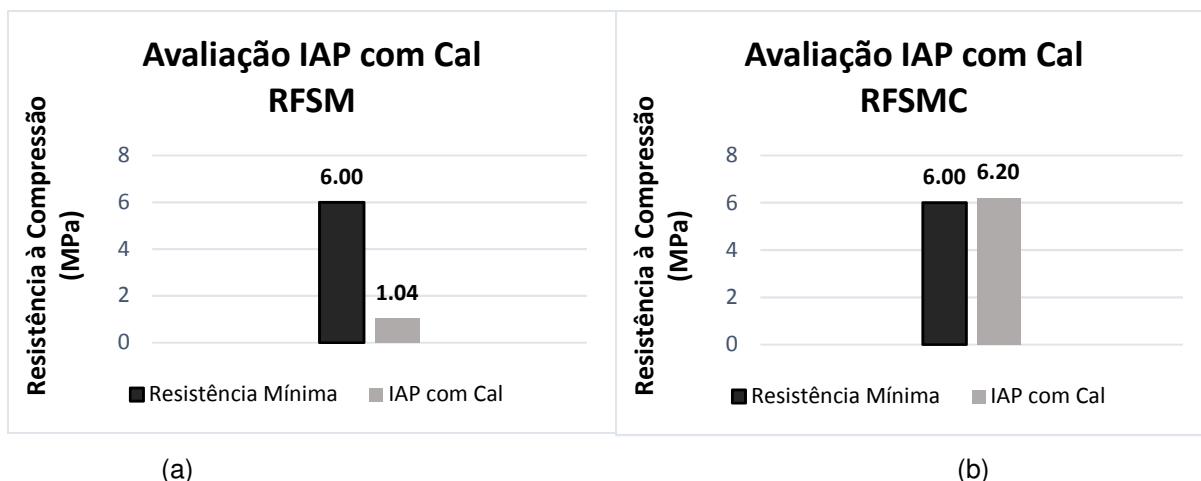


Figura 3.8 - (a) Índice de Atividade Pozolânica com Cal do RFSM, (b) Índice de Atividade Pozolânica com Cal do RFSMC.

O RFSMC atendeu a esta exigência uma vez que a média da resistência à compressão dos corpos-de-prova foi de 6,20MPa, cerca de 103% de atividade pozolânica. De modo, o análogo ao observado no ensaio com a cal hidratada, a argamassa de cimento Portland com a incorporação do RFSMC atendeu ao limite mínimo estabelecido pela norma (NBR 5751) de 75% da resistência da argamassa de referência (figura 3.8 b).

No índice de atividade pozolânica com cimento, o RFSM não atendeu a esta exigência uma vez que o IAP dos corpos-de-prova foi de 34,69%, abaixo do limite mínimo estipulado pela norma, a argamassa de cimento Portland com cimento e incorporação do 30% de RFSM não atendeu ao limite mínimo estabelecido pela norma (NBR 5752) de 70% da resistência da argamassa de referência (figuras 3.9 a).

Os resultados da atividade pozolânica com cal hidratada e cimento Portland, portanto, não significam que o material seja inerte e sua aplicação inviável, apenas que sua reatividade não foi suficiente para atender aos limites mínimos estabelecidos pelas condições de ensaio da norma. Vale ressaltar que essa reatividade incipiente é atribuída a RFSM *“in natura”*, uma vez que os elementos químicos não possuem atividade pozolânica, a menos que sua estrutura cristalina seja desordenada, como, por exemplo, quando submetida ao tratamento térmico. A reatividade pode ser incrementada com tratamento térmico a baixas temperaturas.

Acredita-se que se este material for calcinado a temperaturas entre 300 e 400 °C pode facilmente alcançar a reatividade prescrita na norma tendo em vista que as estruturas cristalinas serão desordenadas parcial ou completamente, potencializando a reatividade.

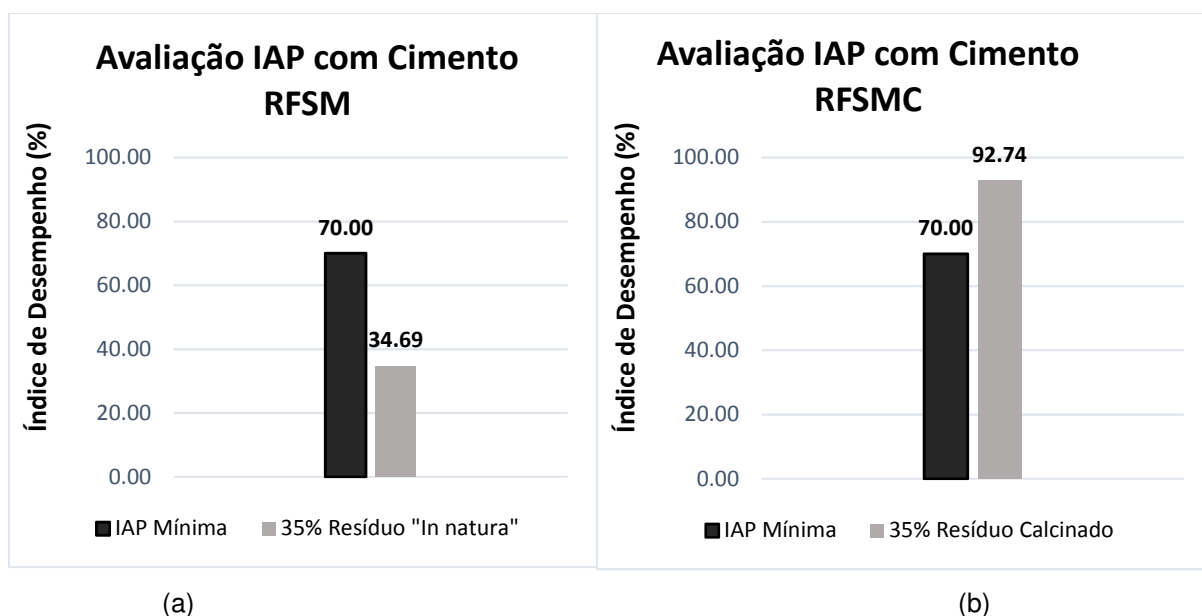


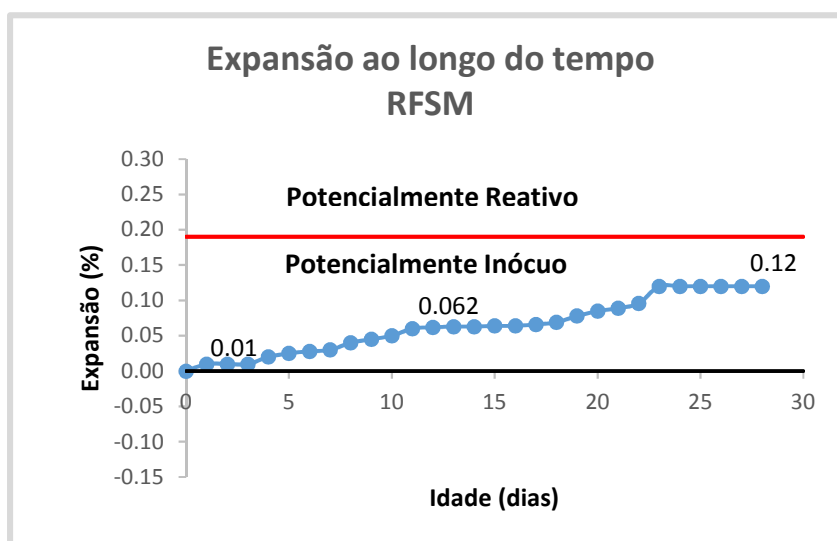
Figura 3.9 - (a) Índice de Atividade Pozolânica com Cimento do RFSM, (b) Índice de Atividade Pozolânica com Cimento do RFSMC.

O RFSMC atendeu a esta exigência uma vez que o IAP dos corpos-de-prova foi de 92,74%, superior ao limite mínimo estipulado pela norma, a argamassa de cimento Portland com cimento e incorporação do 30% de RFSMC atendeu ao limite mínimo estabelecido pela norma (NBR 5752) de 70% da resistência da argamassa de referência (figuras 3.9 b).

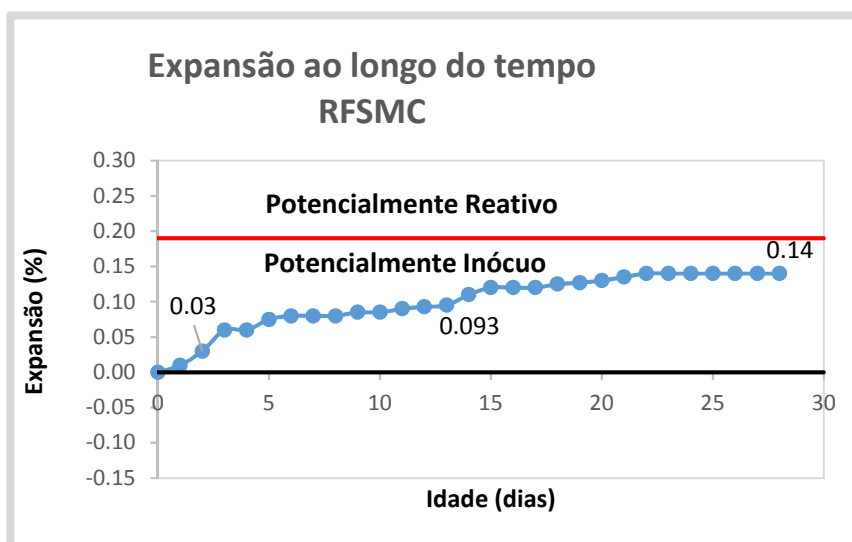
3.6.5 Avaliação da Reação Álcalis Agregado

As Figuras 3.10 a e b apresenta as expansões das amostras de RFSM e RFSMC, respectivamente ao longo do tempo.

Pode-se observar que a amostra com RFSM não houve expansão significativa de acordo com à NBR 15577-4 (ABNT, 2008).



(a)



(b)

Figura 3.10 - (a) Reação Álcis Agregado do RFSM, (b) Reação Álcis Agregado do RFSMC.

Na figura 3.10 b, observa-se que na amostra com RFSMC não houve expansão significativa de acordo com a NBR 15577-4 (ABNT, 2008).

3.3.6 Análise da Caracterização Ambiental do Resíduo Ferro Silício Metálico

A caracterização ambiental foi analisada de acordo com a NBR 10.004 (ABNT, 2004) e classificado classificados pela NBR 10004 (ABNT, 2004), como pode observar na tabela 3.3 e 3.4.

Tabela 3.3 - Análise do Extrato RFSM e RFSMC Lixiviado.

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

Tabela 3.4 - Análise do Extrato RFSM e RFSMC Solubilizado.

Elemento	Concentração permitida (mg/L)	RFSM		RFSMC	
		Concentração Lida (mg/L)	Situação	Concentração Lida (mg/L)	Situação
Cádmio	0,0	-0,0154	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento	-0,0122	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento
Cobre	2,0	-0,0115	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento	-0,0076	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento
Cromo	0,1	0,2398	Acima do Limite Máximo	0,2398	Acima do Limite Máximo
Ferro	0,3	-0,0894	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento	-0,0854	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento
Manganês	0,1	-0,0097	Concentração abaixo do limite de detecção do equipamento	0,1862	Acima do Limite Máximo
Zinco	5,0	0,0692	Abaixo do Limite Máximo	0,1087	Abaixo do Limite Máximo

As concentrações de material lixiviado para ambas as amostras ficaram abaixo do limite normativo. Portanto, as amostras foram classificadas como não tóxicas.

Já nas amostras solubilizadas observou-se os elementos químicos cromo e manganês, ficou acima do limite máximo para ser considerado não tóxico, porém, o cromo e o manganês não estão presentes nas análises químicas do resíduo. No entanto, é possível que tenha havido contaminação das amostras durante a preparação das análises de solubilização.

3.4 CONCLUSÕES

Neste capítulo foram apresentadas as características física, química, mineralógica, térmica, pozolânica, álcalis agregado e ambiental do resíduo silício metálico no estado natural e ativado termicamente.

O resíduo ferro silício metálico quando ativado termicamente a 890°C a 990°C, tem sua estrutura cristalina alterada, como foi possível verificar nas análises químicas e mineralógicas. O RFSMC apresentou uma alta atividade pozolânica, tendo em vista a grande taxa de desenvolvimento da reação pozolânica, o IAP com cal, foi de 103% já com cimento, foi de 92,74%. Índices consideradas satisfatórios para uso na indústria da construção. O RFSMC caracteriza-se como uma pozolana de alta reatividade.

Estudos sobre as propriedades do RFSMC no cimento são importantes para avaliar o efeito sobre a resistência e a durabilidade com vistas a empregá-los como uma pozolana de emprego.

4 CIMENTOS PORTLAND COMPOSTO PRODUZIDOS COM RFSM EM SUSTITUIÇÃO PARCIAL A ESCÓRIA GRANULADA DE ALTO FORNO

4.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo tem como objetivo investigar a influência da adição do RFSMC em substituição parcial à escória granulada de alto forno nas características físicas, químicas, mineralógica, microestrutural, durabilidade e comportamento térmico dos cimentos tipo E.

4.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL: MATERIAIS E MÉTODOS

Visando investigar uma aplicação viável para o resíduo calcinado como material de construção civil, foi examinado, sua capacidade de reaproveitamento em substituição da escória granulada, em cimentos CP II E 32, como adição no cimento Portland.

Para mensurar os efeitos da substituição parcial da escória granulada, por resíduo calcinado nas propriedades do cimento Portland, preparou-se um cimento de controle sem substituição de escória por resíduo calcinado, que será citada no presente estudo como CRef e, outros cimentos, esses já substituindo em massa a escória granulada nos teores de 30% (C30RSM), 50% (C50RSM) e 70% (C70RSM), por resíduo calcinado.

As amostras foram preparadas utilizando como referência às condições exigíveis na especificação de cimentos Portland composto, NBR 11578 (ABNT, 1997). Os detalhes dos teores dos componentes utilizados estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Teores dos Componentes Utilizados.

Amostras	Classe	Clínquer + Sulfatos de Cálcio	Escória Granulada de Alto Forno	Material Pozolânico	Material Carbonático	Resíduo Calcinado
Limite Normativo	32	94 - 56	6 - 34	-	0 - 10	-
CRef		76	24	-	0	-
C30RSM	32	76	17	-	0	7,2
C50RSM		76	12	-	0	12
C70RSM		76	7,2	-	0	16,8

Os cimentos foram fabricados em forno rotativo (Aulmann & Beckschulte Maschininfabrik) de 5 metros de comprimento e 1,5 metros de diâmetro, composto por um invólucro de aço reforçado na parte externa e revestido na parte interna com materiais refratários.

O forno rotativo operou ligeiramente inclinado a um ângulo de 6° de modo que o conteúdo interno moído através do contato mecânico com as esferas de aço (carga de bolas), e assim permitiu a eliminação de qualquer material heterogêneo na mistura, ilustrado na Figura 4.1 a e 4.1 b, do laboratório de análise de protótipos (Cimento Verde do Brasil). Todo o processo se deu por meio de uma canalização selada. O conteúdo foi separado e ejetado por intermediário de uma abertura na extremidade inferior do dispositivo. Nas figuras 3.11 e 3.12 podem-se observar o forno rotativo utilizado e as esferas de aço utilizadas para moer os materiais componentes do cimento.



(a)



(b)

Figura 4.1 - Forno rotativo utilizado na fabricação das amostras: (a) vista externa e (b) esferas de aço utilizados na fabricação dos cimentos.

O processo de produção foi via seca, ou seja, o clínquer foi moído e misturado com a composição de adições (gipsita, escória granular e resíduo calcinado) para composição do cimento, controlando a temperatura no interior do moinho, evitando a completa desidratação da gipsita, que pode provocar pega falsa no cimento.

O ensaio de resistência à compressão foi baseado nas recomendações da norma NBR 7215 (ABNT, 1997) com idade de ensaios nas idades 1, 3, 7, 28, 63 e 90 dias. Foram testados três mostras para cada idade e os testes foram realizados no Laboratório de Consultoria e Engenharia da Empresa Totalmix Controle Tecnológico em Concreto, Argamassa e Solos.

A determinação da absorção de água por imersão e índice de vazios seguiram as prescrições normativas da NBR 9778 (ABNT, 2009). Foram moldados três corpos-de-prova (CPs) cilíndricos, com 5 cm de diâmetro por 10 cm de altura, para cada teor de substituição. Após a cura, os CPs foram mantidos por um período de 72 horas na estufa a (105 ± 5) °C para a secagem.

Depois de secos os CPs foram pesados na balança com precisão de 0,01g. E imersos em água em temperatura ambiente logo após a pesagem. Após 72 horas de imersão, os CPs foram levados à fervura e mantidos nesta condição por 5 horas e depois passou pelo processo de resfriamento, até atingir a temperatura de (23 ± 2) °C. Os CPs foram pesados na condição saturada superfície seca e posteriormente, foram pesados na balança hidrostática com precisão de 0,1g.

A absorção de água por imersão de cada corpo-de-prova (A_i), em porcentagem, foi determinada pela equação 3.4.:

$$A_i = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} \cdot 100$$

m_s

A seguir os índices das fórmulas são definidos:

m_{sat} = massa da amostra saturada após imersão e fervura (g);

m_s = massa da amostra seca (g).

O índice de vazios (I_v) de cada amostra, em porcentagem, foi calculado pela equação 3.3.

$$I_v = \frac{m_{\text{sat}} - m_s}{m_{\text{sat}} - m_s} \cdot 100 \quad (3.3)$$

Onde:

m_i = massa da amostra saturada imersa em água após fervura (g).

Resíduo insolúvel é a proporção do cimento que não é solúvel ao ataque de ácido clorídrico, o qual seu valor foi usado como parâmetro para estimar o teor de cinza no cimento.

O ensaio foi realizado de acordo à NBR NM 22 (ABNT, 2012). Logo, foi utilizado um grama de amostra dissolvida em ácido clorídrico, o resíduo restante da solução filtrada, foi aquecida em um cadinho a 900 °C para desseca e pesar.

A porcentagem do resíduo insolúvel é calculada pela seguinte fórmula:

$$RI = \frac{m_2 - m_1}{m} \cdot 100$$

Onde:

m1 = Massa do cadinho, e gramas;

m2 = Massa do cadinho e do resíduo calcinado, e gramas;

m = Massa da amostra utilizada no ensaio, e gramas.

A qualidade de perda ao fogo nas misturas avaliadas foi determinada pelo procedimento descrito na NBR NM 18 (ABNT, 2012). Uma massa do cimento é adicionada a um cadinho e aquecida em mufla a 950 °C por aproximadamente 15

minutos. Após a calcinação, a amostra foi seca em dessecador para então ser pesada até obter uma massa constante. A maior parte deste valor é referente ao dióxido de carbono (CO₂) presente no calcário e parte desta perda também se dá à água evaporada do gesso. Com isso, há um valor alterado de perda ao fogo, que indica uma hidratação avançada do cimento.

A Percentagem de perda ao fogo foi determinada através da fórmula seguinte:

$$PF = \frac{m1 - m2}{m} \cdot 100$$

Onde:

m1 = Massa do cadinho e a massa da amostra ensaiada, e gramas;

m2 = Massa do cadinho e a massa da amostra após a calcinação, e gramas;

m = Massa da amostra utilizada no ensaio, e gramas.

O teor de trióxido de enxofre é limitado a 4,0% e óxido de magnésio 6,5%. A sua quantidade no cimento é resultado da incorporação das cinzas do combustível e forno e também da contribuição do gesso adicionado. Sua concentração nas misturas avaliadas é determinada pelo NBR NM 16 (ABNT, 2012).

Para determinar e garantir a relação água/cimento, inicialmente se fez o ensaio de consistência normal de pasta. A execução deste ensaio foi de acordo com a NBR NM 43 (ABNT, 2003) para elaboração dos corpos de prova.

Esta norma estabelece uma massa de cimento de (500± 0,4) grama para a preparação da pasta. A massa de água deve ser determinada por tentativas e ser medida com exatidão de 0,5 gramas. A mistura cimento/água é submetida a determinados intervalos de tempo e rotações segundo a norma.

Este ensaio foi realizado conforme a NBR NM 76 (ABNT, 1998). Cujo o intuito foi analisar a determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine). A finura do cimento é determinada como superfície específica, observando-se o tempo requerido para uma determinada quantidade de ar fluir

através de uma camada de cimento compactada, de dimensões e porosidade especificadas.

A superfície específica serve principalmente para checar a uniformidade do processo de moagem de uma fábrica. Este método somente permite uma determinação limitada das propriedades do cimento em uso. O método pode não fornecer resultados significativos para cimentos contendo materiais ultrafinos. Sob condições normalizadas, a superfície específica do cimento é proporcional a t , onde t é o tempo para determinada quantidade de ar atravessar a camada compactada de cimento (ABNT, 1998).

Na avaliação de um processo de moagem é importante a determinação da superfície específica, pois materiais com a mesma granulometria podem apresentar superfícies específicas diferentes em decorrência de vazios interiores e da forma e rugosidade das partículas (CORDEIRO, 2006).

De acordo NBR 11579 (ABNT, 1991), a determinação da finura de cimento Portland a partir da peneira 75 μm (peneira de nº 200), por meio de procedimento manual e mecânico.

Pode-se identificar que quanto mais finos tiver o cimento melhor será sua reação e a resistência mecânica. Logo, a finura corresponde à área específica de contato dos grãos de cimento com a água da mistura e é tanto maior quanto mais eficiente for a moagem do clínquer com gesso.

Diante disso, o cimento mais fino possui uma maior superfície específica, o que faz com que as reações de endurecimento e início de pega ocorram mais rapidamente. Logo, analisa-se que esta propriedade influencia no comportamento do cimento, na velocidade de endurecimento e na reatividade.

Um cimento misturado com certa quantidade de água, de modo a obter uma pasta plástica, começa a perder esta plasticidade depois de certo tempo. O tempo que decorre desde a adição de água até o início das reações com os compostos do cimento é o chamado tempo de pega.

Este ensaio foi avaliado de acordo com a NBR NM 65 (ABNT, 2003) que escabece o método de determinação do tempo pega da pasta de cimento Portland utilizado o aparelho de Vicat e agulhas de Vicat, que sob a ação de um peso específico penetra na pasta de consistência normal colocada em um molde especial para determinar os tempos de início de final de pega.

A massa específica das amostras foi determinada pelo Frasco de Le Chatelier, segundo NBR NM 23 (ABNT, 2000). O método se baseia na norma NBR 6474 NM 23 (2000), onde frasco de Le Chatelier deve ser preenchido com um líquido que não reaja quimicamente com o material e que tenha densidade igual ou superior a $0,731 \text{ g/cm}^3$ a 15°C e inferior a dos materiais ensaiados, até o nível compreendido entre as marcas correspondentes a zero e 1 cm^3 .

Diante disso, coloca-se uma massa conhecida do material em ensaio, que provoque o deslocamento do líquido no intervalo compreendido entre as marcas de 18 cm^3 e 24 cm^3 , da escala graduada do frasco. O material é colocado em pequenas porções no frasco, tendo o cuidado para que não haja aderência de material nas paredes internas do mesmo. Tampa-se o frasco e o gira, até que não subam bolhas de ar para a superfície do líquido. Registra-se a leitura final.

A massa específica foi determinada através da fórmula seguinte:

$$\delta = m/v$$

Onde:

δ = Massa específica do material ensaiado em gramas por centímetros cúbicos;

m = Massa do material ensaiado, em gramas;

v = Volume deslocado pela massa do material ensaiado ($v_2 - v_1$), em centímetros cúbicos;

V_1 e V_2 são os valores corrigidos de V_1 e V_2 respectivamente, a partir da calibração da escala do frasco volumétrico, em centímetros cúbicos.

A caracterização mineralógica dos cimentos foi obtida através da Difração de Raios X (DRX), pelo método do pó, realizado no Laboratório de Análises Químicas do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará – UNIFESSPA.

As análises foram realizadas em difratômetro modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Θ/Θ) e com tubo de raios-x cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00, foco fino longo, 2200W, 60kv e filtro $K\beta$ de Níquel. O detector utilizado foi do tipo RTMS, X'Celerator.

A coleta dos difratogramas foi realizada com passo angular de $0,02^\circ$ e o tempo por passo 0.5s. A aquisição dos dados foi feita com o software X'Pert Data Collector, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o software X'PertHighScore versão 2.1b, também da PANalytical.

A Difração de raio X é um ensaio que auxilia na avaliação da reatividade do material, foi executado com o propósito de se identificar as fases, amorfa ou cristalina, dos minerais que constituem o rejeito de manganês. Indicando, caso haja predominância da forma cristalina, baixa atividade e caso apresente-se amorfo, maior potencial pozolânico.

Os materiais com fases cristalinas se caracterizam por apresentarem em seus difratogramas formas com intensa quantidade de picos, enquanto que os materiais com fases amorfas se caracterizam por apresentarem curvas com formas abauladas e ausência de picos.

Portanto, um material cristalino é aquele em que os átomos estão situados em um arranjo que se repete, ou periódico, ao longo de grandes distancias atômicas (CALLISTER, 2014).

Foi realizado a caracterização de reatividade álcalis agregado, conforme NBR 15577-4 (ABNT, 2008), de acordo com essa norma foram moldados três (03) prismas de argamassa misturados em um misturador mecânico (argamassadeira), com o seixo disponível na região metropolitana de Belém (origem: Ourém – PA). Na dosagem foram utilizados 990g (gramas) para cada cimento em frações

granulométricas conforme solicita a norma, 440 g de amostra de cimento e 206,8 litros de água.

Depois de moldados, foram colocados em câmara úmida por 24 horas, após esse período, os prismas de argamassa foram desmoldados e alocados em um recipiente com água e levados a estufa com 80°C de temperatura por 24 horas. Posteriormente, foram submetidos a um banho térmico em torno de 80°C de solução de hidróxido de sódio (NaOH), por 28 dias de imersão, somando 30 dias de idade. Em seguida, foram realizadas leituras periódicas do comprimento das barras conforme preconiza a norma. Os resultados de expansão foram avaliados após 30 dias, contados a partir da data da confecção das barras.

De acordo com a NBR 15577-4 (ABNT, 2008), são considerados potencialmente reativos aos álcalis, os agregados que apresentarem expansões maiores que 0,19% e, potencialmente inócuos, agregados com expansões inferiores a esse valor, sendo que o cálculo sempre considera a média dos três (03) primas de argamassa.

Análise térmica foi determinada através do equipamento SDT Q600, ilustrado na Figura 4.2 a massa das amostras foi de aproximadamente 10 mg e utilizado cadinho de platina. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (N₂) e fluxo do registrador de 200 ml/min.

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

O ensaio foi realizado no laboratório do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ.

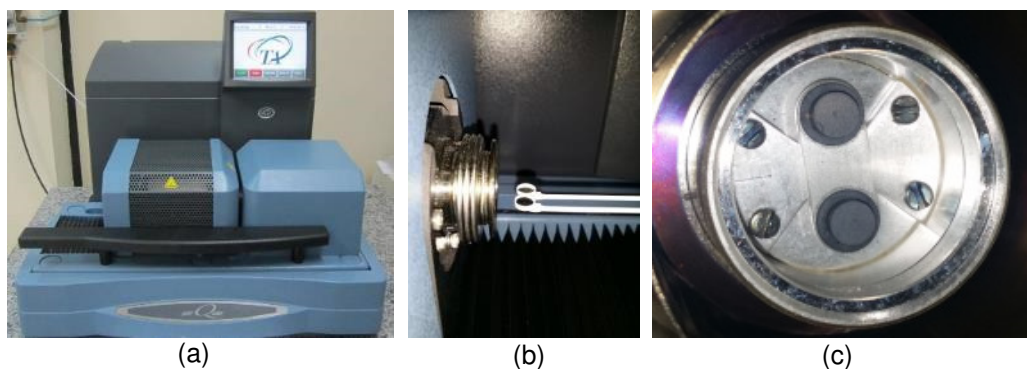


Figura 4.2 – (a) Equipamento utilizado para análise térmica, (b) detalhe do cadinho (c) detalhe balança do equipamento (OLIVEIRA, 2015).

Por ter uma estrutura heterogênea e complexa, a argamassa possui relações estrutura-propriedade que constituem uma fase importante para entendimento do seu comportamento. A aplicação de técnicas de microscopia eletrônica de varredura torna possível analisar a estrutura superficial de uma dada amostra, assim como a estrutura dos materiais constituintes das argamassas, até uma escala micrométrica auxiliando na explicação do comportamento mecânico e interpretação dos resultados.

As análises de MEV foram realizadas através de amostras retiradas de fragmentos dos corpos de prova oriundos do ensaio de resistência à compressão e foram realizadas Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo VEGA 3 SBU da TESCAN com - SISTEMA DE MICRO-ANÁLISE - EDS, modelo AZTec Energy X-Act, resolução 129eV, marca Oxford em imagens de elétrons retroespalhados, ilustrado na Figura 4.3, do Laboratório de Técnicas Analíticas do IFPA Campus Belém. As amostras foram metalizadas em condutor de carbono no porta amostras e previamente recobertas com ouro para se tornarem condutoras e mais apropriadas à análise ao MEV. O MEV foi operado sob uma tensão de aceleração no modo “Analy” e em baixo vácuo.



Figura 4.3 - Equipamento de utilizado para caracterização microestrutural: microscópio de bancada eletrônico de varredura.

4.2.1 Caracterização Física e Química do Clínquer, Gipsita e Escória Granulada de Alto Forno

O clínquer utilizado na pesquisa foi analisado quimicamente através da Fluorescência de Raios X (FRX), realizado no Laboratório de Análises Químicas do Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Estado do Pará.

As análises foram realizadas por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, utilizando espectrômetro WDS sequencial, modelo *Axios Minerals* da marca PANalytical, com tubo de raios-X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW. Na preparação utilizou-se: pastilha Prensada com 5 g de amostra e 1,5 g de aglomerante (cera de parafina). Em sequência, essa mistura foi prensada com uma carga de 20 toneladas. As aquisições e tratamento dos dados foram realizados através do software SuperQ Manager da PANalytical. A tabela 4.2 apresenta os resultados de caracterização química e de perda ao fogo e resíduos insolúveis do clínquer utilizado na produção dos cimentos.

Tabela 4.2 - Fluorescência de Raios X do Clínquer.

Propriedade		Percentual
Resíduo Insolúvel		0,60%
Perda ao Fogo		2,30%
Óxidos	Cal Livre	1,50%
	SO ₃	1,20%
	SiO ₂	20,10%
	Al ₂ O ₃	6,00%
	Fe ₂ O ₃	4,10%
	CaO	65,10%
	MgO	2,00%
Compostos	C ₃ S	60,60%
	C ₂ S	11,40%
	C ₃ A	8,20%
	C ₄ AF	13,90%

Utilizou-se a gipsita proveniente da cidade Grajaú, no estado do Maranhão. Para a confecção dos cimentos, foi realizado à análise e composição química, através do ensaio de espectroscopia por fluorescência de raios X, para conhecer os percentuais de óxido de enxofre.

Para verificação da distribuição granulométrica, foi verificado o percentual retido nas peneiras 11, 4,75, 3,35 e 0,425 milímetros. A tabela 4.3 apresenta os resultados de químicos e físicos da gipsita empregada.

Tabela 4.3 – Resultados Químicos e físicos da Gipsita empregada.

Propriedade		Percentual
Óxidos	SO ₃	41,70%
	CaO	41,20%
	SiO ₂	5,64%
	P ₂ O ₅	2,31%
	Al ₂ O ₃	1,58%
	Fe ₂ O ₃	0,42%
	K ₂ O	1,58%
Percentual Retido	# 11,00 mm	60,60%
	# 4,75 mm	11,40%
	# 3 mm	8,20%
	# 11,00 mm	13,90%

Foi utilizada escória granular (vítreo), da siderurgia Gusa Nordeste, localizada no município de Açailândia, no estado do Maranhão.

A caracterização química da amostra foi utilizada a análise por Fluorescência de Raios X (FRX), realizado no Laboratório de Análises Químicas do Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Pará.

As análises foram realizadas por meio de Espectrometria por Fluorescência de Raios-X, utilizando o espectrômetro WDS sequencial, modelo Axios Minerals da marca PANalytical, com tubo de raios-X cerâmico, ânodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW. Na preparação foi utilizada pastilha prensada com 5 g de amostra e 1,5 g de aglomerante (cera de parafina). A mistura foi prensada com uma carga de 20 toneladas. As aquisições e tratamento dos dados foram realizados pelo software SuperQ Manager da PANalytical.

A finura foi obtida pelos percentuais retidos nas peneiras de abertura de malha de 11,00 mm, 4,8 mm, 3,4 mm e 0,43 mm (milímetros).

Na Tabela 4.4 apresentam-se as características químicas e físicas deste material.

Tabela 4.4 – Resultados químicos e físicos da escória granulada de alto forno utilizada.

Propriedade		Percentual
Resíduo Insolúvel		3,50%
Umidade		6,00%
Óxidos	SiO ₂	39,40%
	Al ₂ O ₃	19,30%
	Fe ₂ O ₃	3,20%
	CaO	30,00%
	MgO	3,20%
Percentual Retido	# 11,00 mm	2,66%
	# 4,75 mm	1,10%
	# 3,35 mm	7,50%
	# 0,425 mm	93,97%

4.3 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.3.1 Caracterização Físico e Química

Os resíduos insolúveis das amostras se mantiveram constantes em 1,2%, dentro do limite normativo que indica valores menores ou iguais a 2,5%, segundo NBR NM 22 (ABNT, 2012).

Os resultados encontrados em relação à perda ao fogo se enquadram nos requisitos impostos da NBR NM 18 (ABNT, 2012).

No que tange o teor de trióxido de enxofre e óxido de magnésio, os resultados ficaram dentro do estipulado pela NBR NM 16 (ABNT, 2012).

O percentual de material retido nas peneiras 200 e 325 mesh, foi encontrado, de acordo com a NBR 11579 (ABNT, 2013).

A finura do cimento foi determinado pela NBR NM 76 (ABNT, 1998), cujo seu método é mais comparativo que absoluto, portanto, requer uma amostra de superfície específica conhecida. Portanto, a medida foi feita pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine) e serviu principalmente para checar a uniformidade do processo de moagem.

A massa específica das amostras foi determinada pelo Frasco de Le Chatelier, segundo NBR NM 23 (ABNT, 2000). Este método se baseia na norma NBR 6474 NM 23 (2000).

Podemos observar todos os resultados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Resultados químicos e físicos das amostras de cimento.

Características	Norma	Limite Normativo	CRef	C30RSM	C50RSM	C70RSM
Óxido de Magnésio	NBR NM 16 (ABNT, 2012)	≤ 6,5	2,20%	2,30%	2,30%	2,30%
Trióxido de Enxofre	NBR NM 16 (ABNT, 2012)	≤ 4,0	3,20%	3,20%	3,50%	3,80%
Resíduo Insolúvel	NBR NM 22 (ABNT, 2012)	≤ 2,5	1,20%	1,20%	1,20%	1,20%
Perda ao Fogo	NBR NM 18 (ABNT, 2012)	≤ 6,5	4,60%	4,50%	4,30%	4,30%
Finura #200 mesh (%)	NBR 11579 (ABNT, 2013)	≤ 12,0	1,20%	1,20%	1,20%	1,20%
Finura #325 mesh (%)	NBR 11579 (ABNT, 2013)	-	9,50%	9,50%	9,50%	9,20%
Área Específica (cm ² /g)	NBR NM 76 (ABNT, 1998)	≥ 2600	3839	3935	4014	4225

4.3.2 Ensaio de Resistência à Compressão, Absorção de Água Por Imersão e Índice de Vazios

A avaliação da resistência à compressão em argamassas com os cimentos desenvolvidos, foi com a intenção de avaliar a influência dos diferentes percentuais de substituição da escoria granulada pelo RFSMC.

De acordo com a Figura 4.4, observou-se que numericamente, os resultados mostraram que a substituição da escória granulada, por RFSMC incrementou a resistência à compressão na amostra C70RSM e reduziu nas amostras C50RSM e C30RS.

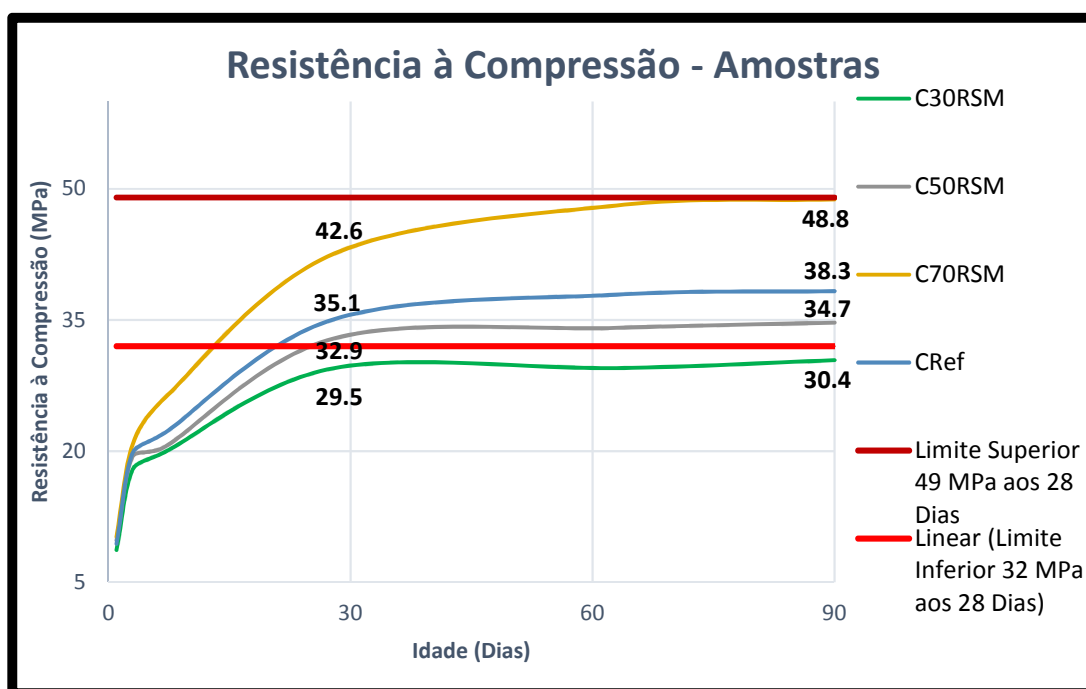


Figura 4.4– Resistência à Compressão das Amostras de Cimento

A maioria das adições minerais inclui alguma forma de sílica vítrea que pode compatibilizar com a cal na presença de água, à temperatura ambiente, para formar silicato de cálcio hidratado idêntico aquele formado pela hidratação do cimento. No entanto, conforme Aïtcin (2009), alguns fílers empregados como adição ao cimento não possuem essa propriedade, sendo utilizado com finalidade exclusivamente pela sua presença física, gerando assim um efeito micro fíler, que é responsável por aumentar a densidade da mistura resultante do preenchimento dos vazios pelas minúsculas partículas das adições, cujo diâmetro médio de partícula, deve ser semelhante ou menor que o do cimento (PILAR, 2012).

Alguns fatores poderiam contribuir para esse resultado, dentre eles: a finura do resíduo, que é um importante parâmetro que influencia o efeito nucleação heterogênea; a área superficial específica que, quando associada a uma função eficiente, pode ser utilizada para descrever o aumento do grau de hidratação ou resistência à compressão das argamassas resultante dos efeitos físicos das adições minerais (LAWRENCE, 2005).

Compreende-se que a amostra C50RSM, ganhou menos resistência em relação as amostras C30RSM e CRef, porém menos que em comparação com a C70RSM. Uma possível interpretação física no caso de pó inerte é que uma partícula da mistura deve influenciar a cinética de hidratação do próprio grão de cimento apenas se ambas as partículas estiverem suficientemente perto para interagirem entre si. Quando a quantidade de mistura mineral é pequena (RFSMC).

A substituição parcial da escória granulada por resíduo silício metálico calcinado no cimento Portland composto surtiu efeito aparentemente pouco significativo, como podemos observar na absorção de água total e, no índice de vazios, como pode-se observar nas figuras 4.5 e 4.6. Observou-se uma maior variação na absorção de água entre as argamassas C70RSM e a Cref. A argamassa C70RSM foi a que menos absorveu água, cerca 15,96%, no entanto, as argamassas C30RSM e C50RSM absorveram mais água em relação a Cref, 18,63% e 9,8% respectivamente.

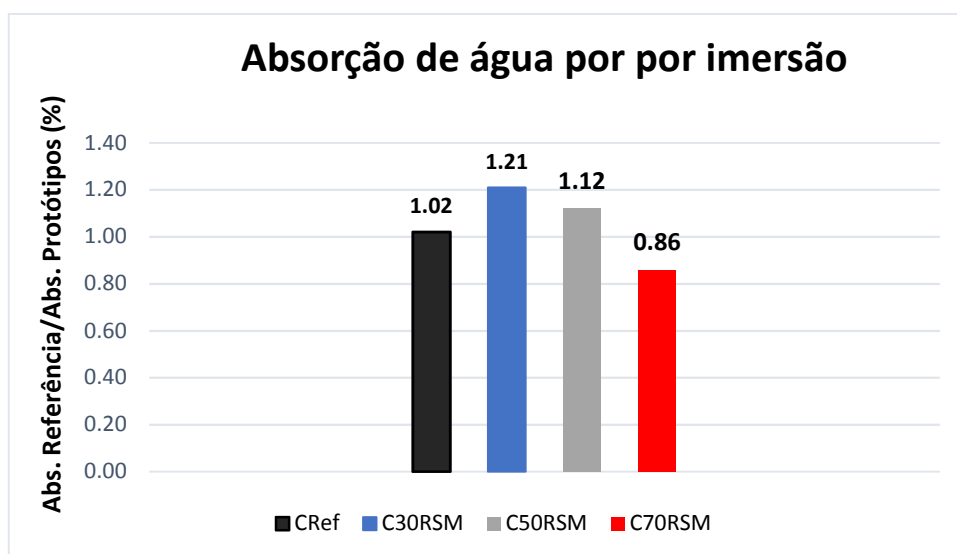


Figura 4.5 – Resultados das Análises de Absorção de Água por Imersão das Amostras.

Já para o índice de vazios (FIGURA 4.5), observou-se que a argamassa C30RSM não variou significativamente em relação a Cref, cerca de 4,95% a mais assim como, a argamassas C50RSM, que absorveu 7,92% superior. Todavia, C70RSM absorveu 17,82% menos de água em relação Cref.

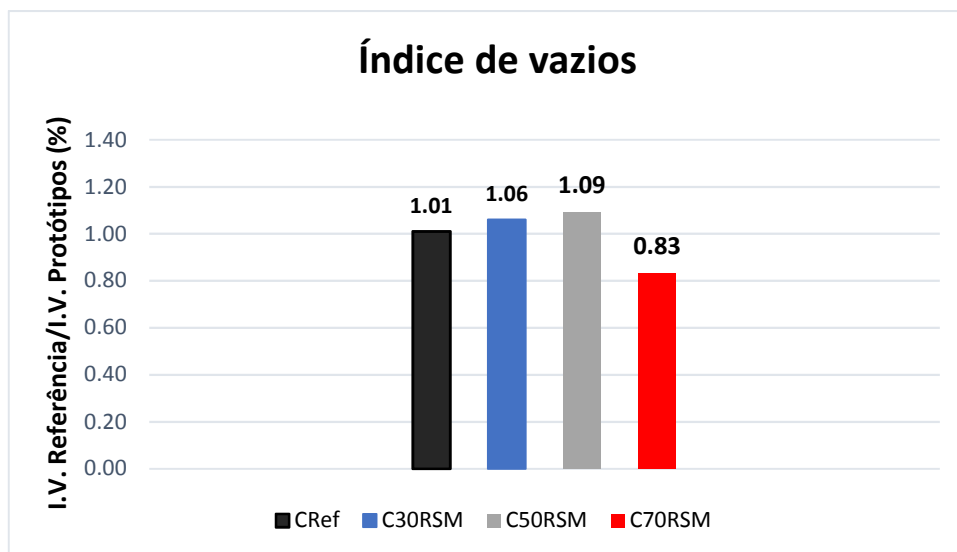


Figura 4.6 – Resultados das Análises de Índice de Vazios das Amostras

Observou que em ambos os resultados acima, as argamassas com substituição parcial da escória granulada por resíduo silício metálico calcinado no cimento Portland composto obtiveram um impacto positivo em relação à argamassa de referência, melhorando significativamente o desempenho para a amostras C70RSM.

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

Han et al (2017) estudaram os efeitos da substituição de cimento por rejeito de minério de ferro, e concluíram que as amostras contendo rejeito de minério de ferro apesar de exibir uma baixa atividade de hidratação nas idades avançadas, seu efeito fíler promove significativamente a hidratação do aglutinante composto aumentando a densidade da pasta, estrutura de poro fino de pasta endurecida e alta resistência à compressão da argamassa.

Esse comportamento apontado pela absorção total de água, bem como, o menor índice de vazios corrobora para às respostas encontradas relacionadas às resistências à compressão das argamassas com substituição parcial da escória

granulada por resíduo silício metálico calcinado no percentual de 70%. Contudo, apenas esses estudos não são suficientes para afirmarmos a eficiência da aplicabilidade do fíler no cimento Portland nas propriedades das argamassas. No entanto, pode-se inferir que o resíduo RFSMC atende o objetivo a que se destina a pesquisa.

4.3.3 Pasta de Consistência Normal

Para determinar e garantir a relação água/cimento, inicialmente se fez o ensaio de consistência normal de pasta. A execução deste ensaio foi realizada de acordo com a NBR NM 43 (ABNT, 2003) para elaboração dos corpos-de-prova.

Essa norma estabelece uma massa de cimento de $(500 \pm 0,4)$ grama para a preparação da pasta. A massa de água deve ser determinada por tentativas e ser medida com exatidão de 0,5 gramas. A mistura cimento/água é submetida a determinados intervalos de tempo e rotações segundo a norma. A tabela 4.6 abaixo apresenta os resultados das análises dos ensaios da pesquisa.

Tabela 4.6 - Determinação da Pasta de Consistência Normal

Determinação da pasta de consistência normal	
Cimento	Consistência (%)
CRef	29,00%
C30RSM	29,50%
C50RSM	28,00%
C70RSM	29,00%

4.3.4 Início e Fim de Pega

Um cimento misturado com certa quantidade de água, de modo a obter uma pasta plástica, começa a perder esta plasticidade depois de certo tempo. O tempo que decorre desde a adição de água até o início das reações com os compostos do cimento é o chamado tempo de pega (NEVILLE, 2016).

Este ensaio foi avaliado de acordo com a NBR NM 65 (ABNT, 2003), o qual estabelece o método de determinação do tempo pega da pasta de cimento Portland utilizando o aparelho de Vicat e agulhas de Vica, que sob a ação de um peso específico penetra na pasta de consistência normal colocada em um molde especial para determinar os tempos de início de final de pega. Na tabela 4.7, pode-se observar os resultados das análises de início e fim de pega.

Tabela 4.7 – Resultados das Análises de Início e Fim de Pega das Amostras

Início e Fim de Pega		
Cimento	Início de Pega (min)	Fim de Pega (min)
Limite Normativo	≥ 60	≤ 600
CRef	180	220
C30RSM	180	220
C50RSM	180	220
C70RSM	180	210

4.3.5 Avaliação de Absorção de Água por Capilaridade

A substituição parcial da escória granulada por resíduo silício metálico calcinado surtiu efeito na absorção de água capilar (Figura 4.7). Ao longo dos vinte e oito dias as argamassas C30RSM, C50RSM, C70RSM e Cref obtiveram um comportamento semelhante até o período de 24 horas, distinguindo-se da amostra C30RSM.

A partir das 24 horas as amostras C50RFSM e Cref, indicaram um comportamento similar distinguindo-se das amostras Cref e C70RSM, sendo esta última apresentando uma diminuição da taxa de absorção capilar, quando comparados com as outras amostras, e quanto maior o intervalo de tempo, maior essa diferença. De forma geral, as amostras C70RSM e C50RSM, apresentaram um bom desempenho na taxa de absorção capilar, em comparação ao concreto de referência.

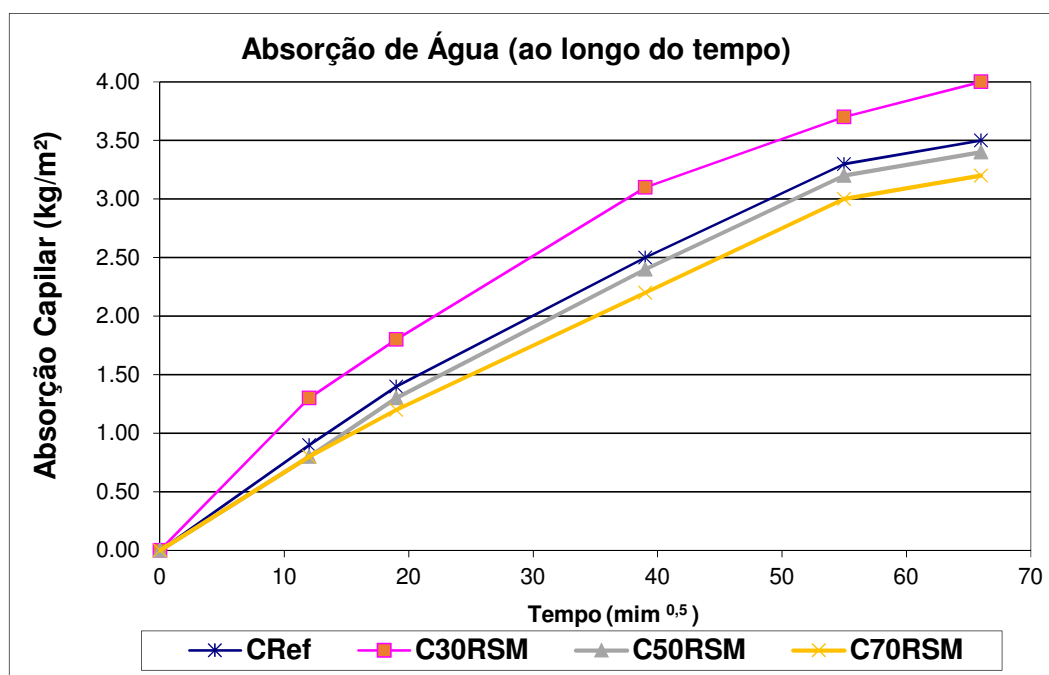


Figura 4.7 – Absorção de Água (ao longo do tempo)

Quanto às respostas da absorção de água por capilaridade, alguns fatores poderiam contribuir para esse resultado. Em primeiro lugar, a propriedade física da absorção capilar em concretos e argamassas é dependente da distribuição e tamanho dos poros presentes nesses materiais (SMYL *et al.*, 2016).

Em segundo lugar, esse comportamento pode ser atribuído, pelo fator de empacotamento, um melhor empacotamento da mistura resulta em sistemas com menos porosidade (CARASEK, 2016). Em terceiro lugar, a fraca trabalhabilidade do concreto diminui a compactação e aumenta a porosidade do concreto. O aumento da porosidade diminui a densidade e eleva a taxa de absorção de água (GANESH PRABHU *et al.*, 2014).

Observou-se que as amostras C50RSM e C70RSM obtiveram uma redução na taxa de absorção capilar em relação a amostra referência. No entanto, pode-se destacar um significativo aumento na absorção para amostra C35RSM.

Para Shettima (2016) a diminuição relativa das capacidades de absorção deve-se provavelmente ao aumento do processo de hidratação e finura dos

resíduos, que ocupam tanto os macros como os micros poros na mistura. Em outras palavras, o conteúdo dos resíduos influencia o refinamento de poros e grãos do cimento.

Desta forma, a substituição parcial de escória granulada por este resíduo mineral na produção de cimento Portland composto tipo E, principalmente para os percentuais de 50 e 70% de substituição, tornam-se uma alternativa viável, visando à diminuição do acúmulo de resíduos nos pátios de descarte, assim como, ajuda diretamente na redução da exploração de jazidas naturais.

4.3.6 Avaliação da Reação Álcalis Agregado

Para estudar a aplicabilidade do RFSM, como substituição a escória granulada, investigou-se sua reação álcali-agregado. A Figura 4.8 apresenta o gráfico das expansões ao longo do tempo. Pode-se observar que o RFSM se classificou como material potencialmente inócuo, por apresentar expansões inferiores a 0,19% conforme classifica a NBR 15577-4 (ABNT, 2008), portanto, a sua aplicabilidade como adição em cimentos compostos tipo E se torna relevante.

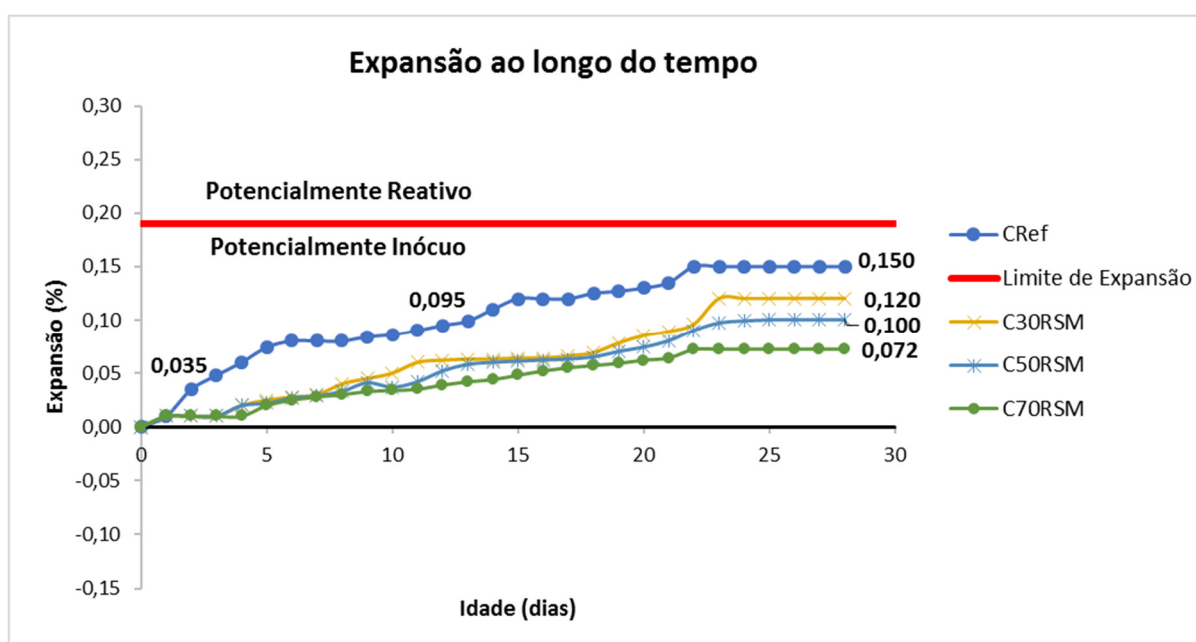


Figura 4.8 – Ensaio de RAA das Amostras Analisadas

Observa-se na figura 4.1, que todas as amostras com substituição parcial, tiveram redução nas expansões em relação ao Cref ao longo de todo o período de ensaio, com maior destaque para a amostra C70RSM que reduziu em 48% nos últimos 15 dias de ensaio. Todas as expansões das amostras se situaram abaixo do limite de expansão estabelecido pela NBR 15577-4 (ABNT, 2008).

4.3.7 Análise Térmica

A curva de TG (termogravimetria) mostra a perda de massa com a temperatura da fibra e a de DTG a taxa de variação da sua perda de massa. A análise térmica diferencial é (DTA) é uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Essas medições de temperatura são diferenciais, pois registra-se a diferença entre a temperatura da referência T_r , e a da amostra T_a , ou seja ($T_r - T_a = \Delta T$), em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear ($dT/dt = Ct$) (IONASHIRO, 2004 *apud* OLIVEIRA, 2015).

Por meio do DTA pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelação, inversões de estruturas cristalinas) ou reações de desidratação, de dissociação e de decomposição e outras capazes de causar variações de calor. Em geral transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos, enquanto que cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem efeitos exotérmicos (IONASHIRO, 2004 *apud* OLIVEIRA, 2015).

As Figuras 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 mostram os resultados das análises térmicas (ATD-ATG) das amostras de cimento CRef, C30RSM, C50RSM e C70RSM. Os comportamentos das curvas termodiferencial e termogravimétrica foram muito semelhantes para as quatro amostras, tendo em vista que ambas são constituídas pelas mesmas fases mineralógicas, no caso óxido de cálcio, sílica e alumina.

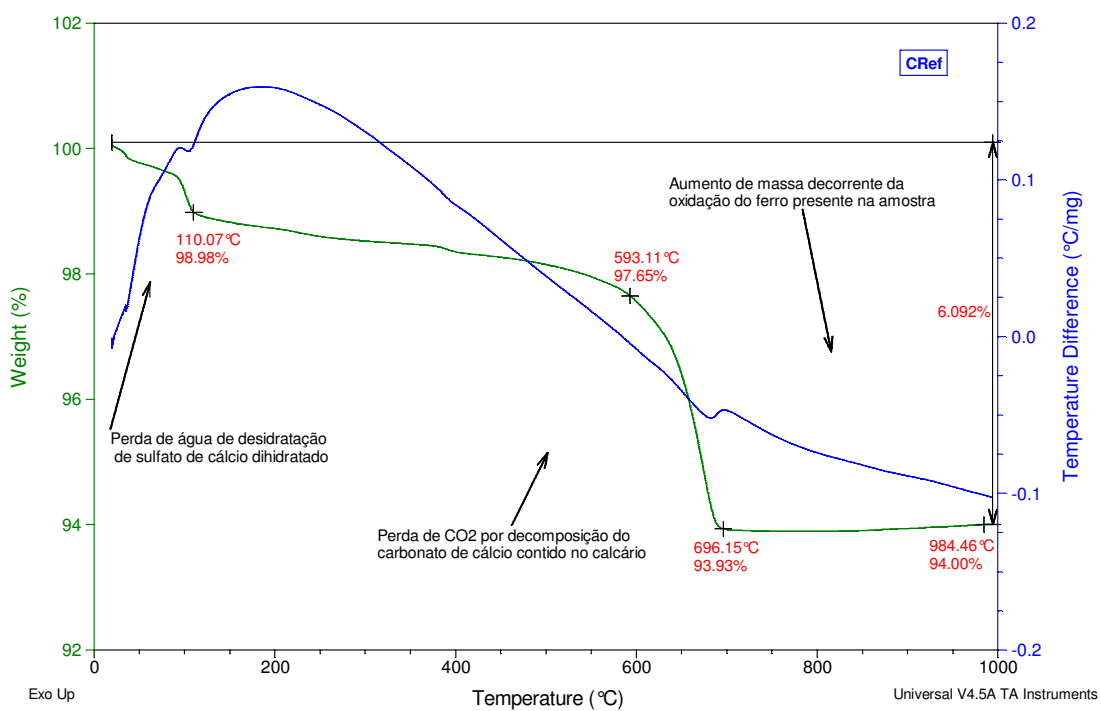


Figura 4.9 – ATD/ATG da amostra CRef.

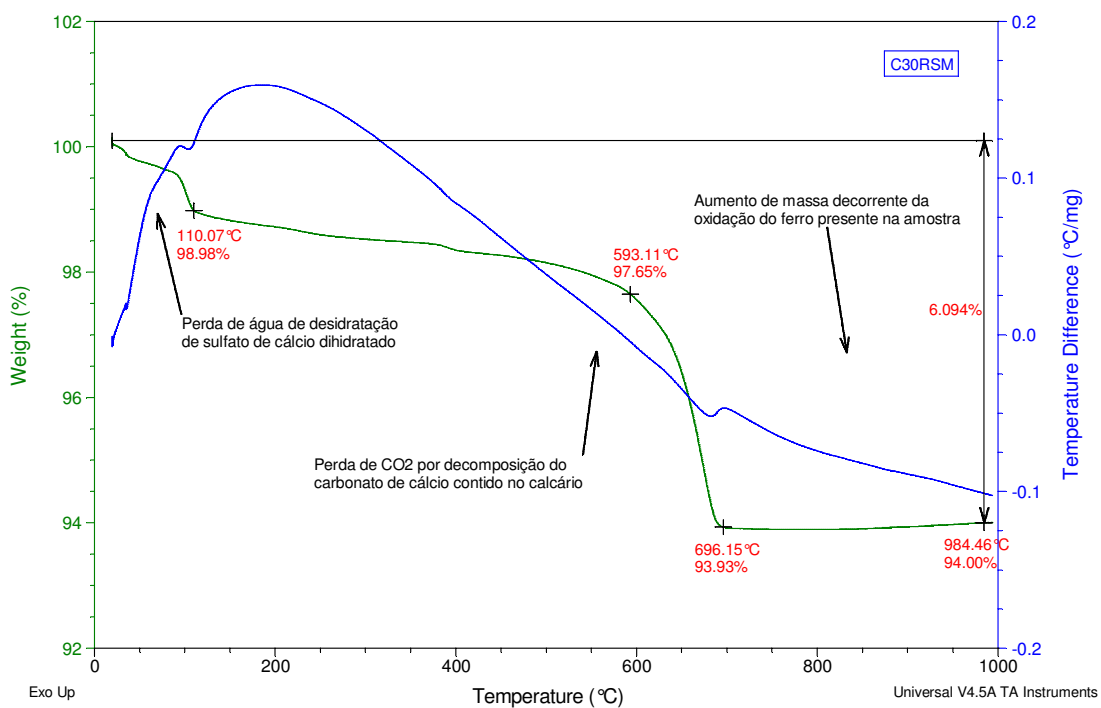


Figura 4.10 – ATD/ATG da amostra C30RSM.

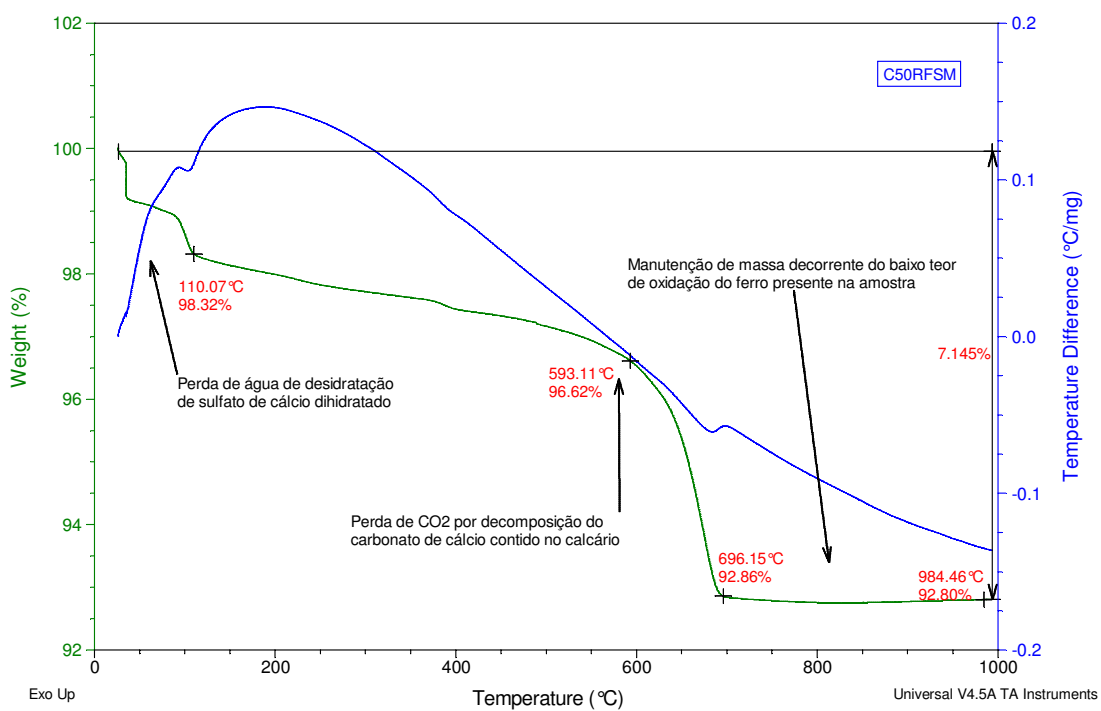


Figura 4.11 – ATD/ATG da amostra C50RSM.

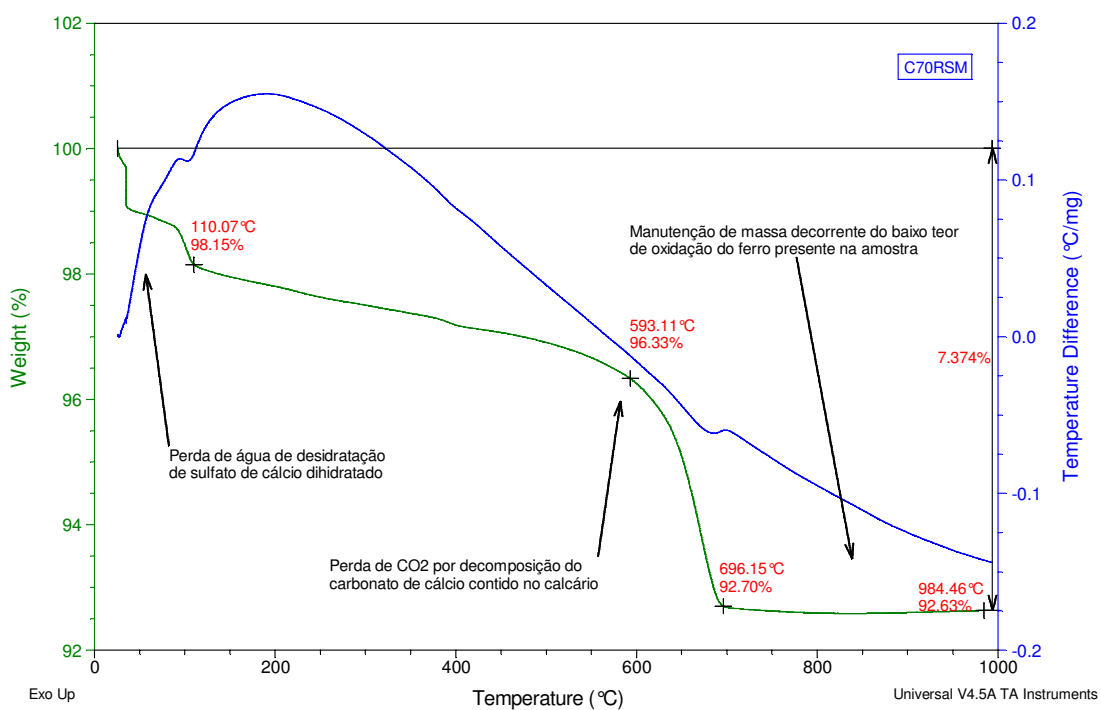


Figura 4.12 – ATD/ATG da amostra C70RSM.

Devido à semelhança no comportamento dos termogramas, as considerações expostas a seguir dizem respeito às quatro amostras. O primeiro evento térmico ocorre no intervalo de temperatura entre 21°C e 93°C, que corresponde a uma perda de massa de aproximadamente 1,0%, no qual há um pico endotérmico próximo a 95°C, segundo (DWECK, 2008) isto se deve a uma rápida perda de umidade superficial, de fases gasosas adsorvidas na superfície e nos nanoporos das amostras, da água nos vazios da estrutura. Entre 93°C e 593°C, uma perda de massa mais significativa, relativa à maior perda de água de desidratação de sulfato de cálcio dihidratado.

Já entre aproximadamente 593°C e 696 °C, apresenta de novo perda de massa, segundo (DWECK, 2008) esse comportamento é decorrente da perda de CO₂ por decomposição do carbonato de cálcio contido no calcário. Cabe ressaltar que as amostras com maior percentual de escória de alto forno (CRef e C30RFSM), a partir de 696 °C, há um aumento de massa decorrente da oxidação do ferro presente na amostra, visto a análise ter sido feita em presença de ar, o que não acontece com as amostras C50RSM e C70RSM, pois o maior percentual é de sílica e alumina.

4.3.8 Análise Mineralógica

Os difratogramas de Raios-X, com os minerais identificados nas amostras CRef, C30RSM, C50RSM e C70RSM, estão apresentados na Figura (4.13). Em toda, a composição mineralógica é representada por alita, belita, aluminato, ferrita e cal. Outros minerais podem estar presentes em pequenas quantidades, como por exemplo o hemihidratado e gesso, sugeridas a partir da presença apenas do pico principal de cada uma. Na mesma figura, é nítido o aumento da intensidade do pico principal do silicato tricálcico, silicato dicálcico e ferro aluminato, (e diminuição do ferro aluminato), ou seja, o aumento relativo da sua concentração, da amostra C70RSM (mais rica em resíduo calcinado), em direção a amostra C30RSM.

A presença das cinco fases identificadas é esperada, visto que os silicatos são os componentes predominantes no cimento Portland.

REN, WANGA e LI (2017) encontraram valores bastante semelhantes nas análises de cimentos com este mesmo tipo de resíduo adicionado.

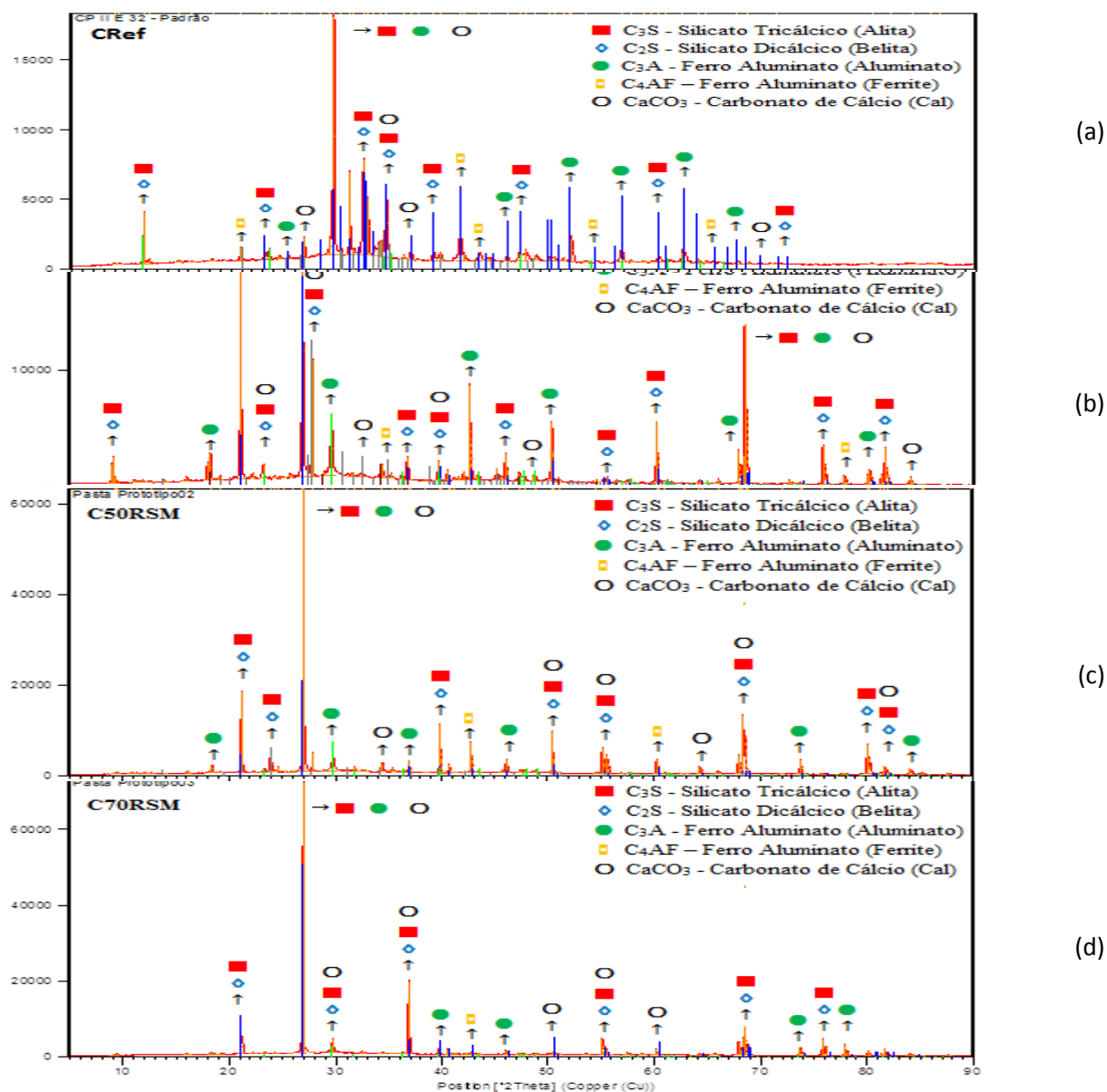


Figura 4.13 - (a) Difratoograma referentes a amostra CRef., (b) Difratoograma referentes a amostra C30RSM, (c) Difratoograma referentes a amostra C50RSM, (d) Difratoograma referentes a amostra C70RSM.

Os difratogramas acima não permitiram definir a proporção entre silicato tricálcico e dicálcico, que é uma informação que pode nos remeter a discussões importantes sobre a reatividade e o comportamento de pega do material analisado. O carbonato de cálcio surge como um componente residual oriundo do processo de

obtenção do clínquer. A identificação da presença de feritas e alumino ferritas é possível com certa dificuldade, devido à sobreposição de linhas cristalográficas.

4.3.9 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

Observou-se nas imagens que ambas as amostras mostraram essencialmente as mesmas microcaracterísticas (figura 4.12), apresentando áreas uniformes com alguns fragmentos espalhados, porém identificou-se que a pasta C70RSM possui mais porosidade e é menos homogêneo em relação a C70RSM. Em relação à análise elementar realizada por EDS mostram a presença dos elementos químicos constituintes e sua quantidade de picos das amostras CRef, C30RSM, C50RSM e C70RSM respectivamente.

Na avaliação qualitativa de micrografia (Figura 4.12) das amostras identificou-se uma concentração de Sílica especificada pela cor amarelo escuro e Cálcio (cor verde), típico de formação de C-S-H da matriz cimentícia, no qual, é o grande responsável pelas propriedades mecânicas da pasta. Porém na figura 4.11, que diz respeito amostra C30RSM, identificou-se a presença do elemento químico Titânio em concentração fora do comum, atribuiu-se este resultado a uma possível contaminação sofrida pela amostra, durante o lixamento e preparação das amostras para as análises de microestrutural.

Na morfologia da pasta ainda da amostra C30RSM, observou-se que os cristais formados estavam espalhados uns dos outros, exibindo-os uma morfologia menos compacta, com mais vazios, o espectro identificou uma concentração de Cálcio, Silício e Alumínio. Enquanto que nas figuras 4.12 e 4.13, indicam as amostras C50RSM e C70RSM respectivamente verifica-se uma estrutura mais detalhada da pasta, observou-se que os cristais formados estavam bastante próximos uns dos outros, gerando uma estrutura com preenchimento dos vazios, sua espectrometria mostrou um pico alto de Silício.

GARCIA, SOARES E FIGUEIREDO (2014) identificaram partículas de hidróxido de cálcio e de sílica ativa aglomerada, do mesmo tipo presente no estudo, mas não foi possível realizar a distinção entre as fases.

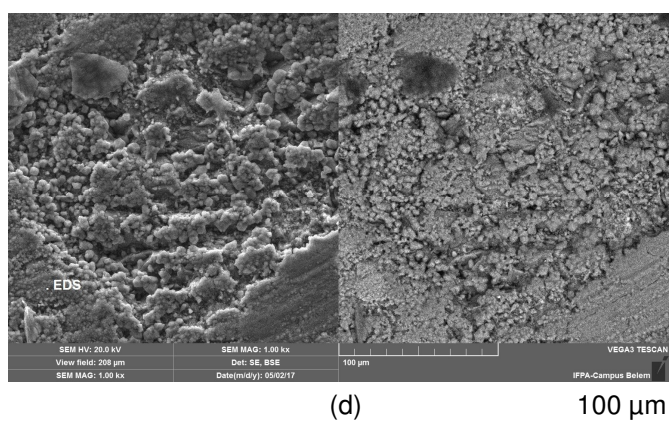
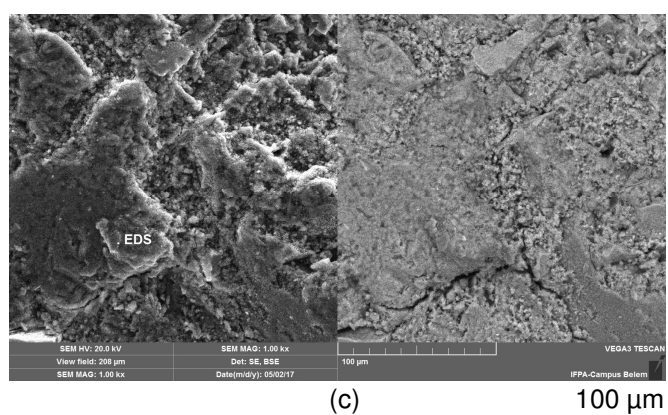
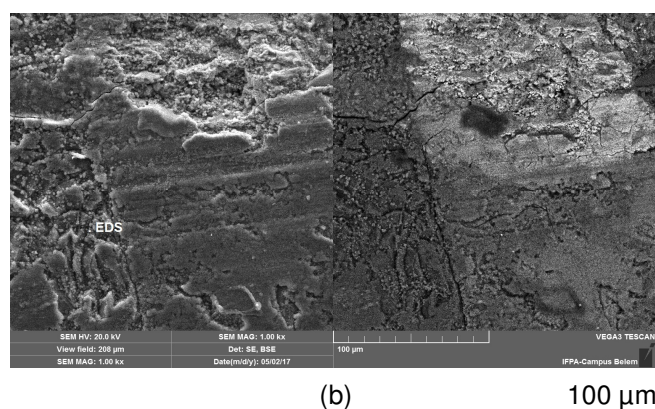
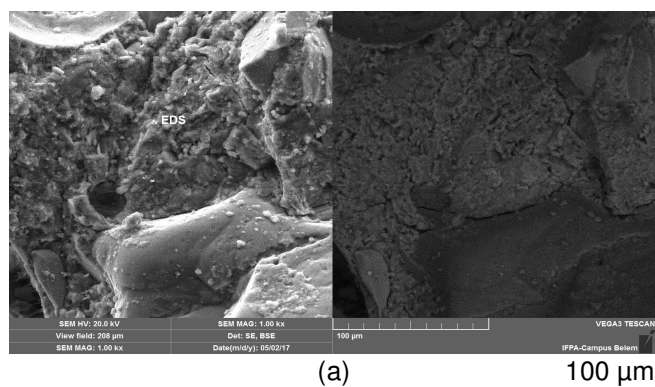


Figura 4.14 – (a) Micrografia da superfície de fratura CRef., (b) Micrografia da superfície de fratura C30RSM, (c) Micrografia da superfície de fratura C50RSM, (d) Micrografia da superfície de fratura C70RSM.

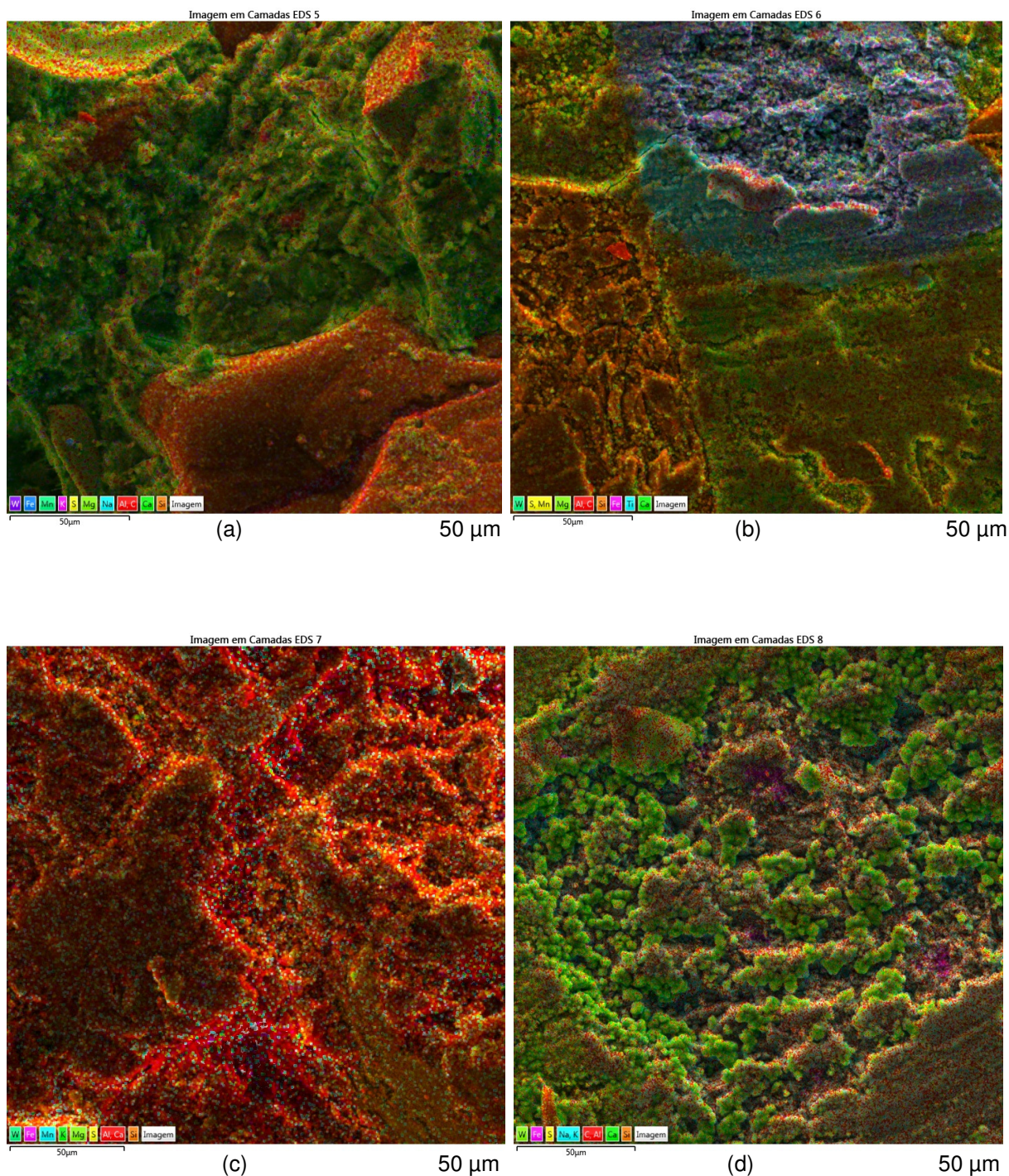


Figura 4.15 – (a) Micrografia qualitativa de elemento da superfície de fratura CRef., (b) Micrografia qualitativa de elemento da superfície de fratura C30RSM, (c) Micrografia qualitativa de elemento da superfície de fratura C50RSM, (d) Micrografia qualitativa de elemento da superfície de fratura C70RSM.

4.4 CONCLUSÕES

Neste capítulo foram apresentadas a influência da adição do RFSCM em substituição parcial à escória granulada de alto forno, verificando e analisando as características físicas, químicas, mineralógica, microestrutural, durabilidade e comportamento térmico dos cimentos tipo E.

Os resultados das análises à compressão mostraram que a substituição da escória granulada de alto forno por RFSCM na amostra C70RSM houve um incremento de 17,61%, porém nas amostras C50RSM e C30RSM, houveram decréscimo de 6,27% e 15,95%, este último inclusive 7,81% abaixo da classe de resistência mínima determinada pela NBR 11578 (ABNT, 1991), que neste caso é 32MPa aos 28 dias.

Na absorção de água total e, no índice de vazios a substituição parcial da escória granulada por resíduo silício metálico calcinado no cimento Portland composto surtiu efeito aparentemente pouco significativo, como podemos observar na absorção de água total e, no índice de vazios. Observou-se uma maior variação na absorção de água entre as argamassas C70RSM e a Cref. A argamassa C70RSM foi a que menos absorveu água, cerca 15,96%, no entanto, as argamassas C30RSM e C50RSM absorveram mais água em relação a Cref, 18,63% e 9,8% respectivamente.

Nos resultados de pasta de consistência normal e início e fim de pega não houveram variações significativas que puderam justificar a influência da adição do RFSCM em substituição parcial à escória granulada de alto forno.

Os resultados da avaliação de absorção de água por capilaridade indicam efeito aparentemente pouco significativo, como podemos observar na maior variação que houve durante o ensaio, aos 66 minutos nas amostras C30RSM, que absorveu 15% a mais e na amostra C70RSM que absorveu 5,8% a menos em relação a CRef.

Na expansão ao longo do tempo para verificação da reação álcalis agregado, os resultados indicam que não há expansões significativas que indiquem reações desta natureza, porém foi possível avaliar que todas as amostras com adição do RFSCM em substituição parcial à escória granulada de alto forno, tiveram expansões inferiores em relação a CRef. C30RSM 20%, C50RSM 33,33% e C70RSM 52%.

Na análise mineralógica foi possível analisar quem toda a composição mineralógica é representada por alita, belita, aluminato, ferrita e cal.

5. CONCLUSÕES GERAIS

Esta pesquisa teve como objetivo geral produzir e avaliar propriedades de cimentos *Portland* composto tipo CP II-E com adição de resíduo industrial de silício metálico, designado como resíduo do pré-separador.

Foram produzidos cimentos CII-E com adição de resíduo de silício, percentualmente com teores em massa de 70%, 50% e 30% em substituição a escória de alto forno, além da situação de referência, o qual nenhum resíduo de silício foi adicionado ao cimento (0%) para efeito comparativo.

Sobre o resíduo de silício, o seu processamento (calcinação) produziu um material de engenharia mais interessante, como esperado e pode-se concluir:

- sob o ponto de vista químico e mineralógico, houve mudanças na estrutura dos minerais, com alterações nos teores de CaO e SiO₂, alteração na relação Si/Al de 56,76 para 64,41 e na soma dos percentuais dos compostos SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ para valor acima de 70%, o que indicou potencial pozolânico, devidamente confirmado por testes de atividade pozolânica com o cimento e com a cal;
- a finura também foi reduzida após a calcinação e análises térmicas de TG/DTG refletiram as diferenças do material silicoso (resíduo) processado e não processado (calcinado);
- a expansibilidade do resíduo manteve-se inócua, independente de sua calcinação.
- não houve concentração significativa de extrato lixiviado, classificando as amostras como não tóxicas. Entretanto, houve concentração superior de Cr para o extrato solubilizado para o resíduo não calcinado e calcinado. O extrato solubilizado do resíduo calcinado também apresentou limite de Mn superior ao estabelecido por normatização. Cabe ressaltar que o cromo e o manganês não foram evidenciados na fluorescência por raios -X. Uma provável contaminação das amostras durante a sua preparação pode ter ocorrido.

Sobre os cimentos produzidos, houve viabilidade técnica e os cimentos apresentaram desempenho satisfatório. Especificamente:

- os parâmetros físicos de resíduos insolúveis, perda ao fogo, finura e massa específica apresentaram valores iguais ou muito próximos para todos os cimentos. Houve apenas uma pequena alteração de 4,5% no tempo de fim de pega do cimento com 70% de resíduo de silício em relação aos demais cimentos. A área específica foi maior para os cimentos com maior teor de silício, possivelmente influenciado pelo tamanho dos grãos do resíduo calcinado.
- a resistência à compressão da argamassa produzida com o maior teor de resíduo apresentou maior valor (49 MPa), seguida pela argamassa referência (39 MPa), argamassa com 50% de resíduo (35 MPa) e, por fim, argamassa com 30% de resíduo (30 MPa).
- em relação a absorção de água, a argamassa C70RSM foi a que menos absorveu água (16%) e as argamassas C30RSM e C50RSM absorveram mais água em relação a Cref, 18,63% e 9,8% respectivamente.
- O índice de vazios dos cimentos com substituição parcial da escória granulada por resíduo silício metálico calcinado obtiveram um impacto positivo em relação à argamassa de referência, melhorando significativamente o desempenho para a amostra C70RSM.
- Nos parâmetros de absorção de água por capilaridade com maior teor de resíduo apresentou menor taxa de absorção capilar em relação a amostra referência. No entanto, pode-se destacar um significativo aumento na absorção para amostra C30RSM.
- Os teores crescentes de adição de resíduo de silício indicaram redução progressiva da expansão álcali agregado, possivelmente devido aumento significativo nos percentuais de silicatos e aluminatos.
- Em toda a composição mineralógica é representada por alita, belita, aluminato, ferrita e cal. Outros minerais podem estar presentes em pequenas quantidades, como por exemplo o hemihidratado e gesso, sugeridas a partir da presença apenas do pico principal de cada uma.

porém é nítido o aumento da intensidade do pico principal do silicato tricálcico, silicato dicálcico e ferro aluminato, (e diminuição do ferro aluminato), ou seja, o aumento relativo da sua concentração, da amostra C70RSM (mais rica em resíduo calcinado), em direção a amostra C30RSM.

- Nas análises de Microscopia Eletrônica por Varredura, apresentou cristais espalhados uns dos outros nas amostras C30RSM, exibindo-os uma morfologia menos compacta, com mais vazios, o espectro identificou uma concentração de Cálcio, Silício e Alumínio. Já nas amostras C50RSM e C70RSM verifica-se uma estrutura mais detalhada da pasta, observou-se que os cristais formados estavam bastante próximos uns dos outros, gerando uma estrutura com preenchimento dos vazios, sua espectrometria mostrou um pico alto de Silício.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete: ASTM C 876, 6p. In: Annual book of ASTM standards. Philadelphia, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). Uma breve história do cimento Portland. Disponível em: <<http://www.abcp.org.br>>. Acesso em 25 de jun. de 2017.

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

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

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

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

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11578: Cimento Portland Composto - Especificação. Rio de Janeiro, 1997.

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

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15577-4. Agregados - Reatividade álcali-agregado. Parte 4: Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado. Rio de Janeiro, 2009.

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

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5736: Cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro, 1999.

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

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

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

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1997.

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

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

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 23: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2001

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 5732: Cimento Portland comum. Rio de Janeiro, 1991.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 248: Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2003.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 65: Cimento Portland - Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro, 2003.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 22: Cimento Portland com adições de materiais pozzolânicos - Análise química - Método de arbitragem. Rio de Janeiro, 2012.

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

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 16: Cimento Portland - Análise química - Determinação de anidrido sulfúrico. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 43: Cimento Portland - Determinação da Pasta de Consistência Normal. Rio de Janeiro, 2013.

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

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12653. Materiais pozzolânicos - Requisitos. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11581: Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, 1982.

BARATA, M. S. 2007. **Aproveitamento dos resíduos caulíníticos das indústrias de beneficiamento de caulim da região amazônica como matéria prima para fabricação de um material de construção (pozolanas)**. Tese de Doutorado. Belém. Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará.

BAUER, F. L. A. **Materiais de Construção**, 1. 3ª Edição revisada. Rio de Janeiro: LTC, p.403, 2008.

BAUER, F. L. A. **Materiais de Construção**, 1. 5ª Edição revisada. Rio de Janeiro: LTC, p.488, 2015.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral. Brasília: DNPM, v. 31, 125 p., 2011.

BATTAGIN, A. F.; **The use of microscopy for estimating the basicity of slags in sla-cement**. In: 8 TH ICCC, 8, Rio de Janeiro, p. 17-21, 2015.

BATTAGIN, A.F.; ESPER, M. W. **Contribuição ao conhecimento das propriedades do cimento Portland de alto-forno**. 2ª Edição. São Paulo: Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), p.17-21, 2015.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral. Brasília: DNPM, v. 35, 135 p., 2015.

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

CARASEK, H.; ARAÚJO, R. C.; CASCUDO, O.; ANGELIM, R. **Parâmetros da areia que influenciam a consistência e a densidade de massa das argamassas de revestimento**. Matéria, v. 21, n. 3, p. 714-732, 2016.

CAMÕES, A. **Betões de elevado desempenho com volume de cinzas volantes**. Revista de Engenharia Civil n° 23, Universidade do Minho. Departamento de Engenharia Civil, Azurém. Portugal, 2005.

CARVALHO, A. dos G. de. **Energia de Ativação dos Concretos Experimentação e Modelagem**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, p.134, 2002.

CASTRO, A. **Influência das adições minerais na durabilidade do concreto sujeito à carbonatação**. 2003. 215 f. Dissertação de mestrado – Curso de Mestrado da Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2003.

CAUX, Aline; NASCIMENTO, Fernando G; SILVEIRA, Márcio F.; SOBRINHO, Pedro José N. **Análise de silício metálico em escória por deslocamento de coluna de mercúrio**. Ouro Preto – MG, 2011.

CBIC. Câmara Brasileira da Indústria de Construção. **Dados de Déficit habitacional de 2017**. Disponível em: < <http://www.cbicdados.com.br/menu/deficit-habitacional/deficit-habitacional-no-brasil>>. Acesso em: 20 de outubro de 2017.

CBIC. Câmara Brasileira da Indústria de Construção. **Materiais de construção**. Disponível em: <<http://www.cbicdados.com.br/menu/materiais-de-construcao/cimento>> . Acesso em: 20 de outubro de 2017. Acesso em: 20 de outubro de 2017.

CEMBUREAU. **Dados de toneladas produzidas pelo cimento no mundo**. Disponível em: <<https://cembureau.eu/cement-101/the-manufacturing-process/>>. Acesso em: 29 de out. de 2017.

CHATTERJEE, A. K., “**Special & New Cements in a Historical Perspective**”. In: Congresso Brasileiro de Cimento, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, São Paulo, v. II, p. 693 – 793,1993.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Conama 307. Brasília. Disponível em: www.ma.gov.br/port/conama. Acesso em: 20 de outubro de 2017.

Cordeiro, G.C., Filho, R.D.T, Tavares, L.M.T., Fairbairn E.M.R. **Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete**. Cement and Concrete Research 39 (2009) 110–115. 2009.

COSTA, Andressa Bianca da. Potencial Pozolânico da Cinza Volante como Material de Substituição Parcial de Cimento. Monografia. Lajeado, Rio Grande do Sul, 2015.

COSTA, Márcia; OLIVEIRA, Andrielli M., ARAÚJO, Janaína. **Avaliação de Propriedades Mecânicas de Concretos produzidos com resíduos da produção de silício metálico**. Anais do 52º Congresso Brasileiro do Concreto. Fortaleza – CE, 2010.

Christopher, F., Bolatito, A., Ahmed S. **Structure and properties of mortar and concrete with rice husk ash as partial replacement of ordinary Portland cement – A review**. International Journal of Sustainable Built Environment. 2017

DAL MOLIN, D. C. C. **Adições minerais para concreto estrutural**. In: Concreto: ensino, pesquisa e realizações. 1 ed., São Paulo: IBRACON, 2005. pp. 345-379.

DEBAPRIYA, D.; SUKUMAR, M.; ADHIKARI, B. **Reclaiming of rubber by a renewable resource material (RRM)**. II. Comparative evaluation of reclaiming process of NR vulcanizate by RRM and diallyl disulfide. Journal of Applied Polymer Science, v. 73, n. 14, p. 2951-2958, 2009.

DUARTE, V. C. **Estudo da Transferência de Calor em Fornos Rotativos da Indústria de Cimento, utilizando o Método de Elementos Finitos**. Dissertação Mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI, 1999.

ENBRI. **Development of a framework for environmental assessment of building materials and components** (ENBRI Proposal to European Community BRITE EURAM Program). [S. l.]: ENBRI, 2014.

FERREIRA, R.B. **Influência das adições minerais nas características do concreto de cobertura e seu efeito na corrosão de armadura induzida por cloretos**. 2003. 220 f. Dissertação de mestrado – Curso de Mestrado da Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2003.

Garcia, D.C.S.; Soares, M. M. N. S.; Bezerra, A. C. S.; Figueiredo, R. B. **ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM SÍLICA ATIVA UTILIZANDO MICROSCOPIA ÓTICA E ELETRÔNICA**. 21^º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá - MT, Brasil, 2014.

GOMIDES, M. J. ; MOLIN, D. C. C. D. ; RÊGO, J. H. S. **Effect of the incorporation of aggregates with high sulfide content on the mechanical and microstructural properties of concrete with slag cement**. Materia-Rio de Janeiro , v. 22, p. 1, 2017

JOHN, V. M. **A construção, o meio ambiente e a reciclagem**. Disponível em:< http://www.reciclagem.pcc.usp.br/a_construcao_e.htm> Acesso em: 01 dez. 2017

HAN, F.; SONG, S.; LIU, J. **Early-age hydration characteristics of composite binder containing iron tailing powder**. *Powder Technology* 315, p.322–331, 2017.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE CIMENTO (IBC): Base para a construção do desenvolvimento. Brasília, Confederação Nacional da Indústria CNI, 2012.

ISAIA, G. C. **MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO CIVIL e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. Ed. G. C. Isaia. 2. ed. São Paulo, IBRACON, 2010. 1 v.

MARQUES, Sheyla K. J. **Estudo da Incorporação do cascalho proveniente da perfuração de poços de petróleo em formulações para tijolos de solos-cimento**. Dissertação de mestrado. Natal – RN, 2010.

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

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Relatório técnico 60. Perfil Ferroligas**. Rio de Janeiro – RJ. Agosto de 2009.

NAUMOFF, A.F.; PERES, C.S. **Reciclagem de matéria orgânica**. In: PANOSSIAN, Z. Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. São Paulo: IPT, 2012. v. 2.

NEVILLE, A.M.; BROOKS, J.J. **Tecnologia do concreto**. 2. ed. – Porto Alegre: Bookman, 2013.

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

PAULA, Luiz Gonzaga de. **Análise Termoeconômica do Processo de Produção de Cimento Portland com o Co-processamento de Misturas de Resíduos**. Dissertação de mestrado. Itajubá - MG, 2009.

PAULA, Marcos Oliveira de. **Potencial da Cinza do Bagaço da Cana-de-açúcar com material de substituição parcial de cimento Portland**. Dissertação de mestrado. Viçosa. Minas Gerais, 2006.

PICANÇO, M. S. **Arenito zeolítico com propriedades pozolânicas adicionadas ao cimento portland**. Tese de Doutorado. Belém. Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Universidade Federal do Pará, 2011.

OLIVEIRA, A.M. **Avaliação do desempenho de concretos com adições minerais quanto à corrosão nas armaduras induzida por cloretos**. 2007. 255 f. Dissertação de mestrado – Curso de Mestrado da Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2007.

OLIVEIRA, A.M. **Fluência a altas temperaturas, aderência fibra-matriz e comportamento mecânico sob ações higrotérmicas de compósitos cimentícios reforçados com fibras de pva**. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

OLIVEIRA A.M. **Projeto integrado**: Influência de Resíduos da Produção do Sílicio Metálico na Construção Civil - Etapa 1, Tucuruí, 2009 (projeto de pesquisa).

OLIVEIRA A.M. **Projeto integrado**: Influência de Resíduos da Produção do Sílicio Metálico na Construção Civil - Etapa 1, Tucuruí, 2010 (projeto de pesquisa).

OLIVEIRA A.M. **Projeto integrado**: Influência de Resíduos da Produção do Sílicio Metálico na Construção Civil - Etapa 2, Tucuruí, 2011 (projeto de pesquisa).

OLIVEIRA A.M. **Projeto integrado**: Influência de Resíduos da Produção do Sílicio Metálico na Construção Civil - Etapa 2, Tucuruí, 2012 (projeto de pesquisa).

OLIVEIRA A.M. **Projeto integrado**: Estudo de Resíduos da Produção do Sílicio Metálico - Etapa 3, Tucuruí, (projeto de pesquisa).

OLIVEIRA A.M. **Projeto integrado**: Estudo de Resíduos da Produção do Silício Metálico - Etapa 3, Uberlândia, 2017 (projeto de pesquisa).

REN, C., WANGA, W., LI, G. **Preparation of high-performance cementitious materials from industrial solid waste**, Construction and Building Materials, Volume 152, 15 October 2017, Pages 39-47

Relatório sobre a empresa Dow Corning. Disponível em: <http://www.dowcorning.com/pt_BR/content/brasil/brasilnoticias/dow_corning_industria_de_metais_feira.aspx>. Acesso em: 23 de julho de 17.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE CIMENTO (SNIC,2016). **SNIC 50 Anos**. Disponível em: <http://snic.org.br/assets/doc/historia_do_cimento_no_brasil.pdf>. Acesso em 05 de dez. 2017.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE CIMENTO (SNIC,2004). **Relatório Anual 2004**. Disponível em: <<http://www.snic.org.br/pdf/relat2004-5web.pdf>>. Acesso em 25 de jun. 2017.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE CIMENTO (SNIC,2004). **Histórico completo do cimento**. Disponível em: <http://www.snic.org.br/pdf/Historia_do_Cimento_no_Brasil.pdf>. Acesso em 27 de out. de 2017.

SILVA, R. J. **Análise Energética de Plantas de Produção de Cimento Portland**. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, 1994.

SIQUEIRA, I. S. **Influência da adição de polpas celulósicas de pinho e eucalipto na hidratação e comportamento mecânico de pastas de cimento**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

SIQUEIRA, I. S. **Influência de sílica gel e de partículas micro e submicrométricas produzidas a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na hidratação e estrutura de poros de pastas de cimento**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

SMYL, D., GHASEMZADEH, F., POUR-GHAZ, M. **Modeling water absorption in concrete and mortar with distributed damage**, Construction and Building Materials 125, pp. 438-449, 2016.

SOUZA, U.E.L. **Como reduzir perdas nos canteiros. Manual de Gestão do Consumo de Materiais na Construção Civil**. São Paulo, Editora Pini, 2005.

TEODORO, R.; CASCUDO, O. **Metacaulim de alta reatividade: resultados promissores para uso no concreto**. Revista Construir Mais, SINDUSCON-GO, Goiânia-GO, v. n. 43, p. 12 - 12, 01 fev. 2014.

Thomas. B.S. **Green concrete partially comprised of rice husk ash as a supplementary cementitious material – A comprehensive review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017.

TEZUKA, Yasuko. **Guia de utilização de cimentos hidráulicos**. ABCP, São Paulo, 1988.

VIVEIROS, C. S. **Rejeito do minério de manganês como material de construção civil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Universidade Federal do Pará (2017).

WEINSTOK, G.; WEINSTOCK, D. M. (Ed.). CIB: **Agenda 21 para construção sustentável**. Trad. De I. Gonçalves, T. Whitaker. São Paulo, 2000.

APÊNDICE**APÊNDICE A – Materiais e Métodos****Etapa 1: Caracterização dos Materiais.**

Tabela A.1 – Resultados das expansões (RAA) por idade - RFSM

Expansão	Dias	Limite Superior	Dias	Limite inferior
0	0	0,19	0	0
0,01	1	0,19	1	0
0,01	2	0,19	2	0
0,01	3	0,19	3	0
0,02	4	0,19	4	0
0,025	5	0,19	5	0
0,028	6	0,19	6	0
0,03	7	0,19	7	0
0,04	8	0,19	8	0
0,045	9	0,19	9	0
0,05	10	0,19	10	0
0,06	11	0,19	11	0
0,062	12	0,19	12	0
0,063	13	0,19	13	0
0,063	14	0,19	14	0
0,064	15	0,19	15	0
0,064	16	0,19	16	0
0,066	17	0,19	17	0
0,069	18	0,19	18	0
0,078	19	0,19	19	0
0,085	20	0,19	20	0
0,089	21	0,19	21	0
0,096	22	0,19	22	0
0,12	23	0,19	23	0
0,12	24	0,19	24	0
0,12	25	0,19	25	0
0,12	26	0,19	26	0
0,12	27	0,19	27	0
0,12	28	0,19	28	0
	29	0,19	29	0
	30	0,19	30	0

APÊNDICE B – Materiais e Métodos

Etapa 1: Caracterização dos Materiais

Tabela B.1 – Resultados das expansões (RAA) por idade - RFSMC

Expansão	Dias	Limite Superior	Dias	Limite inferior
0	0	0,19	0	0
0,01	1	0,19	1	0
0,03	2	0,19	2	0
0,06	3	0,19	3	0
0,06	4	0,19	4	0
0,075	5	0,19	5	0
0,08	6	0,19	6	0
0,08	7	0,19	7	0
0,08	8	0,19	8	0
0,085	9	0,19	9	0
0,085	10	0,19	10	0
0,09	11	0,19	11	0
0,093	12	0,19	12	0
0,095	13	0,19	13	0
0,11	14	0,19	14	0
0,12	15	0,19	15	0
0,12	16	0,19	16	0
0,12	17	0,19	17	0
0,125	18	0,19	18	0
0,127	19	0,19	19	0
0,13	20	0,19	20	0
0,135	21	0,19	21	0
0,14	22	0,19	22	0
0,14	23	0,19	23	0
0,14	24	0,19	24	0
0,14	25	0,19	25	0
0,14	26	0,19	26	0
0,14	27	0,19	27	0
0,14	28	0,19	28	0
	29	0,19	29	0
	30	0,19	30	0

APÊNDICE C – Materiais e Métodos

Etapa 1: Índice de atividade pozolânica com cal – RFSM

Tabela C.1 – Resultados individuais – Resistência à compressão - IAP com cal

Resíduo "In Natura" - RFSM	
IAP com Cal	
Argamassa	Resistência à Compressão (MPa)
CP ₁	0,92
CP ₂	1,18
CP ₃	1,03
Média	1,04
17,39 %	
Índice de Atividade Pozolânica	

APÊNDICE D – Materiais e Métodos

Etapa 1: Índice de atividade pozolânica com cimento e cal – RFSM

Tabela D.1 – Resultados individuais – Resistência à compressão - IAP

Resíduo "In Natura"	
IAP com Cimento - 100%	
Argamassa – Referência	Resistência à Compressão (MPa)
CP ₁	38,30
CP ₂	38,20
CP ₃	37,80
CP ₄	38,50
Média	38,20
Resíduo "In Natura"	
IAP com Cimento - 35% de RFSM	
Argamassa – Referência	Resistência à Compressão (MPa)
CP ₁	13,30
CP ₂	13,20
CP ₃	13,10
CP ₄	13,40
Média	13,25

APÊNDICE E – Materiais e Métodos

Etapa 1: Expansão da amostra reação álcalis agregado – RFSM

Tabela E.1 – Resultados das expansões (RAA) por idade - RFSM

Expansão	Dias	Limite Superior	Dias	Limite inferior
0	0	0,19	0	0
0,01	1	0,19	1	0
0,01	2	0,19	2	0
0,01	3	0,19	3	0
0,02	4	0,19	4	0
0,025	5	0,19	5	0
0,028	6	0,19	6	0
0,03	7	0,19	7	0
0,04	8	0,19	8	0
0,045	9	0,19	9	0
0,05	10	0,19	10	0
0,06	11	0,19	11	0
0,062	12	0,19	12	0
0,063	13	0,19	13	0
0,063	14	0,19	14	0
0,064	15	0,19	15	0
0,064	16	0,19	16	0
0,066	17	0,19	17	0
0,069	18	0,19	18	0
0,078	19	0,19	19	0
0,085	20	0,19	20	0
0,089	21	0,19	21	0
0,096	22	0,19	22	0
0,12	23	0,19	23	0
0,12	24	0,19	24	0
0,12	25	0,19	25	0
0,12	26	0,19	26	0
0,12	27	0,19	27	0
0,12	28	0,19	28	0
	29	0,19	29	0
	30	0,19	30	0

APÊNDICE F – Materiais e Métodos

Etapa 1: Índice de atividade pozolânica com cal – RFSMC

Tabela F.1 – Resultados individuais – Resistência à compressão - IAP com cal

Resíduo Calcinado - RFSMC	
IAP com Cal	
Argamassa	Resistência à Compressão (MPa)
CP ₁	6,22
CP ₂	6,26
CP ₃	6,13
Média	6,20
103,39 % Índice de Atividade Pozolânica	

APÊNDICE G – Materiais e Métodos

Etapa 1: Índice de atividade pozolânica com cimento – RFSMC

Tabela G.1 – Resultados individuais – Resistência à compressão - IAP

Resíduo calcinado	
IAP com Cimento	
Argamassa - Referência	Resistência à Compressão (MPa)
CP ₁	38,50
CP ₂	38,10
CP ₃	37,90
CP ₄	38,30
Média	38,20
Resíduo calcinado	
IAP com Cimento	
Argamassa - Referência	Resistência à Compressão (MPa)
CP ₁	35,20
CP ₂	35,60
CP ₃	35,40
CP ₄	35,50
Média	35,43

APÊNDICE H – Materiais e Métodos

Etapa 1: Expansão da amostra reação álcalis agregado – RFSCMC

Tabela H.1 – Resultados das expansões (RAA) por idade - RFSCMC

Expansão	Dias	Limite Superior	Dias	Limite inferior
0	0	0,19	0	0
0,01	1	0,19	1	0
0,03	2	0,19	2	0
0,06	3	0,19	3	0
0,06	4	0,19	4	0
0,075	5	0,19	5	0
0,08	6	0,19	6	0
0,08	7	0,19	7	0
0,08	8	0,19	8	0
0,085	9	0,19	9	0
0,085	10	0,19	10	0
0,09	11	0,19	11	0
0,093	12	0,19	12	0
0,095	13	0,19	13	0
0,11	14	0,19	14	0
0,12	15	0,19	15	0
0,12	16	0,19	16	0
0,12	17	0,19	17	0
0,125	18	0,19	18	0
0,127	19	0,19	19	0
0,13	20	0,19	20	0
0,135	21	0,19	21	0
0,14	22	0,19	22	0
0,14	23	0,19	23	0
0,14	24	0,19	24	0
0,14	25	0,19	25	0
0,14	26	0,19	26	0
0,14	27	0,19	27	0
0,14	28	0,19	28	0
	29	0,19	29	0
	30	0,19	30	0

APÊNDICE I – Apresentação, Análise dos Resultados e Discussão.

Etapa 1: Expansão de todas as amostras - reação álcalis agregado

Tabela I.1 – Resultados das expansões (RAA) por idade – Todas as amostras

Dias	CRef	Dias	L. Sup	Dias	L. inf	C30RSM	C50RSM	C70RSM
0	0	0	0,19	0	0	0	0	0
1	0,01	1	0,19	1	0	0,01	0,01	0,01
2	0,035	2	0,19	2	0	0,01	0,01	0,01
3	0,048	3	0,19	3	0	0,01	0,01	0,01
4	0,06	4	0,19	4	0	0,02	0,02	0,01
5	0,074	5	0,19	5	0	0,025	0,022	0,02
6	0,08	6	0,19	6	0	0,028	0,027	0,025
7	0,08	7	0,19	7	0	0,03	0,029	0,028
8	0,08	8	0,19	8	0	0,04	0,033	0,03
9	0,084	9	0,19	9	0	0,045	0,041	0,033
10	0,086	10	0,19	10	0	0,05	0,037	0,034
11	0,09	11	0,19	11	0	0,06	0,042	0,035
12	0,095	12	0,19	12	0	0,062	0,052	0,039
13	0,099	13	0,19	13	0	0,063	0,058	0,042
14	0,11	14	0,19	14	0	0,063	0,06	0,044
15	0,12	15	0,19	15	0	0,064	0,061	0,048
16	0,12	16	0,19	16	0	0,064	0,062	0,052
17	0,12	17	0,19	17	0	0,066	0,063	0,055
18	0,125	18	0,19	18	0	0,069	0,065	0,057
19	0,127	19	0,19	19	0	0,078	0,07	0,059
20	0,13	20	0,19	20	0	0,085	0,074	0,062
21	0,135	21	0,19	21	0	0,089	0,08	0,064
22	0,15	22	0,19	22	0	0,096	0,09	0,072
23	0,15	23	0,19	23	0	0,12	0,097	0,072
24	0,15	24	0,19	24	0	0,12	0,099	0,072
25	0,15	25	0,19	25	0	0,12	0,1	0,072
26	0,15	26	0,19	26	0	0,12	0,1	0,072
27	0,15	27	0,19	27	0	0,12	0,1	0,072
28	0,15	28	0,19	28	0	0,12	0,1	0,072
29		29	0,19	29	0			
30		30	0,19	30	0			

APÊNDICE J – Apresentação, Análise dos Resultados e Discussão.

Etapa 1: Resistência à compressão axial simples das amostras.

Tabela J.1 – Resultados individuais – resistência à compressão axial

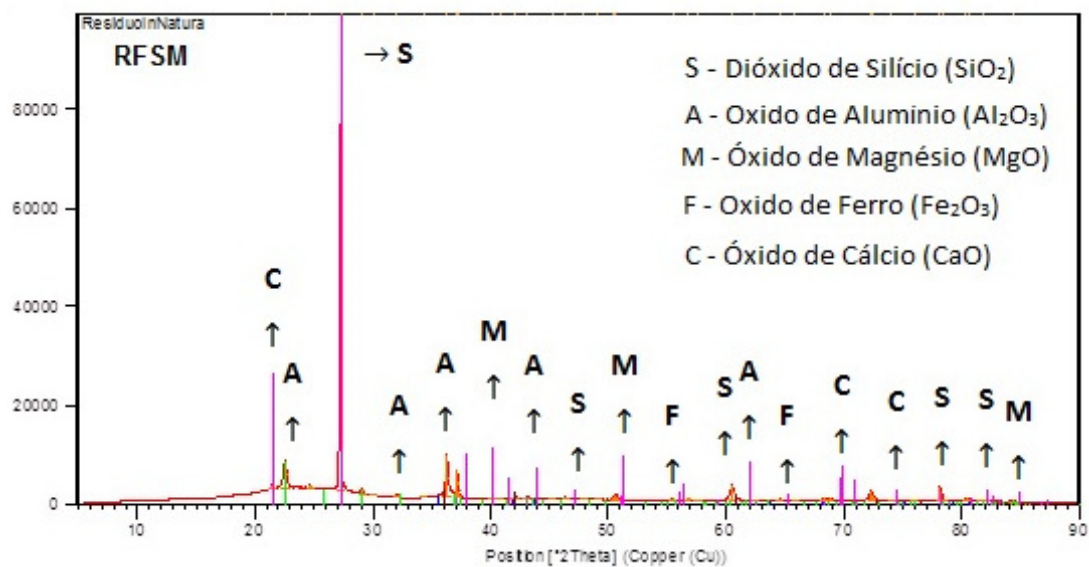
Análise / Ensaio	RESISTÊNCIA COMPRESSÃO (MPa)					
	1 dia	3 dias	7 dias	28 dias	63 dias	90 dias
Limite Normativo	-	≥ 10	≥ 20	≥ 32	-	-
C30RFSM	8,5	17,8	19,3	28,8	29,5	30,3
	8,3	17,4	19,2	29,1	2,8	30,2
	8,1	17,9	19,7	29,2	29,3	30,1
	8,5	17,4	19,9	29,0	29,4	30,4
	8,2	17,8	19,3	29,5	29,3	30,3
	8,7	17,9	19,2	29,4	29,4	30,2
Média	8,4	17,8	19,3	29,15	29,35	30,25
Mínimo	8,1	17,4	19,2	28,8	2,8	30,1
Máximo	8,7	17,9	19,9	29,5	29,5	30,4
Desv. Padrão	0,2	0,2	0,3	0,3	10,9	0,1
Coef. Variação	2,65%	1,33%	1,53%	0,89%	36,97%	0,35%
C50RFSM	9,7	18,9	20,3	32,9	33,8	33,6
	9,5	19,3	20,1	32,4	33,9	34,5
	9,2	19,1	20,4	32,5	34,1	33,9
	9,8	18,8	20,5	32,8	33,7	33,8
	9,3	19,2	20,4	32,2	33,8	34,7
	9,5	19,4	20,4	32,1	33,9	34,4
Média	9,5	19,15	20,4	32,45	33,85	34,15
Mínimo	9,2	18,8	20,1	32,1	33,7	33,6
Máximo	9,8	19,4	20,5	32,9	34,1	34,7
Desv. Padrão	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1366	0,4416
Coef. Variação	2,40%	1,21%	0,68%	0,98%	0,40%	1,29%
C70RFSM	9,9	20,3	25,8	42,1	47,7	48,8
	10,2	20,4	25,9	42,4	47,3	48,1
	10,1	20,6	26,1	42,6	47,2	47,9
	10,0	20,8	25,7	42,3	47,9	48,2
	10,2	20,7	26,0	42,5	48,1	48,3
	9,9	20,8	25,8	42,4	47,4	48,5
Média	10,05	20,65	25,85	42,4	47,55	48,25
Mínimo	9,9	20,3	25,7	42,1	47,2	47,9
Máximo	10,2	20,8	26,1	42,6	48,1	48,8
Desv.	13,8%	21,0%	14,7%	17,2%	35,8%	31,6%

Padrão						
Coef. Variação	1,4%	1,0%	0,6%	0,4%	0,8%	0,7%
CP II E 32 (PADRÃO) (Cref)	9,3	19,6	22,1	34,8	37,1	37,8
	9,4	19,8	21,9	35,1	37,5	38,3
	9,2	19,5	21,8	34,6	37,8	37,2
	9,3	19,5	22,1	34,4	37,2	37,3
	9,4	19,1	21,8	34,7	37,7	37,8
	9,2	19,6	21,9	35	37,9	37,9
Média	9,3	19,55	21,9	34,75	37,6	37,8
Mínimo	9,2	19,1	21,8	34,4	37,1	37,2
Máximo	9,4	19,8	22,1	35,1	37,9	38,3
Desv. Padrão	8,9%	23,2%	13,7%	25,8%	32,7%	40,7%
Coef. Variação	1,0%	1,2%	0,6%	0,74%	0,87%	1,08%

APÊNDICE L – Materiais e Métodos.

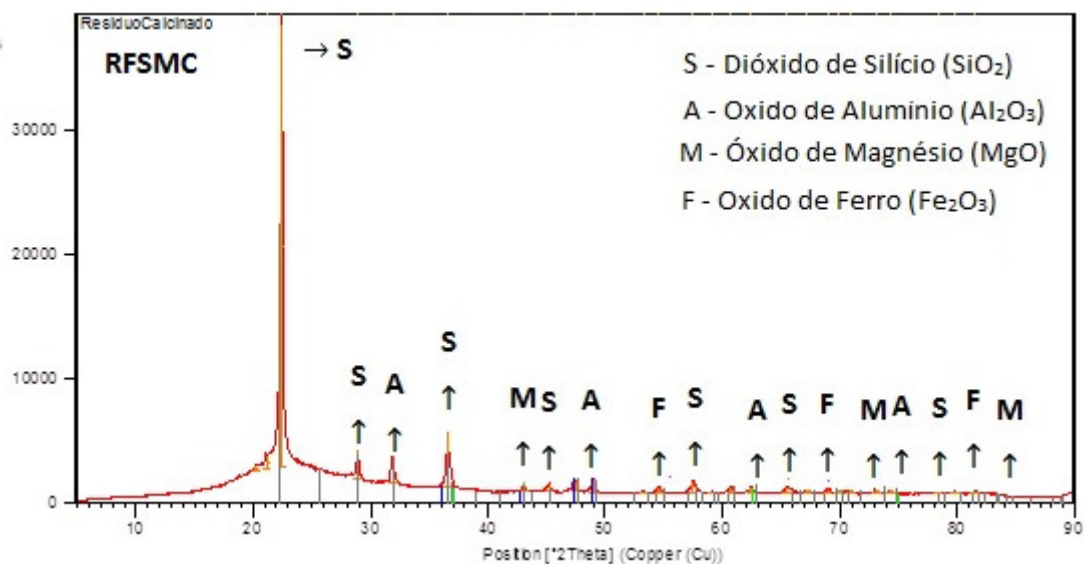
Etapa 1: Caracterização dos Materiais

Tabela L.1 – Difratoograma individual –DRX - RFSM



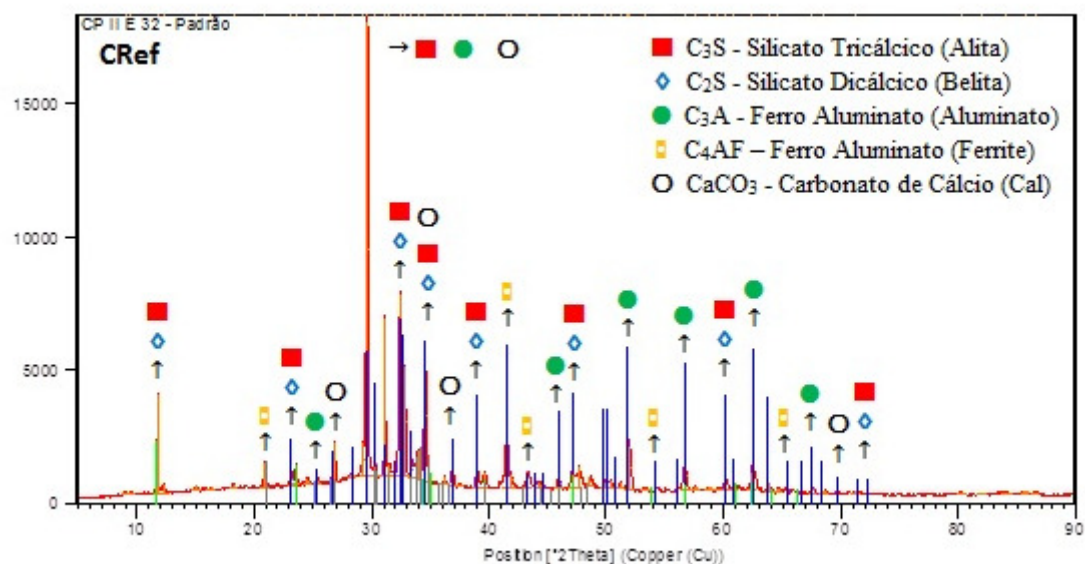
APÊNDICE M – Materiais e Métodos
Etapa 1: Caracterização dos Materiais

Tabela M.1 – Difratoograma individual –DRX - RFSMC



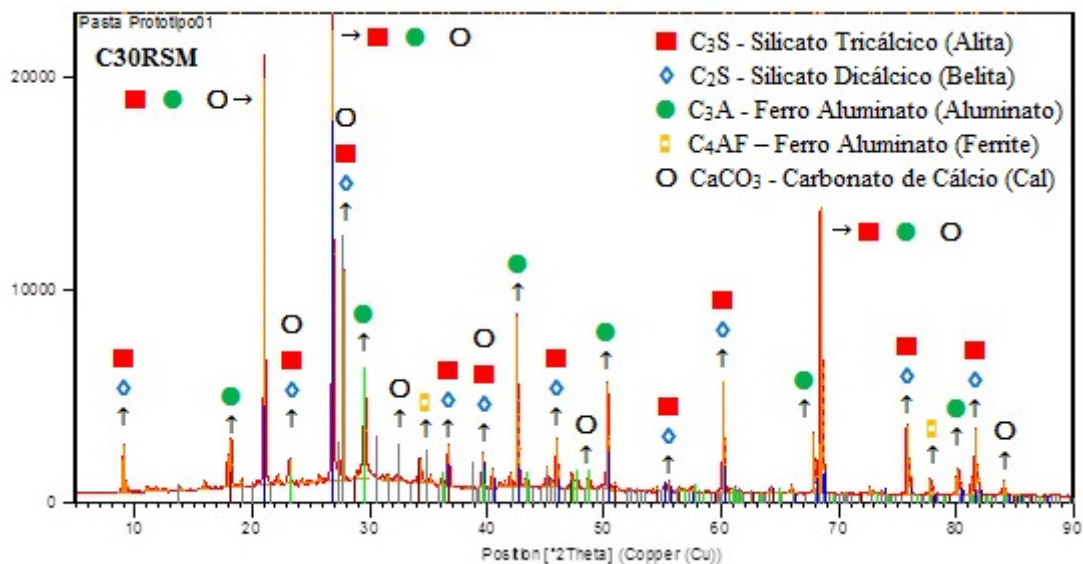
APÊNDICE N – Apresentação, Análise dos Resultados e Discussão
Etapa 2: Avaliação da Caracterização Mineralógica

Tabela N.1 – Difratoograma individual –DRX - CRef.



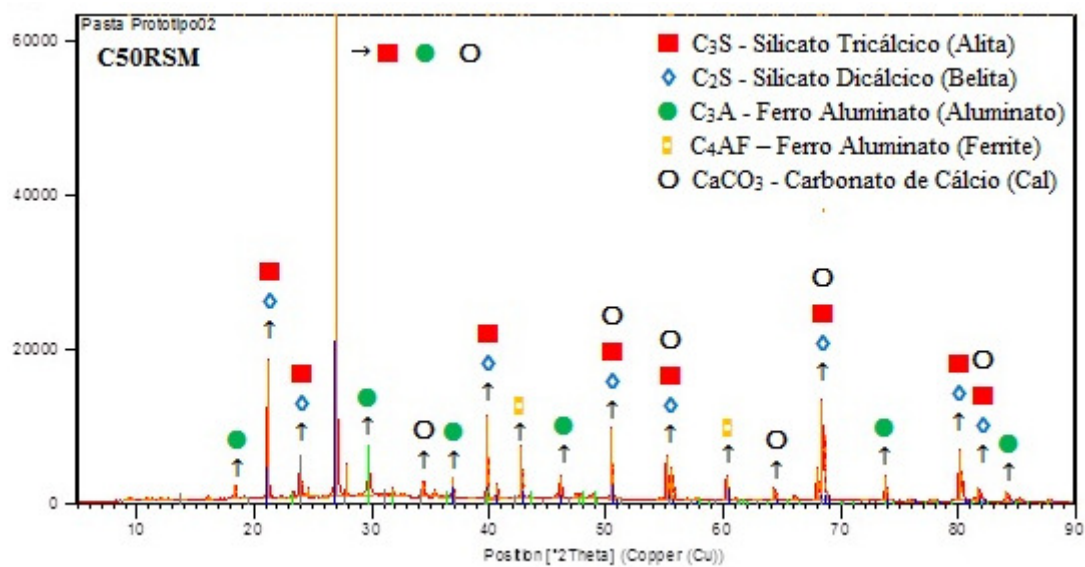
APÊNDICE O – Apresentação, Análise dos Resultados e Discussão
 Etapa 2: Avaliação da Caracterização Mineralógica

Tabela O.1 – Difratoograma individual –DRX - C30RSM



APÊNDICE P – Apresentação, Análise dos Resultados e Discussão
Etapa 2: Avaliação da Caracterização Mineralógica

Tabela P.1 – Difratoograma individual –DRX – C50RSM



APÊNDICE Q – Apresentação, Análise dos Resultados e Discussão
Etapa 2: Avaliação da Caracterização Mineralógica

Tabela Q.1 – Difratoograma individual –DRX – C70RSM

