



HIDRATAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO CONTENDO RESÍDUOS DA
INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE (LAMA DE CAL) E DE TERMOELÉTRICA
(CINZA VOLANTE)

Silvio de Cerqueira Mazza

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientadores: Romildo Dias Toledo Filho
Jo Dweck

Rio de Janeiro
Outubro de 2017

HIDRATAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO CONTENDO RESÍDUOS DA
INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE (LAMA DE CAL) E DE TERMOELÉTRICA
(CINZA VOLANTE)

Silvio de Cerqueira Mazza

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Examinada por:

Prof. Romildo Dias Toledo Filho, D.Sc.

Prof. Jo Dweck, Dr.Eng.

Prof. Eduardo de Moraes Rego Fairbairn, D.Sc.

Prof. Fernando Gomes de Souza Júnior, D.Sc

Prof. Otávio da Fonseca Martins Gomes, D.Sc.

Dra. Maria Luísa Aleixo Gonçalves, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2017

Mazza, Silvio de Cerqueira

Hidratação de Pastas de cimento contendo resíduos da indústria de papel e celulose (lama de cal) e de termoeétrica (cinza volante) / Silvio de Cerqueira Mazza. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XXI, 182 p.:il.; 29,7 cm.

Orientador: Romildo Dias Toledo Filho

Jo Dweck

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 124 - 141

1. Hidratação do cimento Portland Tipo V. 2. Pastas de cimento. 3. Lama de cal. 4. Cinza volante. I. Toledo Filho, Romildo Dias, *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título

À minha mãe Neite *in memoriam*, ao meu pai Moacyr, à minha esposa Célia, a meus filhos Rodrigo, Felipe e a minha sogra, meu eterno agradecimento e AMOR.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pela vida, pela força e certeza na condução dos meus caminhos.

O trabalho e a jornada de pesquisa para finalizar uma tese de doutorado envolve um longo período e, por ser experimental, conta com muitas pessoas. Nesta oportunidade agradeço a valorosa colaboração de todos que se envolveram direta e indiretamente: ao meu pai, Moacyr Mazza e a minha mãe, Neite Mazza , *in memorian*, agradeço a minha vida, a dedicação extrema, o amor, a confiança e tudo o que sou e serei; aos meus irmãos que colaboraram com confiança, torcida e carinho de sempre; a minha esposa, Celinha pela cumplicidade, paciência e pela força que tanto deu e sempre dará (tenho certeza) pelo meu sucesso (que também é dela); aos meus queridos filhos Rodrigo e Felipe, pelo apoio, carinho e estímulo; à minha sogra querida, D. Célia por torcer sempre por mim; à minha cunhada Aida “*in memorian*”, por tantas palavras positivas que sempre estimulou a busca do meu crescimento profissional e intelectual; ao colega e amigo Silvio Façanha, aos tios queridos, Ailson e Ceris, a quem agradeço especialmente o estímulo dado, apoio, companhia, hospedagem e carinho em mais essa etapa; aos meus orientadores, Prof^o Dr. Romildo Toledo e especialmente ao Prof^o Dr. Jo Dweck, pelo saber ministrado e compartilhado, pela confiança depositada, pela amizade, apoio e soluções propostas frente aos obstáculos; aos amigos e colegas Rosangela e Iolanda, Samanta, Otavio, Oscar, Vivian, Guilherme, Silvosio e Reila; Prof^o Dr. Marcelo Viana, Maria Teresa, Sandra e Luzidele pela comunhão de saberes e aos demais colegas do Labest/Numats/UFRJ.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

HIDRATAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO CONTENDO RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE (LAMA DE CAL) E DE TERMOELÉTRICA (CINZA VOLANTE)

Silvio de Cerqueira Mazza

Outubro/2017

Orientadores: Romildo Dias Toledo Filho
Jo Dweck

Programa: Engenharia Civil

Na indústria de papel e celulose, um dos resíduos produzidos é a lama de cal (LC) e nas plantas de energia elétrica gerada a carvão, são as cinzas volantes (CV), ambos em quantidades significativas, para os quais novas aplicações estão a ser desenvolvidas. Este estudo tem como objetivo, avaliar os efeitos desses resíduos, nos estágios iniciais e finais da hidratação de cimento Portland tipo V. Os métodos utilizados permitem estudar em tempo real o que ocorre durante a hidratação, mostrando os efeitos causados pela presença desses resíduos na cinética das reações. A hidratação de pastas de cimento nas primeiras idades foi investigada por meio de calorimetria isotérmica, enquanto que a hidratação até a idade de 90 dias foi analisada por análise térmica e difração de raios-X. Ensaio mecânicos de resistência à compressão foram realizados nas idades de 7, 28 e 90 dias. A LC e CV originais foram secas a 60°C para serem utilizadas no estado sólido seco, de forma separada e em conjunto, em grau de substituição por resíduo equivalente a 10% da massa de cimento, em pastas preparadas com relação água/sólidos totais 0,5. Os resíduos foram utilizados tanto “*in natura*” (d_{50} de LC=25,4 μ m e de CV=91,7 μ m) quanto após moídos por 60 e 90 minutos em moinho de bola, quando ficaram respectivamente, LC com d_{50} de 8,5 μ m e 7,0 μ m e CV com 14,4 μ m e 12,8 μ m, sendo d_{50} do cimento = 14,3 μ m. In natura, nas primeiras idades LC atrasa o início do período de aceleração enquanto CV o acelera. Após moagem, o efeito retardante de LC diminui por aumentar sua ação nucleante, enquanto o de aceleração de LC aumenta por aumentar sua ação pozolânica. Nas maiores idades, observou-se na maioria dos casos, que com uso de LC e CV moídos a hidratação é favorecida ocorrendo em 28 dias a maior taxa de formação de compostos hidratados, que diminui sensivelmente entre 28 e 90 dias. Em consequência às características e efeitos da presença de cada resíduo, a resistência mecânica à compressão só foi maior do que a pasta de referência, após 90 dias de hidratação e no caso da pasta contendo cimento apenas substituído por 10% de CV moído.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

HYDRATION OF CEMENT PASTES CONTAINING WASTES FROM THE PAPER AND CELLULOSE (LIME SLUDGE) AND THERMOELECTRIC INDUSTRIES (FLY ASH)

Silvio de Cerqueira Mazza

October/2017

Advisors: Romildo Dias Toledo Filho
Jo Dweck

Department: Civil Engineering

In the pulp and paper industry, one of the by-product residues produced is lime sludge (LC) and in coal-fired power plants is flying ash (CV), both in significant amounts, for which new applications are being developed. This study aims to evaluate the effects of these residues in the initial and final stages of cement type V hydration. The methods used allow studying in real time what occurs during hydration, showing the effects caused by the presence of these aggregates in the reaction kinetics. The hydration of cement pastes containing these additions at early ages were investigated by means of isothermal calorimetry and, up to 90 days, by thermal analysis and X-ray diffraction. Mechanical compressive strength tests were done at 7, 28 and 90 days. Original LC and CV were dried at 60 ° C to be used in a dry solid state, separately and simultaneously, in 10% substitution to cement mass, in pastes using a water/total solids mass ratio of 0.5. The residues were used “*in natura*” ($LC d_{50} = 25,4\mu m$ and $CV d_{50} = 91,7\mu m$) as well as after ball milled for 60 and 90 minutes, when LC d_{50} were $8,5\mu m$ and $7\mu m$ and CV d_{50} were $14,4\mu m$ e $12,8\mu m$, cement d_{50} being = $14,3\mu m$. *In natura*, at early ages LC retards acceleration period beginning, while CV accelerates it. After milling, LC retardant effects decreases due to its higher nucleating effect, while LC accelerates it more due to its higher pozzolanic effect. In general, at higher hydration ages milled LC and CV enhance hydration, the highest rate occurring during the first 28 days, which decreases thereafter. Due to LC and CV effects, the compressive strength was higher than the reference only after 90 days in the paste with 10% milled CV.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| | i |
| Lista de Figuras | xi |
| Lista de Tabelas | xx |
| 1 Introdução | 1 |
| 1.1 Inserção do tema | 1 |
| 1.2 Justificativa | 3 |
| 1.3 Objetivos..... | 4 |
| 1.4 Organização da pesquisa..... | 5 |
| 2 Revisão Bibliográfica..... | 7 |
| 2.1 Materiais cimentícios suplementares | 7 |
| 2.2 O processo de hidratação das pastas com cimento Portland | 12 |
| 2.3 Monitoração do processo de hidratação das pastas com cimento Portland por Calorimetria Isotérmica | 18 |
| 2.4 Lama de Cal | 20 |
| 2.5 Carvão Mineral e Cinzas Volantes..... | 22 |
| 2.6 O efeito filer e de nucleação no processo de hidratação das pastas com cimento Portland | 26 |
| 2.7 Aquecimento ou queima da argilominerais contidas no carvão..... | 29 |
| 3. Materiais e Métodos | 32 |
| 3.1 Materiais..... | 32 |
| 3.1.1 Cimento Portland Tipo V –ARI | 32 |
| 3.1.2 Lama de Cal | 32 |
| 3.1.3 Cinza Volante | 32 |
| 3.2 Métodos..... | 33 |
| 3.2.1 Moagem e homogeneização dos materiais | 33 |
| 3.2.2 Distribuição Granulométrica..... | 34 |
| 3.2.3 Perda ao fogo | 35 |
| 3.2.4 Composição química..... | 36 |
| 3.2.5 Massa específica | 37 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 3.2.6 | Dosagem, preparação e cura das pastas. | 38 |
| 3.2.7 | Calorimetria isotérmica | 41 |
| 3.2.8 | Termogravimetria..... | 46 |
| 3.2.9 | Difração de raios X (DRX)..... | 48 |
| 3.2.10 | Ensaio mecânicos..... | 49 |
| 4 | Resultados e Discussão | 51 |
| 4.1 | Caracterização e preparação das Matérias-primas | 51 |
| 4.2 | Moagem e Análise das distribuições granulométricas | 52 |
| 4.3 | Perda ao fogo..... | 57 |
| 4.4 | Massa específica..... | 58 |
| 4.5 | Análise Termogravimétrica | 59 |
| 4.6 | Composição química..... | 61 |
| 4.7 | Composição mineralógica por Difração de raios X..... | 63 |
| 4.8 | Análises das Etapas Iniciais de Hidratação por Calorimetria Isotérmica | 67 |
| | Efeitos dos resíduos nos Períodos de aceleração e desaceleração..... | 67 |
| | Efeitos dos resíduos no Período de pré-indução | 71 |
| | Efeitos dos resíduos no Período de indução..... | 74 |
| | Energia acumulada gerada nas primeiras idades | 75 |
| 4.9 | Análises da hidratação das pastas por Termogravimetria | 78 |
| 4.10 | Análise dos resultados da Difração de Raios-X | 95 |
| | DRX das pastas de referência e pastas com LC e CV “in natura” | 96 |
| | Pastas de referência - 100% de cimento Portland Tipo V | 96 |
| | Pastas de cimento com 10% de Lama de Cal “in natura” | 98 |
| | Pastas de cimento com 10% de Cinza Volante “in natura”..... | 100 |
| | Pastas de cimento com 10% Lama de cal e 10% de Cinza Volante “in natura” .. | 102 |
| | DRX das pastas com 10% LC ou/e 10% CV moídas..... | 103 |
| | Difratogramas típicos de 28 dias de hidratação | 104 |
| | Efeitos da moagem dos resíduos na hidratação das pastas. | 106 |
| 4.11 | Comportamento das pastas sob compressão axial..... | 114 |
| 4.12 | Análise do tipo de ruptura na compressão axial..... | 120 |
| 5 | Conclusões | 121 |

| | |
|---|------------|
| 6 Sugestões para pesquisas futuras | 123 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 124 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|-----------|
| Figura 3.1 – Processo da moagem: (a) vista do material a ser moído; (b) vista da carga; (c) vista do Moinho de Bolas e (d) produto final da moagem. | 34 |
| Figura 3.2 – Aparelho de medida da distribuição granulométrica a laser: (a) vista do conjunto; e (b) vista do detalhe da unidade de leitura via úmida. | 35 |
| Figura 3.3 – Equipamentos para ensaio de Perda ao Fogo: a) Mufla; b) Balança de precisão com cadinhos e as amostras. | 36 |
| Figura 3.4 – EDS 720 – LabEst - Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva utilizado nas análises químicas dos materiais..... | 37 |
| Figura 3.5 - Ensaio de massa específica..... | 37 |
| Figura 3.6 – Misturador mecânico Chandler Engineering utilizado para o preparo das misturas. | 40 |
| Figura 3.7 – Molde e corpos-de-prova após preparação e moldagem. | 41 |
| Figura 3.8 – Detalhes dos ensaios por calorimetria: a) vista e corte com detalhe (adaptado de TA Instruments) e b) ampolas com as amostras preparadas..... | 42 |
| Figura 3.9 - Curva de evolução de calor durante a hidratação do cimento Portland. (Autor: Mazza, 2017)..... | 45 |
| Figura 3.10. Analisador simultâneo para análises térmicas e termogravimétricas. (a) dessecador e amostras; (b) equipamento utilizado. | 47 |
| Figura 3.11 - Equipamento utilizado para ensaio de Difração de raios-X – Bruker... | 48 |
| Figura 3.12 – Corpos-de-prova de 25 mm x 50 mm para ensaio de compressão uniaxial, a) e b) vista dos corpos-de prova para ensaios..... | 50 |
| Figura 4.1 – Curva granulometrica da lama de cal antes e após a moagem realizada por analisador de partículas a laser. | 53 |
| Figura 4.2 – Curva granulometrica da cinza volante antes e após a moagem realizada por analisador de partículas a laser. | 54 |
| Figura 4.3 – Distribuição granulometria do cimento (referência) e da lama de cal antes (in natura) e após a moagem..... | 55 |
| Figura 4.4 – Distribuição granulometria do cimento (referência) e da cinza volante antes (in natura) e após a moagem..... | 56 |
| Figura 4.5 – Curvas TG e DTG do cimento CP V – ARI..... | 59 |
| Figura 4.6 – Curvas TG/DTG da Lama de Cal. | 60 |
| Figura 4.7– Curvas TG/DTG da Cinza Volante. | 61 |

| | |
|---|-----------|
| Figura 4.8 – Difratoograma da amostra de cimento Portland Tipo V com indicação dos compostos identificados..... | 64 |
| Figura 4.9 – Difratoograma da amostra de Lama de Cal com indicação dos compostos identificados. | 66 |
| Figura 4.10 – Difratoograma da amostra de cinza volante com indicação dos compostos identificados. | 67 |
| Figura 4.11 – Curvas de calorimetria isotérmica durante as primeiras 96 horas de hidratação das pastas de referência e com substituição antes e após moagem por 60 min e por 90 min: a) Grupo I, substituição do cimento por 10% lama de cal; b) Grupo II, substituição do cimento por 10% de cinza volante e c) Grupo III, substituição do cimento por blenda de 10% de lama de cal e 10% de cinza volante..... | 69 |
| Figura 4.12 – Curvas de tendência do início do período de aceleração antes e após a moagem em tempos diferentes..... | 70 |
| Figura 4.13 – Curvas de calorimetria das pastas antes e após a moagem por 60 min e por 90 min, durante o período de pré-indução: a) Grupo I, substituição do cimento por 10% lama de cal; b) Grupo II, substituição do cimento por 10% de cinza volante e c) Grupo III, substituição do cimento por blenda de 10% de lama de cal e 10% de cinza volante..... | 72 |
| Figura 4.14 – Curvas de máxima taxa de calor gerada no período de pré-indução antes e após moagens em tempos diferentes..... | 73 |
| Figura 4.15 – Taxa de liberação de calor das pastas antes e após a moagem por 60 min e por 90 min, durante o período de indução: a) Grupo I, substituição do cimento por 10% lama de cal; b) Grupo II, substituição do cimento por 10% de cinza volante e c) Grupo III, substituição do cimento por blenda de 10% de lama de cal e 10% de cinza volante..... | 74 |
| Figura 4.16 – Curvas de tendência da duração do período de indução antes e após a moagem em tempos diferentes..... | 75 |
| Figura 4.17 – Calor Acumulado das pastas de referência e com substituição do cimento Portland ARI, antes e após moagem por 60 min e por 90 min: a) Grupo I, substituição por 10% lama de cal; b) Grupo II, substituição por 10% de cinza volante e c) Grupo III, substituição por blenda de 10% de lama de cal e 10% de cinza volante. | 76 |
| Figura 4.18 – Tendências do calor acumulado até o final de 96 horas das pastas estudadas. | 77 |

| | |
|---|------------|
| Figura 4.19 – Curva TG e DTG da pasta, Pt 100.00.00 nas diversas idades ensaiadas, após inicio das reações de hidratação em idades de 4h, 12h, 24h, 07d, 28d e 90 dias. | 80 |
| Figura 4.20 - Curva TG e DTG da pasta com 10% de lama de cal: a) antes da moagem, b) após a moagem por 60 min e c) após moagem por 90 min, todas nas idades de hidratação de 4h, 12h, 24h, 01d, 28d e 90 dias. | 81 |
| Figura 4.21 - Curva TG e DTG da pasta com 10% de cinza volante antes e após a moagem por 60 min e 90 min, nas idades de hidratação de 4h, 12h, 24h, 01d, 28d e 90 dias. | 83 |
| Figura 4.22 – Curva TG e DTG da pasta com 10% de lama de cal e 10% de cinza volante antes e após a moagem por 60 min e 90 min, nas idades de hidratação de 4h, 12h, 24h, 01d, 28d e 90. | 85 |
| Figura 4.23 – Água quimicamente combinada nas primeiras (4h, 12h e 24h) das pastas variando a granulometria dos resíduos, antes e após a moagem. | 87 |
| Figura 4.24 – Água quimicamente combinada aos 7, 28 e 90 dias das pastas variando a granulometria dos resíduos, antes e após a moagem. | 88 |
| Figura 4.25 – Teores de hidróxido de cálcio nas primeiras idades (4h, 12h e 24h) das pastas variando a granulometria dos resíduos, antes e após a moagem. | 90 |
| Figura 4.26 – Teores de hidróxido de calcio nas pastas, em idades mais avançadas (7d, 28d e 90 dias) variando a granulometria dos resíduos, antes e após a moagem. | 91 |
| Figura 4.27 – Teor de carbonato de cálcio nas primeiras idades (4h, 12h e 24h) das pastas variando a granulometria dos resíduos, antes e após a moagem. | 92 |
| Figura 4.28 – Teor de carbonato de calcio em idades mais avançadas (7d, 28d e 90 dias) das pastas variando a granulometria dos resíduos, antes e após a moagem. | 93 |
| Figura 4.29 – Caracterização mineralógica da amostra, apresentando os principais compostos identificados na caracterização da pasta referência com cimento Portland Tipo V aos 28 dias de idade. | 96 |
| Figura 4.30 - Observa-se o difratograma das pastas com cimento Portland CP V – ARI em idades diferentes (1d, 7d, 28d e 90d). | 97 |
| Figura 4.31 – DRX de pasta de cimento com lama de cal antes da moagem aos 28 dias de idade. | 99 |
| Figura 4.32 – DRX de pasta de cimento com lama de cal antes da moagem nas diferentes idades (1d, 7d, 28d, 90 dias) de idade. | 99 |
| Figura 4.33 – DRX de pasta de cimento com cinza volante antes da moagem aos 28 dias de idade. | 100 |

| | |
|---|------------|
| Figura 4.34 - DRX de pasta de cimento com cinza volante antes da moagem nas diferentes idades (1d, 7d, 28d, 90 dias) de idade. | 101 |
| Figura 4.35 - DRX de pasta de cimento com blenda de lama de cal e cinza volante antes da moagem aos 28 dias de idade. | 102 |
| Figura 4.36 - DRX de pasta de cimento com blenda de lama de cal e cinza volante antes da moagem nas diferentes idades (1d, 7d, 28d, 90 dias) de idade. | 102 |
| Figura 4.37 – DRX de pasta de cimento com lama de cal após moagem por 60 min aos 28 dias de idade. | 104 |
| Figura 4.38 – DRX de pasta de cimento com cinza volante após moagem por 60 min aos 28 dias de idade. | 104 |
| Figura 4.39 – DRX de pasta de cimento com blenda de lama de cal e cinza volante após moagem por 60 min aos 28 dias de idade. | 105 |
| Figura 4.40 – DRX de pasta de cimento com lama de cal após moagem por 90 min aos 28 dias de idade. | 105 |
| Figura 4.41 – DRX de pasta de cimento com cinza volante após moagem por 90 min aos 28 dias de idade. | 106 |
| Figura 4.42 – DRX de pasta de cimento com lama de cal e cinza volante após moagem por 90 min aos 28 dias de idade. | 106 |
| Figura 4.43 – Resultados dos ensaios mecânicos das pastas de referência e com lama de cal antes e após a moagem por 60 e 90 min. | 114 |
| Figura 4.44 – Resultados dos ensaios mecânicos das pastas de referência e com cinza volante antes e após a moagem por 60 e 90 min. | 116 |
| Figura 4.45 – Resultados dos ensaios mecânicos das pastas de referência e com blenda - 10% de lama de cal e 10% de cinza volante, antes e após a moagem por 60 e 90 min. | 118 |
| Figura 4.46 – Tipos de ruptura dos compósitos na compressão axial, | 120 |
| Figura A.1 – Curva TG e DTG das pastas de referencia (Pt 100.00.00) com 4 horas. | 142 |
| Figura A.2 – Curva TG e DTG das pastas de referencia (Pt 100.00.00) com 12 horas. | 142 |
| Figura A.3 – Curva TG e DTG das pastas de referencia (Pt 100.00.00) com 24 horas. | 142 |
| Figura A.4 – Curva TG e DTG das pastas de referencia (Pt 100.00.00) com 7 dias. | 143 |

| | |
|---|------------|
| Figura A.5 – Curva TG e DTG das pastas de referencia (Pt 100.00.00) com 28 dias. | 143 |
| Figura A.6 – Curva TG e DTG das pastas de referencia (Pt 100.00.00) com 90 dias. | 143 |
| Figura A.7 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.10.00) com 4 horas. | 144 |
| Figura A.8 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.10.00) com 12 horas. | 144 |
| Figura A.9 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.10.00) com 24 horas. | 144 |
| Figura A.10 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.10.00) com 7 dias. | 145 |
| Figura A.11 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.10.00) com 28 dias. | 145 |
| Figura A.12 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.10.00) com 90 dias. | 145 |
| Figura A.13 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.00.10) com 4 horas. | 146 |
| Figura A.14 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.00.10) com 12 horas. .. | 146 |
| Figura A.15 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.00.10) com 24 horas. .. | 146 |
| Figura A.16 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.00.10) com 7 dias. | 147 |
| Figura A.17 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.00.10) com 28 dias. | 147 |
| Figura A.18 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.00.10) com 90 dias. | 147 |
| Figura A.19 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 80.10.10) com 4 horas. | 148 |
| Figura A.20 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 80.10.10) com 12 horas. .. | 148 |
| Figura A.21 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 80.10.10) com 24 horas. .. | 148 |
| Figura A.22 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 80.10.10) com 7 dias. | 149 |
| Figura A.23 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 80.10.10) com 28 dias. | 149 |
| Figura A.24 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 80.10.10) com 90 dias. | 149 |
| Figura A.25 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.10.00) com 4 horas. | 150 |
| Figura A.26 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.10.00) com 12 horas. | 150 |
| Figura A.27 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.10.00) com 24 horas. | 150 |
| Figura A.28 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.10.00) com 7 dias. | 151 |
| Figura A.29 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.10.00) com 28 dias. | 151 |
| Figura A.30 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.10.00) com 90 dias. | 151 |

| | |
|--|------------|
| Figura A.31 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.00.10) com 4 horas..... | 152 |
| Figura A.32 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.00.10) com 12 horas..... | 152 |
| Figura A.33 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.00.10) com 24 horas..... | 152 |
| Figura A.34 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.00.10) com 7 dias. | 153 |
| Figura A.35 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.00.10) com 28 dias. | 153 |
| Figura A.36 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.00.10) com 90 dias. | 153 |
| Figura A.37 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 80.10.10) com 4 horas..... | 154 |
| Figura A.38 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 80.10.10) com 12 horas..... | 154 |
| Figura A.39 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 80.10.10) com 24 horas..... | 154 |
| Figura A.40 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 80.10.10) com 7 dias. | 155 |
| Figura A.41 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 80.10.10) com 28 dias. | 155 |
| Figura A.42 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 80.10.10) com 90 dias. | 155 |
| Figura A.43 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.10.00) com 4 horas..... | 156 |
| Figura A.44 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.10.00) com 12 horas..... | 156 |
| Figura A.45 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.10.00) com 24 horas..... | 156 |
| Figura A.46 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.10.00) com 7 dias. | 157 |
| Figura A.47 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.10.00) com 28 dias. | 157 |

| | |
|--|------------|
| Figura A.48 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.10.00) com 90 dias. | 157 |
| Figura A.49 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.00.10) com 4 horas. | 158 |
| Figura A.50 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.00.10) com 12 horas. | 158 |
| Figura A.51 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.00.10) com 24 horas. | 158 |
| Figura A.52 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.00.10) com 7 dias. | 159 |
| Figura A.53 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.00.10) com 28 dias. | 159 |
| Figura A.54 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.00.10) com 90 dias. | 159 |
| Figura A.55 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 80.10.10) com 4 horas. | 160 |
| Figura A.56 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 80.10.10) com 12 horas. | 160 |
| Figura A.57 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 80.10.10) com 24 horas. | 160 |
| Figura A.58 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 80.10.10) com 7 dias. | 161 |
| Figura A.59 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 80.10.10) com 28 dias. | 161 |
| Figura A.60 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 80.10.10) com 90 dias. | 161 |
| Figura A.61 – Difratoograma de raios x da pasta Pt 100.00.00 com 1 dia de hidratação. | 162 |
| Figura A.62 – Difratoograma de raios x da pasta Pt 100.00.00 com 7 dias de hidratação. | 162 |
| Figura A.63 – Difratoograma de raios x da pasta Pt 100.00.00 com 90 dias de hidratação. | 163 |
| Figura A.64 – Difratoograma de raios x da pasta Pt in 90.10.00 com 1 dia de hidratação. | 164 |

| | |
|---|-----|
| Figura A.65 – Difratoograma de raios x da pasta Pt in 90.10.00 com 7 dias de hidratação. | 164 |
| Figura A.66 – Difratoograma de raios x da pasta Pt in 90.10.00 com 28 dias de hidratação. | 165 |
| Figura A.67 – Difratoogramas de raios x da pasta Pt in 90.10.00 com 90 dias de hidratação. | 165 |
| Figura A.68 – Difratoograma de raios x da pasta Pt in 90.00.10 com 1 dia de hidratação. | 166 |
| Figura A.69 – Difratoograma de raios x da pasta Pt in 90.00.10 com 7 dias de hidratação. | 167 |
| Figura A.70 – Difratoograma de raios x da pasta Pt in 90.00.10 com 28 dias de hidratação. | 167 |
| Figura A.71 – Difratoograma de raios x da pasta Pt in 90.00.10 com 90 dias de hidratação. | 168 |
| Figura A.72 – Difratoograma de raios x da pasta Pt in 80.10.10 com 1 dia de hidratação. | 169 |
| Figura A.73 – Difratoograma de raios x da pasta Pt in 80.10.10 com 7 dias de hidratação. | 169 |
| Figura A.74 – Difratoograma de raios x da pasta Pt in 80.10.10 com 28 dias de hidratação. | 170 |
| Figura A.75 – Difratoogramas de raios x da pasta Pt in 80.10.10 com 90 dias de hidratação. | 170 |
| Figura A.76 – Difratoogramas de raios x da pasta Pt 60 90.00.10 com 1 dia de hidratação. | 171 |
| Figura A.77 – Difratoogramas de raios x da pasta Pt 60 90.00.10 com 7 dias de hidratação. | 172 |
| Figura A.78 – Difratoogramas de raios x da pasta Pt 60 90.00.10 com 90 dias de hidratação. | 172 |
| Figura A.79 – Difratoogramas de raios x da pasta Pt 90 90.00.10 com 1 dia de hidratação. | 173 |
| Figura A.80 – Difratoogramas de raios x da pasta Pt 90 90.00.10 com 7 dias de hidratação. | 174 |
| Figura A.81 – Difratoogramas de raios x da pasta Pt 90 90.00.10 com 90 dias de hidratação. | 174 |

| | |
|---|------------|
| Figura A.82 – Difratoogramas de raios x da pasta Pt 60 80.10.10 com 1 dia de hidratação..... | 175 |
| Figura A.83 – Difratoogramas de raios x da pasta Pt 60 80.10.10 com 7 dias de hidratação..... | 176 |
| Figura A.84 – Difratoogramas de raios x da pasta Pt 60 80.10.10 com 90 dias de hidratação..... | 176 |
| Figura A.85 – Difratoogramas de raios x da pasta Pt 90 90.10.00 com 1 dia de hidratação..... | 177 |
| Figura A.86 – Difratoogramas de raios x da pasta Pt 90 90.10.00 com 7 dias de hidratação..... | 178 |
| Figura A.87 – Difratoogramas de raios x da pasta Pt 90 90.10.00 com 90 dias de hidratação..... | 178 |
| Figura A.88 – Difratoogramas de raios x da pasta Pt 60 90.10.00 com 1 dia de hidratação..... | 179 |
| Figura A.89 – Difratoogramas de raios x da pasta Pt 60 90.10.00 com 7 dias de hidratação..... | 180 |
| Figura A.90 – Difratoogramas de raios x da pasta Pt 60 90.10.00 com 90 dias de hidratação..... | 180 |
| Figura A.91 – Difratoogramas de raios x da pasta Pt 90 80.10.10 com 1 dia de hidratação..... | 181 |
| Figura A.92 – Difratoogramas de raios x da pasta Pt 90 80.10.10 com 7 dias de hidratação..... | 182 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 3.1 – Teores mássicos dos componentes na pasta de referência e nas de mistura utilizadas nessa pesquisa..... | 39 |
| Tabela 3.2 – Quantidade dos materiais empregados nas pastas para os ensaios de calorimetria isotérmica. | 44 |
| Tabela 4.1: Dados de análises granulométricas a laser dos materiais. | 56 |
| Tabela 4.2 – Perda ao fogo dos materiais. | 57 |
| Tabela 4.3 – Perda ao fogo dos materiais por termogravimetria. | 58 |
| Tabela 4.4 – Massa específica dos materiais. | 59 |
| Tabela 4.5 – Composição Química dos materiais. | 62 |
| A Tabela 4.6 - Compostos identificados por DRX no cimento CPV-ARI, seus nomes e suas formulas químicas. | 64 |
| Tabela 4.7 - Compostos cristalinos presentes nas pastas de referência (Pt 100.00.00) nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias. | 97 |
| Tabela 4.8 - Compostos cristalinos presentes nas pastas Pt 90.10.00, antes da moagem nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias. | 100 |
| Tabela 4.9 - Compostos cristalinos presentes nas pastas Pt 90.00.10, antes da moagem nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias. | 101 |
| Tabela 4.10 - Compostos cristalinos presentes nas pastas Pt 80.10.10, antes da moagem nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias. | 103 |
| Tabela 4.12 – Compostos cristalinos presentes nas pastas Pt 90.10.00, antes e após a moagem por 60 min e 90 min nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias. | 103 |
| Tabela 4.13 – Compostos cristalinos presentes nas pastas Pt 90.00.10, antes e após a moagem por 60 min e 90 min nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias. | 108 |
| Tabela 4.14 – Compostos cristalinos presentes nas pastas Pt 80.10.10, antes e após a moagem por 60 min e 90 min nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias. | 110 |
| Tabela 4.15 – Tensões de ruptura individuais e médias das pastas de referência e com lama de cal antes e após a moagem nas idades de 7, 28 e 90 dias (MPa). | 115 |
| Tabela 4.16 – Tensões de ruptura individuais e médias das pastas de referência e com cinza volante antes e após a moagem nas idades de 7, 28 e 90 dias (MPa). | 117 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 4.17 – Tensões de ruptura individuais e médias das pastas de referência e com blenda – lama de cal e cinza volante, antes e após a moagem nas idades de 7, 28 e 90 dias (MPa). | 119 |
| Tabela A.1 - Fichas ICCD dos compostos identificados por DRX das pastas de referência Pt 100.00.00 nas idades de 1d, 7d, 28d e 90 dias. | 163 |
| Tabela A.2 - Fichas ICCD dos compostos identificados por DRX das pastas Pt in 90.10.00 nas idades de 1d, 7d, 28d e 90 dias. | 166 |
| Tabela A.3 - Fichas ICCD dos compostos identificados por DRX das pastas Pt in 90.00.10 nas idades de 1d, 7d, 28d e 90 dias. | 168 |
| Tabela A.4 - Fichas ICCD dos compostos identificados por DRX das pastas Pt in 80.10.10 nas idades de 1d, 7d, 28d e 90 dias. | 171 |
| Tabela A.5 - Fichas ICCD dos compostos identificados por DRX das pastas Pt 60 90.00.10 nas idades de 1d, 7d, 28d e 90 dias. | 173 |
| Tabela A.6 - Fichas ICCD dos compostos identificados por DRX das pastas Pt 90 90.00.10 nas idades de 1d, 7d, 28d e 90 dias. | 175 |
| Tabela A.7 - Fichas ICCD dos compostos identificados por DRX das pastas Pt 60 80.10.10 nas idades de 1d, 7d, 28d e 90 dias. | 177 |
| Tabela A.8 - Fichas ICCD dos compostos identificados por DRX das pastas Pt 90 90.10.00 nas idades de 1d, 7d, 28d e 90 dias. | 179 |
| Tabela A.9 - Fichas ICCD dos compostos identificados por DRX das pastas Pt 60 90.10.00 nas idades de 1d, 7d, 28d e 90 dias. | 181 |
| Tabela A.10 - Fichas ICCD dos compostos identificados por DRX das pastas Pt 90 80.10.10 nas idades de 1d, 7d, 28d e 90 dias. | 182 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 INSERÇÃO DO TEMA

Neste século, um dos desafios na busca para o desenvolvimento sustentável na produção de qualquer indústria é a redução na emissão de dióxido de carbono e da geração de resíduos. A construção civil, por ser uma das maiores consumidoras de recursos naturais e de seus próprios resíduos, constitui uma indústria com grande potencial de consumir subprodutos e resíduos de outras indústrias.

As cimenteiras e concreteiras têm grande influência na solução destes problemas, principalmente na adoção de adições suplementares ao seu processo produtivo de materiais que, de alguma forma, seriam descartados como resíduos.

Com isso, o uso de adições minerais na composição de material cimentício visa diminuir a extração de matéria-prima para produção do cimento Portland, reduzindo emissões de gás de efeito estufa (gás carbônico) para a atmosfera, e dar destino aos subprodutos industriais que, normalmente, são tratados simplesmente como rejeitos.

As adições destes resíduos, além das vantagens ambientais e econômicas, podem alterar a cinética das reações de hidratação do cimento Portland e podem interagir com o hidróxido de cálcio quando pozolânicos, promovendo a formação de compostos hidráulicos secundários que modificam a microestrutura das pastas (HOPPE, 2008) e propriedades dos produtos finais.

No Brasil, as indústrias passaram a ter uma maior preocupação com o meio ambiente, principalmente depois da lei nº 9605, sancionada em 1998, e atualmente a cogeração de rejeitos está contemplado no texto da Política Nacional de Resíduos Sólidos - PNRS (Lei nº 12305/2010 que alterou a 9605/98), como alternativa ambientalmente adequada de gestão de resíduos. A lei determina que os resíduos não podem ser tratados como rejeitos até que se esgotem todas as possibilidades de reaproveitamento. Assim, obrigam as geradoras de resíduos a buscarem alternativas de controle da poluição ambiental.

A indústria de papel e celulose é considerada poluidora, pois o seu processo produz grande quantidade de resíduos. Entre eles está a lama de cal, que, em função da sua composição majoritariamente de Carbonato de Cálcio (CaCO_3), traz grande possibilidade de

incorporação na indústria do cimento, já que o calcário tanto é matéria-prima principal na produção do cimento como pode ser utilizado como aditivo em sua composição.

Quanto à cinza volante, seu emprego tem uso restrito no caso do concreto, por receio do meio técnico quanto à durabilidade relacionada à carbonatação segundo HOPPE *et al* (2008). Este relata também questões como teor de fase vítrea da cinza volante, reatividade e consumo máximo de cal, que é característica da atividade pozolânica da cinza. O conhecimento das propriedades físico-químicas da cinza volante e de sua atividade pozolânica permite estimar o teor remanescente de hidróxido de cálcio na pasta hidratada por análises térmicas. O controle sobre o teor de portlandita (hidróxido de cálcio) viabiliza o uso de alto teor de cinza volante, já que o grau desejado de alcalinidade pode ser restabelecido por adição de cal.

Os resíduos de combustão de termoeletricas constituem grave problema ambiental, por isso, cimentos contendo cinzas na sua composição são mundialmente comuns. Sendo assim, estudos de sua influência na hidratação (através da calorimetria isotérmica), microestrutura e resistência em diferentes idades são bastante pesquisados. Diversas proporções de substituição (até 65% em massa) de cinza volante de topo e fundo das caldeiras de termoeletricas foram estudadas. Proporções de até 20% favoreceram a resistência, enquanto que as maiores a reduzem em função da necessidade do aumento de plastificantes (MULLICK, 2007).

Considerando os fatos acima, este trabalho trata de um estudo investigativo da hidratação de cimento pela substituição de parte de seu uso na produção de pastas, por lama de cal (rejeito gerado na indústria de papel e celulose) ou por cinza volante residual de termoeletrica a carvão, de forma separada assim como por substituição conjunta do cimento pelos dois resíduos.

Visto as limitações no teor máximo de carbonato de cálcio que pode conter um cimento pelas normas brasileiras, escolheu-se para a presente pesquisa uma substituição de cimento tipo V de alta resistência inicial, por no máximo de 10% em massa, de lama de cal seca nas pastas estudadas e por este motivo, para poder comparar pastas com substituição por cinza volante, manteve-se o mesmo percentual para as substituições feitas em separado ou em conjunto desta cinza.

Por outro lado, visto que a distribuição granulométrica dos resíduos *in natura* é bem superior à do cimento, após testes de moagem escolheu-se 60 e 90 minutos como tempo de

cominuição para verificar também nessas condições os efeitos das substituições no processo de hidratação do cimento.

Embora essas condições de moagem, visto as respectivas diferenças de dimensões iniciais e de dureza (da LC sendo bem menor que a da CV), levam a diferentes faixas granulométricas para cada resíduo moído, essa escolha decorreu do fato de que após esses tempos não havia praticamente variação de distribuição granulométrica das partículas de LC.

Por outro lado, desta forma, essa escolha possibilita simular condições do que ocorreria em moinhos de fábricas de cimento, que em caso de aplicação industrial das misturas avaliadas, usam mesmos tempos de moagem do clínquer misturado aos aditivos comerciais usados na formulação final de cada cimento.

1.2 JUSTIFICATIVA

De forma mais ampla, a inovação é o processo de fazer melhorias de algo existente ou de modificá-lo através da introdução de algo novo. Isso não é fácil para materiais cimentícios, segundo SCRIVENER (2008, 2009 e 2011), pois essas inovações são muito dirigidas a melhorar o desempenho ou a aumentar a sustentabilidade dos materiais. Mas hoje, com o desenvolvimento de novas ferramentas experimentais, instrumentais e teóricas, que nos permitem compreender as relações entre as propriedades em escala macro, micro e nano na química do cimento, e os processos físico-químicos que ocorrem, a inovação ficou mais acessível aos pesquisadores. Portanto, justifica-se a pesquisa de novas misturas minerais para a produção de compósitos cimentícios que possam responder ao desenvolvimento tecnológico sem degradar o ambiente.

A maioria das pesquisas tem se concentrado na utilização de calcário, hidróxido de cálcio, cal hidratada, cinzas e outras adições separadamente em pastas, argamassas e concretos com análise de comportamento na escala macroscópica e microscópica, principalmente analisando propriedades mecânicas e alterações estruturais que essas adições causam quando utilizadas em substituição parcial ao cimento. As causas dessas alterações têm sido pouco pesquisadas, principalmente quanto às relacionadas com as reações de hidratação do cimento. Assim, é possível notar que existem estudos sobre a influência da presença desses materiais adicionados nas reações químicas que possam promover as

referidas modificações estruturais e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas e de durabilidade, porém há escassez no estudo das causas.

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a influência da substituição de cimento por adições de lama de cal e cinza volante, *in natura* e após moagem por 60 min e 90 min, nas reações de hidratação de cimento Portland tipo V de alta resistência inicial em diferentes idades.

Os objetivos específicos da pesquisa são:

Avaliar os efeitos das substituições por 10% de lama de cal ou de cinza volante ou por substituição conjunta de 10% de ambos resíduos, *in natura*, e após moagem dos mesmos por 60 e 90 dias.

Avaliar os efeitos em pastas de referência e as substituídas em pequenas idades até 96 horas de hidratação, por calorimetria de condução isotérmica, pela energia gerada em função do tempo e a acumulada, decorrentes das reações de hidratação, em função da massa de cimento presente em cada caso.

Avaliar os efeitos nas pastas de referência e as substituídas com idades de hidratação de 4, 12 e 24 horas e 7, 28 e 90 dias por TG/DTG (termogravimetria e termogravimetria diferencial), em base à massa inicial de cimento

Verificar por DRX em relação às pastas de referência, o efeito da presença dos resíduos na formação dos compostos cristalinos nas pastas estudadas, em função do tempo de hidratação (4, 12 e 24 horas e 7, 28 e 90 dias); tempo de moagem (60 e 90 min) e substituição de cimento por 10% em massa de cada um dos resíduo ou por blenda substituindo em mesma proporção 20% do cimento. .

Verificar a influência causada pela substituição parcial de cimento por blendas de lama de cal e cinza volante, ou por cada resíduo em separado, na resistência à compressão axial das pastas aos 7, 28 e 90 dias de hidratação.

1.4 ORGANIZAÇÃO DA PESQUISA

Para atingir os objetivos, a pesquisa foi dividida em duas fases:

- ***1ª Fase - Estudos e atividades preliminares:***

- I. Em uma primeira fase da pesquisa, cujos resultados constam nesse documento, foram realizados estudos preliminares para verificar a influência de adições, em graus de substituição diferentes, nas reações e etapas de hidratação do cimento, tanto de forma separada como em conjunto (blendas).
- II. A caracterização dos materiais e das pastas obtidas foi feita através de calorimetria isotérmica, análises termogravimétricas e derivadas termogravimétricas, análises por difração de raios X e de ensaios mecânicos de resistência à compressão.
- III. A primeira etapa foi realizada para uma inicial avaliação dos efeitos causados pelas adições na constituição dos produtos formados em função do tempo de hidratação com análise em 04, 12 e 24 horas.
- IV. Também foram avaliados efeitos de algumas adições na resistência à compressão de pastas após 07 e 28 dias, cujos resultados em conjunto com as avaliações anteriores nortearam a seleção de proporções e traços para a continuidade da pesquisa.

- ***2ª Fase – Na continuidade dos trabalhos foram realizadas 4 etapas***

- I. Em função dos resultados da primeira fase, foram feitas moagens dos resíduos em tempos diferentes e verificada sua diminuição com o aumento do tempo de moagem para aproximar-se a granulometria do cimento;
- II. Foram produzidas 40 pastas, variando seus componentes em traço e idade do início da hidratação. Essa variação foi pela granulometria (ou tempo de moagem), proporções dos resíduos e idade da hidratação;
- III. Esta etapa constou da análise do processo de hidratação, dos produtos de hidratação por análises de calorimetria isotérmica, análise térmica (TG/DTG), por raios-X, e ensaios mecânicos;
- IV. Esta etapa teve com o objetivo analisar a efetiva influência dessas substituições na cinética das reações de hidratação, o que foi feito de forma sinérgica entre os ensaios.

O presente documento foi organizado em capítulos, conforme descritos a seguir:

Capítulo 1: *Introdução – traz a inserção, justificativa e a importância do estudo, além dos objetivos e estrutura do trabalho;*

Capítulo 2: *Revisão bibliográfica – apresenta uma revisão sobre materiais cimentícios, o processo de hidratação do cimento, materiais pozolânicos aplicados aos materiais cimentícios, processo de hidratação das pastas com cimento Portland por Calorimetria Isotérmica, lama de cal, carvão mineral e cinza volante, efeito filer e de nucleação no processo de hidratação e aquecimento de argilominerais contidos em carvão mineral;*

Capítulo 3: *Materiais e Métodos – trata das técnicas empregadas e as condições de ensaios utilizadas na pesquisa;*

Capítulo 4: *Resultados e Discussão - traz a apresentação e a análise dos resultados dos experimentos realizados e sua discussão:*

- 4.1 *Caracterização e preparação das Matérias-primas*
- 4.2 *Moagem e Análise das distribuições granulométricas*
- 4.3 *Perda ao fogo*
- 4.4 *Massa específica*
- 4.5 *Análise Termogravimétrica*
- 4.6 *Composição química*
- 4.7 *Composição mineralógica por Difração de raios X*
- 4.8 *Análises das Etapas Iniciais de Hidratação por Calorimetria Isotérmica*
- 4.9 *Análises da hidratação das pastas por Termogravimetria*
- 4.10 *Análise dos resultados da Difração de Raios-X*
- 4.11 *Comportamento das pastas sob compressão axial*
- 4.12 *Análise do tipo de ruptura na compressão axial*

Capítulo 5: *Conclusões – traz as conclusões com base nos resultados obtidos;*

Capítulo 6: *Sugestões para pesquisas futuras – apresenta uma série de sugestões que podem motivar a pesquisas futuras na continuidade do conhecimento sobre o tema.*

Capítulo 7: *Referências – apresenta a listagem dos trabalhos utilizados na revisão de literatura, fundamentação e discussão dos resultados já avaliados.*

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais cimentícios suplementares

O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas tem debatido durante as últimas décadas, as alterações no clima do planeta e o impacto potencial que isto provoca na vida humana. Tem sido veiculado de que a elevação do aquecimento global observado nos últimos anos, é proveniente das emissões antrópicas dos gases de efeito estufa (GEE).

Segundo TOLEDO *et al.*, 2007, os desafios são encontrar soluções sustentáveis, ou seja, materiais de baixo impacto ambiental, como por exemplo materiais verdes ou o reaproveitamento de resíduos industriais. Estes materiais alternativos, utilizados em substituição ao cimento, diminuiriam a demanda de matérias-primas clássicas para o processamento do clínquer, além de diminuir o consumo de energia e reduziria as emissões de gases que causam o efeito estufa.

O mundo moderno é inimaginável sem o uso de materiais à base de cimento. A produção global de cimento cresceu 25 vezes nos últimos 60 anos, uma taxa de crescimento muito maior do que a de outros materiais nobres, como o aço. Em 2012 3,6 bilhões de toneladas de cimento, ou 500 kg per capita, foram produzidos em todo o mundo. A expectativa é que a produção de cimento irá dobrar até o ano de 2050 (TOLEDO *et al.*, 2007).

Uma das principais matérias primas empregadas na produção do cimento Portland é o carbonato de cálcio. Este material é moído junto com argila (silicatos de alumínio e ferro), areia (SiO_2) e minério de ferro (Fe_2O_3). A farinha formada é introduzida em um forno rotativo e decomposta a uma temperatura de 1500°C para a produção de clínquer, sendo liberados neste processo 54% de sua massa na forma de CO_2 . A produção de cimento Portland representa atualmente cerca de 8% das emissões de CO_2 antropogênico, percentual que tende a crescer nos próximos anos.

Embora os materiais alternativos apresentem vantagens ecológicas, além de propiciar construções com baixo custo, sua implementação apresenta algumas restrições. Segundo CASTILHO (1996), a viabilidade de reciclagem dos resíduos depende de alguns fatores, tais como: i) proximidade da instalação de processamento; ii) custo de transporte dos resíduos; iii) volume de resíduos disponíveis para o reprocessamento; iv) custo de estocagem do resíduo no local de geração ou afastado da origem.

O crescente consumo do cimento tem levado a pensar na opção de materiais que cada vez mais possam substituir o clínquer na formulação dos cimentos Portland. Para isso, materiais suplementares tem tido níveis crescentes de substituição, mas a disponibilidade de materiais comuns é baixo em comparação com a demanda de cimento cada vez mais crescente. Porém as argilas calcinadas são os únicos materiais que potencialmente são mais disponíveis em quantidades suficientemente para continuar a tendência de reduzir o teor de clínquer em misturas de cimentos sem perda de desempenho. Além do mais, essas misturas trazem redução nas emissões de CO₂ que está associada à produção de clínquer, que é grande impactador ambiental (SCRIVENER, 2014).

OBERNBERGER, *et al.*, (1997) já alertavam que o reaproveitamento de resíduos industriais oriundos da indústria de papel e celulose e também de cinzas de termoelétricas a carvão mineral era um grande problema a ser resolvido. Ainda hoje, no entanto, a maior parte destes subprodutos industriais (lamas e cinzas) são depositados em aterros industriais, ou reciclados na agricultura. Na maioria das vezes, esse é um processo oneroso e não apresenta nenhuma forma de fiscalização pelos órgãos governamentais, impactando muito o meio ambiente. No entanto, considerando que o custo de escoamento e seus volumes estão aumentando em todo o mundo, a gestão sustentável desses resíduos tem de ser estabelecida. Além disso, para que se tornem sustentáveis, a estratégia energética é essencial para fechar os fluxos de materiais e integrar esses resíduos nos ciclos naturais.

A utilização de subprodutos industriais como a cinza volante, a escória de alto forno, a sílica ativa e, recentemente, os resíduos da cinza da casca de arroz e a cinza do bagaço da cana de açúcar tem sido muito empregado, nos últimos anos, em substituição ao Cimento Portland. Estes resíduos, que possuem propriedades pozolânicas, podem ser utilizados como alternativa no desenvolvimento de novos materiais cimentícios SABIR *et al.*, 2001; SOUZA *et al.*, 2014.

Devido à importância do assunto, estudos da utilização de subprodutos industriais em substituição ao cimento são encontrados em diversos trabalhos acadêmicos que abordam esse tema tais como: PAYA *et al.*, 1999 e 2002; FONTES, 2003; GARCÉS *et al.*, 2008; SABEDOT *et al.*, (2011); CORDEIRO *et al.*, (2009, 2010, 2012), MELCHERT *et al.* (2011 e 2014).

Na gestão dos resíduos industriais, a possibilidade de incluir sua incorporação em materiais de construção e em materiais cimentícios hoje é uma realidade, como um componente de agregados leves, como componente de misturas de cimento e argamassas

(WANG *et al.*, 2008), como também realizados com a cinza volante de carvão (LOO *et al.*, 2003; SABEDOT *et al.*, 2011), cinzas de incineração de resíduos urbanos (FONTES, 2003; QUINA *et al.*, 2008) e cinzas da incineração de resíduos hospitalares (GENAZZINI *et al.*, 2005), cinzas da biomassa, cinzas de resíduos agrícolas como constituintes em concreto, incluindo cinzas da casca de arroz, cinza do bagaço de cana-de-açúcar (SINGH *et al.*, 2000 e ANJOS *et al.*, 2008, FRÍAS *et al.*, 2011; MÉNDEZ *et al.*, (2012), PINHEIRO (2015); PAIVA (2016); CORDEIRO *et al.* (2016) e cinzas de óleo combustível (WEERACHART *et al.*, 2007); FAIRBAIRN *et al.*, (2010 e 2012). Todos, principalmente por possuírem em sua constituição principalmente grande quantidade de sílica na forma amorfa, têm, portanto, grande potencial para utilização como materiais pozolânicos substituindo o cimento.

O potencial de utilização de resíduos triturados de argila calcinada (tijolo) como materiais suplementares de cimento no Brasil foi estudado por TOLEDO *et al.* (2007). A exemplo do que foi realizado com estudos de resíduos da indústria de tijolo, as pesquisas com outros resíduos podem ser viáveis para sua substituição parcial em pastas com cimento Portland. Pesquisas indicam percentagem ótima de substituição entre 10% a 20% do cimento Portland por resíduos de tijolo triturados, e, somente com isso, haveria um potencial de redução das emissões de CO₂, chegando a ser tão alta quanto 10% das atuais emissões da indústria brasileira de cimento. Se esta abordagem fosse totalmente implementada, poderia até ser elegível para créditos de carbono pelo "Mecanismo de Desenvolvimento Limpo", sob protocolo de Kyoto (TOLEDO *et al.*, 2007).

Estudos exploram a adequação das partículas de aluminossilicato de cálcio, cinzas e escória de alto forno, como uma alternativa aos materiais cimentícios suplementares convencionais. A razão para a adição dessas partículas na mistura de cimento é reduzir a emissão de CO₂ na produção de cimento, buscando, em paralelo, o aumento do nível de desempenho. Para este propósito, foram preparadas argamassas de cimento contendo 30% de substituição do clínquer por esses materiais, que foram caracterizados em relação ao desempenho mecânico. Os resultados indicaram que as reduções de emissões são possíveis, especialmente para combinações do calcário finamente moído e as demais adições, o que resultou em melhor desempenho do que poderia ser previsto a partir das contribuições individuais de cada um desses componentes (MOESGAARD, 2011).

Pesquisa realizada por LIN *et al.*(2005), MALEK *et al.*(2007), PAYÁ *et al.*, (2002), CORDEIRO *et al.*, (2004) com subprodutos industriais e outros resíduos adequados para utilização como substitutos em formulações de cimento, chama a atenção que a utilização

destes materiais traz uma série de vantagens, incluindo a redução dos custos e dos impactos ambientais causados pela sua disposição na produção do cimento. A indústria do cimento, como se sabe, é responsável por uma proporção significativa de dióxido de carbono (CO₂) liberado na atmosfera. A utilização de subprodutos industriais como substitutos de recursos naturais fornecer alternativas para os minerais naturais.

Sendo o concreto o material de construção mais usado no mundo e tendo na sua composição o cimento como principal constituinte, a adição de materiais suplementares em sua substituição tem sido bastante estudada. As pressões e preocupação com a redução de custos, economia de energia, proteção ambiental e conservação dos recursos, seja em termos de danos causados pela extração da matéria-prima seja pelo dióxido de carbono emitido durante a fabricação do cimento, trouxeram pressões para reduzir o consumo de cimento, aumentando o uso de materiais suplementares. A utilização destes produtos facilita o desenvolvimento sustentável. Mistura de resíduos está sendo feito em grandes escala na fabricação de concreto, tais como cinzas volantes, micro sílica, cinza de casca de arroz etc. Essas adições têm se mostrado com bons resultados no que diz respeito à resistência e à durabilidade dos materiais à base de cimento. A metodologia utilizada no estudo, envolveu misturas binárias, ternária e até mesmo quaternária (cimento, cinza volante, micro sílica e escórias), que apresentaram melhorias no desempenho do concreto em relação a concreto somente com cimento Portland (PATEL, 2014).

Pesquisas realizadas por CORDEIRO (2006) e TOLEDO *et al.*, (2007) com subprodutos industriais tais como cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar, da casca de arroz e da indústria cerâmica (GONÇALVES *et al.* 2006 e 2009) demonstraram que muitos deles são adequados para utilização como substitutos em formulações de cimento. A utilização destes materiais traz uma série de vantagens, incluindo a redução dos custos e a redução dos impactos ambientais causados pela disposição de resíduos e na produção de cimento. A indústria deste material é responsável por uma proporção significativa de dióxido de carbono (CO₂) liberado na atmosfera.

PINHEIRO *et al.* (2007) realizou pesquisas com resíduos gerados na indústria de fabricação de papel, na forma de lama, para reciclagem na indústria de cerâmica vermelha. Sua caracterização foi estudada por meio de raios-X, fluorescência de raios-X, análise termogravimétrica, térmica diferencial e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que a constituição do resíduo por ele estudado era predominantemente de celulose, caulinita e de carbonato de cálcio, concluindo, portanto, que a reciclagem em

cerâmica vermelha pode contribuir para a redução do consumo de combustível durante a etapa de queima, porém a elevada perda de massa pode acarretar efeito deletério na resistência mecânica da cerâmica queimada.

Muitos pesquisadores têm estudado o uso de cinzas provenientes de resíduos agrícolas como constituintes em compósitos cimentícios, incluindo cinzas da casca de arroz, resíduos de serragens de madeira, cinza do bagaço de cana e cinzas de biomassa utilizadas na geração de óleo combustível. As cinzas dos resíduos agroindustriais podem conter uma grande quantidade de sílica na forma amorfa, tendo, portanto, potencial para utilização como materiais pozolânicos na substituição do cimento. É importante lembrar que, de modo geral, cinzas da combustão de biomassa pura contêm mais óxidos de metais alcalinos de sódio e de potássio (Na, K) e menos alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2) do que as cinzas volantes de carvão mineral, tradicionalmente utilizadas como um aditivo pozolânico em formulações de cimento (SINGH *et al.*, 2000 e WEERACHART *et al.*, 2007, SABEDOT *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, (2015).

Segundo CORDEIRO (2006), em função da quantidade de resíduos agroindustriais no Brasil, a possibilidade de incorporação pela indústria do concreto merece destaque. As cinzas da casca de arroz e do bagaço de cana-de-açúcar possuem grande potencial, em função da grande quantidade de sílica na sua composição química, podendo servir de matérias-primas na produção de cimentos compostos e/ou de aditivos minerais para pastas, argamassas e concretos.

Revisões abrangentes sobre uso das cinzas da cana de açúcar e da casca de arroz são apresentadas em vários trabalhos de Cordeiro (2008 a, b, c; 2009 a, b, c, d, e, f; 2010 a, b; 2011 a, b; 2016 e 2017).

As cinzas de biomassa, ricas em metais alcalinos de Na e K, diferem das cinzas de carvão mineral, que geralmente são ricas em Al_2O_3 e SiO_2 . A composição químicas de cinzas da combustão de biomassa variam amplamente e são influenciadas por: (i) características da biomassa (por exemplo, material de herbácea, madeira ou casca), (ii) tecnologia de combustão (como a de leito fixo ou fluidizado), (iii) do local onde as cinzas são coletadas (por exemplo, cinzas de fundo ou de topo - cinzas volantes) (LOO, *et al.*, 2003).

2.2 O processo de hidratação das pastas com cimento Portland

Muitos trabalhos na literatura relatam que misturas minerais, quimicamente inertes ou não, modificam a cinética de hidratação do cimento, principalmente nas primeiras idades (CORDEIRO *et al.*, 2008). Os resultados podem ser expressos como variações no grau de hidratação, água combinada ou como a variação do calor total entre as misturas com e sem aditivos minerais. Com intuito de definir as melhores proporções, adições de diferentes minerais em pastas de concreto têm sido testadas.

Os resultados do grau de hidratação, obtidos para uma vasta variação de área específica (entre 180 e 2000 m²/kg) usando substituição de até 75%, mostram que, nas primeiras idades, estes valores, em argamassas com adição de mineral quimicamente inerte (quartzo, por exemplo), são mais elevados do que em uma argamassa de referência. Estudos confirmam que a hidratação do cimento aumenta com a adição de misturas minerais inertes. Os dois principais efeitos físicos responsáveis pela modificação da hidratação do cimento são identificados como o efeito de diluição e de nucleação heterogênea. O efeito da diluição no cimento é destacado como uma mistura mineral grosseira. O efeito nucleação heterogênea, embora aumente com finura de misturas minerais, apresenta-se como ótima, dependendo da taxa de substituição.

O comportamento químico de adições minerais em materiais cimentícios pode ser afetado pela atividade pozolânica do material. Isto ocorre devido à modificação do equilíbrio químico das espécies iônicas em soluções de poros, podendo, portanto, afetar o processo de hidratação em idades precoces. Existe a possibilidade disto ocorrer com muitas misturas ativas, quando a dissolução da sílica for rápida, o que irá conduzir ao consumo imediato do cálcio, que em geral se encontra na forma de hidróxido de cálcio. Dependendo da composição e da solubilidade dos aditivos minerais, pode haver modificação na cinética de hidratação do cimento nas primeiras idades, por processos químicos.

Outra atividade química na cinética de hidratação do cimento pode ser observada entre o cimento e alguns elementos químicos, conhecidos como aceleradores (por exemplo, Cl) ou de retardadores (por exemplo, Zn) (ARLIGUIE, 1981). Estes elementos perturbadores, encontrados às vezes como impurezas em misturas de subprodutos industriais (por exemplo, cinzas volantes e sílica ativa), provavelmente explicam vários resultados conflitantes sobre os efeitos de materiais finos na hidratação do cimento.

KAKALI (2000) estudou o efeito de carbonato de cálcio sobre os produtos de hidratação do cimento. As pastas feitas de C_3S e C_3A contendo 0 %, 10 %, 20 % e 35 % de $CaCO_3$ de grau químico, bem como pastas feitas de cimento Portland contendo 0 %, 10 %, 20 % e 35 % de calcário, foram examinados após 1, 2, 7 e 28 dias de hidratação. Os produtos de hidratação em pastas contendo C_3S , C_3A e $CaCO_3$, bem como em pastas de cimento calcário, foram identificados através de difração de raios-X. Concluiu que, em pastas contendo $CaCO_3$, quer como um reagente químico ou como um constituinte da pedra calcária, a reação de transformação de etringita em monossulfato é retardada, enquanto que o monocarboaluminato de cálcio é preferencialmente formado em vez de monossulfato mesmo em idades mais precoces. Além disso, a hidratação do C_3S é acelerada e a formação de alguns carboxilatos é observada.

BONAVETTI *et al.*, (2000), estudou o efeito da adição de calcário e sua influência no grau de hidratação e no volume dos produtos gerados em pastas cimentícias em diferentes proporções. Os resultados mostram o aumento no grau de hidratação para baixas relações a/c quando o teor de carga calcária é aumentado. No entanto, o maior volume de produtos de hidratação ocorre para massas de elevada carga calcária, com aumento da relação a/c, para que o espaço disponível também aumente com o teor de material de enchimento calcário. Buscou-se, então, o teor de carga calcária ótimo para diversas relações a/c, baseado no conceito de espaço-gel.

O filer calcário e as escórias granulares de alto forno apresentam algumas insuficiências quando adicionados em pastas em substituição ao cimento. O filer calcário conduz a um aumento no processo de hidratação do cimento Portland em idades precoces, induzindo a uma elevada resistência inicial, podendo reduzir em idades mais avançadas devido ao efeito de diluição das fases de maior resistência. Por outro lado, as escórias de alto forno contribuem com a hidratação após sete dias, melhorando a resistência em idades mais avançadas. Nesses estudos as substituições por até 20% de filer calcário e por 35% de escórias de alto forno foram testadas em idades diferentes, entre 1 e 90 dias. Os resultados dos estudos experimentais mostram que a contribuição do filer calcário no processo de hidratação aumenta a resistência até os 3 primeiros dias, aumentando a resistência inicial nos compostos contendo cerca de 5-15% de filer calcário e 0-20% escórias de alto forno. O uso de cimento ternário contendo adequada combinação de filer calcário e escória de alto forno leva ao uso eficiente dos recursos naturais, em função do uso de resíduos industriais, poupando o consumo de energia e reduzindo as emissões gasosas sem comprometer as

propriedades mecânicas do cimento. A adição das escórias mostra-se eficaz, com o aumento da resistência em idades mais avançadas, aos 28 e 90 dias. Além disso, cimentos compostos oferecem vantagens econômicas e ambientais, reduzindo a produção de cimento Portland e emissão de CO₂ (MENÉNDEZ *et al.*, 2003).

O processo que ocorre na hidratação do cimento é, quimicamente, função das reações entre os minerais componentes do cimento (C₃S, C₂S, C₃A e C₄AF), a água, a presença de sulfatos de cálcio e de outros aditivos que porventura existam na mistura, resultando em produtos que possuem características de pega e endurecimento (MEHTA *et al.*, 2008). Essas reações ocorrem simultaneamente, porém em diferentes taxas, além de se influenciarem mutuamente (LEA *et al.*, 2004).

O C-S-H é um produto que se forma continuamente, a etringita se forma rapidamente no início da pega (1h – 6h) e, dependendo do tipo de cimento, praticamente desaparece entre 7 e 28 dias, tendo quantitativamente sua maior formação entre, aproximadamente, 1 e 3 dias. Com essa variação de tempo para a formação dos hidratos, ao analisarmos as curvas de TG – termogravimetria e sua derivada, e DTG – termogravimetria derivada de pastas de cimento, as temperaturas de desidratação da etringita e do C-S-H podem variar (CORDEIRO, 2006).

Técnicas de análise térmica (TG/DTG/DSC/DTA) vêm sendo utilizadas para avaliar a hidratação de pastas de cimento. Através dessa técnica, os produtos hidratados podem ser quantificados por meio das respectivas perdas de massa na desidratação durante a análise. Estas técnicas também são utilizadas para avaliar materiais cimentícios que contêm adições, medidas a partir do possível consumo de Ca(OH)₂ que esses materiais apresentam, formando produtos hidratados semelhantes aos produzidos a partir da hidratação do cimento.

Para avaliação e/ou comparação de pastas, as técnicas de análise térmica se mostraram muito eficientes, tomando-se os cuidados em relação à base de comparação de cálculo, que deve ser a mesma (ou seja, pela massa de óxido após calcinação do cimento a 1000°C). A água liberada a partir da desidroxilação de Ca(OH)₂ é um dos principais parâmetros analíticos a serem observados, a partir do qual o grau de hidratação é normalmente avaliado (DWECK, *et al.*, 2009, 2013 e 2016).

Resultados de estudos realizados por DWECK *et al.*(2000) indicaram que, das técnicas de análise térmica, a TG e DTG são as mais precisas e mais rápidas em relação por exemplo ao DTA – Análise Térmica Diferencial, na identificação e quantificação das fases hidratadas e carbonatadas que estão presentes nas pastas com materiais cimentícios. Técnicas

de análise térmica (TG/DTG/DSC/DTA) foram utilizadas no estudo das alterações da hidratação de pastas com cimento Portland comercial contendo CaCO_3 . O conhecimento da cinética das reações do cimento hidratado desde seu início é um fator muito importante para melhor compreender o processo.

Técnicas de análise térmica foram utilizadas para estudo do processo de hidratação de pastas com alta resistência a sulfatos, nas primeiras idades e após diferentes tempos de hidratação. A influência da razão água/cimento (*a/c*) sobre a cinética das reações foi estudada através da análise quantitativa da água combinada dos principais produtos de hidratação em cada caso. Resultados mostraram que parte significativa do processo de hidratação ocorre dentro das primeiras 14 horas e é nesse período que ocorre a maior taxa de hidratação. Neste estudo, a avaliação da influência da razão água / cimento na cinética das reações de hidratação do cimento e, conseqüentemente, na formação dos produtos de hidratação foi realizada, usando TG e DTG analisadas em momentos diferentes. Durante as primeiras 24h, foi estimado o conteúdo de água livre, água combinada liberada das fases tobermorita e etringita, água combinada total e portlandita. A partir dos produtos formados com base na massa de cada produto em relação à do cimento em função do tempo de hidratação, foi vista a influência da relação *a/c* (DWECK *et al.*, 2013).

A hidratação de pastas de cimento Portland contendo três tipos de aditivo mineral (cinzas, escórias e sílica ativa) foi investigada através de análise térmica diferencial, análise termogravimétrica (DTA, TG) e calorimetria isotérmica por PANE *et al.* (2005). Foi demonstrado que a água quimicamente ligada obtida por DTA/TG era proporcional ao calor de hidratação e poderia ser utilizada como uma medida de hidratação. A perda de peso devido à desidroxilação do Ca(OH)_2 e à decomposição de produtos de hidratação poderia ser utilizada para quantificar as reações pozolânicas.

As características da hidratação por calorimetria isotérmica, da microestrutura e mecânicas de compósitos com materiais cimentícios com blendas binárias e ternárias (cinzas volantes provenientes de centrais térmicas a carvão) e de sílica ativa em diversas proporções foram estudadas por MULLCK *et al.* (2007). As atividades pozolânicas das cinzas foram estudadas e comparadas para fazer mistura de cinzas de fundo e de topo do processo da queima, cuja variação de propriedades é atribuída e é função das diferenças na morfologia, no tamanho das partículas e nas suas características químicas. Os produtos de hidratação típicos, de reações pozolânicas das cinzas com hidróxido de cálcio (CH), estão dentro do gel de CSH e em cristais de hidratos de aluminato de cálcio. A adição de sílica ativa em misturas

ternárias resultou em efeitos sinérgicos com relação à resistência e densificação das zonas de transição agregado-matriz.

A cinética da hidratação foi acompanhada por 45h através do uso da calorimetria isotérmica. Misturas contendo materiais pozolânicos foram comparadas e geralmente têm seu calor diminuído em comparação com cimento puro durante o período de hidratação. Dependendo da composição química e da atividade pozolânica, a reação que ocorre com a cal tipicamente contribui para a produção de calor ao longo da hidratação (MOSTAFA *et al.*, 2005).

Estudos foram realizados por BERODIER *et al.*, (2015) com objetivo de compreender o impacto de materiais alternativos na hidratação do cimento. Materiais alternativos, tais como escória e cinzas volantes são atualmente utilizadas para substituir uma parte do clínquer, a matéria-prima de cimento comum, para reduzir os impactos ambientais e utilização no cimento de materiais locais. As pozolanas necessitam de água, hidróxido de cálcio, também conhecida por Portlandita, para reagir. Quando o cimento é misturado com a escória, ou cinzas volantes, as suas reações são adicionados ao da hidratação do cimento. A hidratação do cimento tem maior importância nas primeiras 24 horas após a mistura com água. Durante esse mesmo período, as escórias e cinzas volantes geralmente não são reativas. No entanto verifica-se que as partículas inertes podem acelerar a hidratação do cimento. Neste trabalho, o autor, utilizou os pós de quartzo de tamanho diferente para simular as partículas inativas. A reação do clínquer é mais eficiente do que a de escória ou cinza volante. No entanto, o uso de escórias é mais eficaz do que o de cinzas volantes, por reduzir a porosidade.

Estudos realizados por SCRIVENER *et al.*, (2004) atestam a difração de raios-X (DRX) como uma técnica indispensável para a identificação de materiais cristalinos presentes em pozolanas e materiais cimentícios.

Sobre o comportamento físico de adições minerais em materiais cimentícios, três principais efeitos físicos são observados em cimento quanto à hidratação e quando misturas minerais são usadas. Dois desses efeitos, isto é, a diluição de cimento e modificação da distribuição de tamanho de partícula, são diretamente consequências da substituição do cimento por um pó mineral. O terceiro efeito é o da nucleação heterogênea, que se torna significativa para misturas minerais finas. O efeito de diluição, que é equivalente a um aumento na proporção de água-cimento, é inversamente proporcional à taxa de substituição. O aumento dessa substituição envolve uma diminuição da quantidade de cimento.

Naturalmente, menos cimento, implica menos cimento hidratado. Para contornar esse fato é que se usa a normalização dos dados por massa de cimento presente.

O efeito da distribuição de tamanho de partículas, que depende da finura e da quantidade de pó mineral usado, está relacionado com a modificação da porosidade inicial da mistura. A nucleação heterogênea é um processo físico que leva a uma ativação química da hidratação do cimento. Ela está relacionada à nucleação de hidratos de partículas minerais adicionadas, que catalisam o processo de nucleação através da redução da barreira de energia. "Qualitativamente, se a superfície do sólido do substrato corresponde bem com a do cristal a energia interfacial entre os dois sólidos é menor do que a energia interfacial entre o cristal e a solução, e a nucleação torna a proporção de saturação mais baixa sobre uma superfície do substrato sólido do que na solução dos poros" sem mistura mineral (ARLIGUIE *et al.*, 1981). O pó mineral usado não tem que ter reatividade alta como principal função, pois a principal é fornecer locais de nucleação para hidratos. Por conseguinte, este efeito depende dos seguintes fatores:

- grau de finura das partículas da mistura de minerais, desde que a diminuição do tamanho das partículas favoreça a nucleação;
- quantidade de mistura mineral utilizada, uma vez que a probabilidade para ocorrer os locais de nucleação aumenta com a quantidade de partículas estranhas;
- afinidade do pó mineral de hidratos com o cimento que está relacionado com a natureza do mineral utilizado.

Pesquisas realizadas por LAWRENCE *et al.*, (2005) confirma o aumento da a hidratação do cimento com misturas de minerais inertes, além do mais identifica e quantifica, do ponto de vista fenomenológico, os dois principais efeitos físicos responsáveis pela modificação da hidratação do cimento, caracterizando o efeito de diluição do cimento através da utilização de uma mistura de minerais com partículas maiores suficientes para que seja assumido que a nucleação heterogênea não é significativa e mostra que esta nucleação, mesmo que aumente com a finura dos aditivos minerais, apresenta um valor ideal, dependendo da taxa de substituição.

Estudos referentes à influência do pH na dissolução da cinza volante foram feitos por FRAAY *et al.*(1989) *apud* HOPPE (2008), concluindo que, para um pH mínimo de 13,3, há uma solubilização expressiva da cinza volante. A cinza volante e o hidróxido de cálcio, ao serem misturados em meio aquoso, promovem a dissociação iônica rápida do hidróxido de

cálcio, ficando a solução rica em íons cálcio e hidroxila. Aí as hidroxilas atacam a matriz vítrea da cinza volante, que contém aluminatos e silicatos, destruindo as ligações O-Al e O-Si, formando concentrações elevadas de SiO_3^{2-} e AlO_2^- em solução (BERRY *et al.*, 1994).

A atividade pozolânica de pastas foi estudada através da interação das cinzas volantes com o hidróxido de cálcio. Essa interação favorece a formação de hidratos de silicatos e de aluminatos que reduzem a alcalinidade do concreto e o conteúdo de portlandita, fazendo se propagar a frente de carbonatação. Com o objetivo de evitar isso, adições de até 20% de hidróxido de cálcio foram realizadas, pois houve deficiência devido à substituição do cimento e pelo consumo da atividade pozolânica. Ensaio mecânicos e de carbonatação acelerada foram realizados e estudados através de análises térmicas que, mostrando a eficiência dessa adição na reposição parcial de portlandita, também aceleram a atividade pozolânica nas pastas. Além do mais, substituindo uma parte do cimento pelas cinzas volantes ao produzir concreto, reduz-se o custo por metro cúbico, contribuindo para práticas de desenvolvimento sustentável (ARLIGUIE *et al.*, 1981).

Entre os muitos fatores que governam a durabilidade e o desempenho do concreto em serviço, alguns tipos de cimento recebem maior atenção. MULLICK *et al.*, (2007) estudou as características de sistemas de cimento necessárias para atender aos diversos requisitos de resistência e durabilidade do concreto e destacou as vantagens da substituição de parte do cimento por cinzas volantes, escórias e sílica ativa - individualmente ou em combinação em misturas ternárias.

A presente pesquisa tem como contribuição o estudo dos efeitos da presença, em separado e de forma simultânea da lama de cal proveniente da planta de recuperação no processo de clarificação do papel e da cinza volante de planta termoeletrica de combustão a carvão mineral.

2.3 Monitoração do processo de hidratação das pastas com cimento Portland por Calorimetria Isotérmica

A hidratação do cimento moderno tem sido investigada continuamente desde que o cimento Portland foi desenvolvido há mais de 150 anos. Uma revisão sobre o desenvolvimento histórico do cimento Portland e as pesquisas sobre ele desde a primeira patente de "cimento Portland" pode ser encontrado em NEVES *et al.*, (2013, 2014, 2015 e 2017) tem dado muita contribuição nessa área.

O estudo da hidratação do cimento e o efeito de adições e blendas nesse processo, utilizando calorimetria isotérmica são apresentados nos trabalhos de KADA-BENAMEUR *et al.*, 2000; BANFILL *et al.*, 2007; DE WEERDT *et al.*, 2011; PANE *et al.*, 2011; PANGA *et al.*, 2013; ÂNGULO *et al.*, 2015.

A calorimetria isotérmica por condução é uma técnica utilizada para quantificar o calor gerado nos estágios de hidratação, pela monitoração em tempo real do fluxo de calor emanado da pasta, em geral nas etapas iniciais de hidratação do cimento, que são a pré-indução, indução, aceleração e desaceleração. Mantem-se o meio ambiente circundante em condições isotérmicas, para evitar aceleração das reações provocadas pelo calor liberado.

A hidratação do cimento tem maior importância nas primeiras idades. No entanto verifica-se que, partículas mesmo inertes podem acelerar a hidratação do cimento por efeitos de nucleação, e materiais reativos, nesse mesmo período, podem não interferir significativamente, a exemplo de cinzas volantes (BERODIER, 2015).

Uma extensa literatura é encontrada (HOPPE FILHO, 2013; KAKALI, 2000; MOSTAFA, 2005; TOLEDO FILHO, 2007; LIN, 2005; MELK, 2007) sobre subprodutos industriais e outros resíduos que são adequados para utilização como substitutos em formulações de cimento através da calorimetria isotérmica.

Na gestão dos resíduos industriais e da construção civil, a possibilidade de incluir esses resíduos na incorporação dos materiais de construção e como materiais cimentícios hoje é uma realidade, isso como componente de agregados leves ou como componente de misturas de cimento e em argamassas (WANG, 2008).

Diversas pesquisas foram realizadas com lama de cal (CARVALHO, 2006) e lodo da indústria de papel e celulose (MODOLO, 2006), cinza volante de carvão (LOO *et al.*, 2003), cinzas de incineração de resíduos urbanos (QUINA *et al.*, 2008), cinzas da incineração de resíduos hospitalares (GENAZZINI *et al.*, 2005), cinzas da biomassa, cinzas de resíduos agrícolas, incluindo cinzas da casca de arroz (CORDEIRO, 2012), cinza do bagaço de cana-de-açúcar (SINGH *et al.*, 2000; ANJOS *et al.*, 2008), cinzas de óleo combustível (WEERACHART *et al.*, 2007), metacaulim (SABIR *et al.*, 2001) como constituintes desses resíduos em concreto. Todos os resíduos citados, principalmente por possuírem em sua constituição grande quantidade de sílica na forma amorfa, têm grande potencial para utilização como materiais pozolânico substituindo o cimento.

Diversos trabalhos buscando o aprimoramento no conhecimento dos materiais pozolânicos em pastas de cimento com substituição parcial são encontrados na literatura LEMOS *et al.*, (2017); SILVA *et al.*, (2015); CUNHA *et al.*, (2014); CUNHA *et al.*, (2011); ANTONI *et al.*, (2012).

O potencial de uso do lodo da indústria de papel e celulose foi avaliado e caracterizado em relação à reologia, em pastas e argamassas por MODOLO (2006).

Buscando desenvolver estratégias ambientais para gestão de resíduos, as características da hidratação de blendas binárias e terciárias de materiais cimentícios, cinza volante e sílica ativa foram estudadas (MULLICK, 2007) utilizando as técnicas de calorimetria isotérmica.

Dependendo da composição e da solubilidade dos aditivos minerais, pode haver modificação na cinética de hidratação do cimento nas primeiras idades por processos químicos (ARLIGUIE *et al.*, 1981). O comportamento químico de adições minerais em materiais cimentícios pode ser afetado por modificar o equilíbrio químico de espécies iônicas em soluções de poros, podem, portanto, interferir no processo de hidratação em idades precoces. Isso pode ocorrer com muitas misturas ativas, quando a dissolução da sílica for rápida, e isso conduzir ao consumo imediato do cálcio.

O comportamento físico de adições minerais em materiais cimentícios pode alterar a hidratação do cimento de três formas diferentes. Dois desses efeitos, isto é, a diluição de cimento e modificação da distribuição de tamanhos de partículas, são diretamente consequências da substituição do cimento por um pó mineral. O terceiro efeito é o da nucleação heterogênea, que se torna significativa para misturas minerais finas. O efeito de diluição é equivalente a um aumento na proporção de água-cimento, e é inversamente proporcional à taxa de substituição, o aumento dessa substituição, envolve uma diminuição da quantidade de cimento. Naturalmente, menos cimento, implica menos fases de cimento hidratadas (ARLIGUIE *et al.*, 1981).

2.4 Lama de Cal

Segundo a Associação Brasileira de Celulose e Papel (Bracelpa – 2015), altos investimentos e o desenvolvimento econômico do Brasil tiveram impactos expressivos na produção de celulose na última década. O segmento praticamente dobrou o volume de

celulose produzida nesse período, com um crescimento médio de 6,5% ao ano. Em 2008, o setor teve uma grande conquista: alcançou o posto de quarto produtor mundial de celulose – atrás apenas de Estados Unidos, Canadá e China. A posição foi mantida em 2010, quando o setor produziu 14 milhões de toneladas de celulose, assim como em 2011. Hoje, o Brasil é o 4º maior produtor mundial de celulose (2,57%) e o 9º maior produtor de papel (8,39%). No país, o principal destino é o aterro industrial, disposto geralmente em contato com o solo. Diversas pesquisas são desenvolvidas com o objetivo de contribuir e converter esses resíduos em produtos com maior valor agregado para o mercado.

As indústrias de papel e celulose que possuem o ciclo de recuperação química em seu processo de fabricação – processo *kraft* – são geradoras de resíduos no decorrer do processo. Uma das etapas da recuperação é a caustificação, quando são produzidos rejeitos, entre eles a lama de cal, que se constituem no principal ponto de descarte de elementos não processáveis. Grande parte desses resíduos é destinada, geralmente, a aterros industriais, implicando custos econômicos e ambientais para o gerador. Os estudos realizados para minimizar esses impactos envolvem a utilização de rejeitos como componentes da matéria-prima para outras indústrias, tais como na fabricação de tijolos e como adições a compósitos cimentícios (WOLFF, 2008).

Para melhor compreensão da geração da lama de cal no processo produtivo de celulose ou processo de polpação *kraft*, temos 3 etapas: a representada em verde – circuito da polpa; em vermelha – circuito de recuperação do licor preto; e em cinza – circuito de recuperação do licor branco.

A lama de cal é gerada no Circuito de Recuperação do Licor Branco do processo Kraft. Nesta etapa, o licor verde clarificado é bombeado ao extintor de cal. No extintor, a cal é dosada a uma taxa calculada misturando-se ao licor verde ($\text{NaCO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$), formando o licor branco ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$) e a lama de cal (CaCO_3). A cal não reagida sedimenta-se no classificador, sendo, então, enviada para fora do extintor. Este resíduo é conhecido como *grits*. A mistura licor branco e lama de cal segue por gravidade para os caustificadores e depois para os clarificadores, para a separação da lama de cal precipitada do licor. O licor clarificado é bombeado então para o(s) digestor(es), fechando, assim, o “ciclo sódio” ou caustificação, seguindo a lama para lavagem (WOLFF, 2008).

A lama retirada dos clarificadores de licor branco é enviada a um filtro rotativo em que o licor arrastado é extraído, retornando ao clarificador, e a lama é enviada ao lavador de lama, onde se adiciona água para a lavagem por diluição, com o objetivo de retirar dela toda

a soda (NaOH) possível antes da etapa de calcinação. A água de lavagem da lama de cal, chamada de licor branco fraco, segue para a caldeira de recuperação para dissolver o *smelt*. A lama de cal lavada é bombeada a um filtro de vácuo para lavagem final e desaguamento, sendo então conduzida ao forno de cal, onde a lama de cal (CaCO_3) é convertida em cal (CaO), com liberação de dióxido de carbono (CO_2). Quando é grande a quantidade de impurezas presentes na lama de cal ou quando há um excesso de produção, a lama não é enviada para o forno de cal, ou até por sub-dimensionamento do forno de cal, devendo ser retirada do sistema. O filtrado do filtro de lama retorna para ser usado na lavagem. Após a regeneração da cal nos fornos, este componente é hidratado no extintor, convertendo-se novamente em Ca(OH)_2 , que retorna aos caustificadores para processar mais licor verde, fechando-se o “ciclo cálcio” (WOLFF, 2008).

MODOLO (2006) estudou as características reológicas e de desempenho de argamassas com adições do lodo oriundo da indústria de papel e celulose. O autor utilizou a lama de cal como agregado em argamassas, sendo o cimento substituído em até 30%. Parâmetros como a distribuição granulométrica, composição, pozolanicidade, pela verificação de sua reatividade com o hidróxido de cálcio, foram determinados para a lama de cal. Foi avaliado o comportamento das argamassas quanto aos parâmetros reológicos, a resistência mecânica e a composição mineralógica. A melhor proporção entre a lama de cal e o cimento foi determinada pelo ensaio de reologia. O autor concluiu que a lama de cal apresentou um bom potencial para ser usada como agregado em argamassas.

2.5 Carvão Mineral e Cinzas Volantes.

A demanda de carvão, até o ano de 2020, será crescente (Silva *et al.*, 1997), e, provavelmente duplicará. As razões deste crescimento são relatadas, em função da abundância e facilidade de extração do carvão, além do domínio da tecnologia da queima do carvão, entre outros motivos.

Das reservas de carvão fóssil conhecidas no Brasil, aproximadamente 32 bilhões de toneladas se situam no Rio Grande do Sul detém as maiores reservas, representando cerca de 90% do total nacional, ao lado vem, como segundo produtor, Santa Catarina, com cerca de 10% e o Paraná que é o terceiro, dispõe de aproximadamente 1% das reservas nacionais conhecidas.

Acompanhando a trajetória das termelétricas à carvão, no Brasil, e o crescimento na quantidade de cinzas geradas a partir da combustão do carvão, a Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC vem desenvolvendo através de pesquisas, nas últimas três décadas, diferentes tecnologias para o emprego das cinzas como materiais de construção para diversos fins. Tornando-se hoje referência nacional no assunto. A partir de estudos de laboratório e experimentos de campo tem sido demonstrado o grande potencial das cinzas como materiais para a construção em geral: pavimentos, elementos de alvenaria, aterros estruturais, dormentes de vias férreas, etc., bem como matérias-primas para a extração de novos produtos como cenosferas e zeólitas.

Em média 1 Kg de carvão produz cerca de 150 g de cinzas, que ainda contém entre 6 e 24 g de carvão incombustível. Cerca de 20% dos resíduos precipitam-se no fundo da câmara de combustão, enquanto que os 80% restantes são compostos de partículas finíssimas, cinzas volantes (CHERIAF *et al.*, 1997).

As características físico-químicas e mineralógicas das cinzas volantes de combustão de carvão dependem de vários fatores, entre eles, da composição do carvão que lhes deu origem, das condições de combustão, da eficiência e do tipo de controle das emissões atmosféricas da planta, além de como foram dispostos no descarte (ADRIANO, *et al.*, 1980).

KIHARA *et al.*(1984) e ANDRADE (1985) estudaram por difração de raios-X as cinzas volantes de diversas procedências, revelando a presença de material amorfo em proporções entre 60 e 75%, sendo que da fração cristalina, cerca de 20% eram constituídas de mulita, 30% de quartzo, 30% de óxido de ferro (hematita e magnetita), 2% de mica (muscovita) entre outros. WARPECHOWSKI DA SILVA *et al.* (1999), estudou as cinzas de Candiota e verificou que dos compostos cristalizados, o quartzo é o mais frequente, ocorrendo, secundariamente, mulita e hematita; a avaliação semi-quantitativa por ele realizada, estimou proporções de quartzo e mulita em 30-35% e 15-20%, respectivamente.

Para melhor entender a origem das fases cristalinas minerais presentes na cinza volante gerada pela combustão do carvão de Candiota, que contém na ordem de 52% em massa de cinzas, foi também feita uma pesquisa de literatura. Esta indicou, ~~conforme Tabela 4-7,~~ que as principais fases presentes na matéria-prima inorgânica do carvão são quartzo, caulinita, ilita, K-feldspato e pirita, que inclusive mostra os teores mássicos de cada mineral no carvão original. Não foi observada a presença de calcita nem de sulfato de cálcio nessas amostras (QUEROL *et al.*, 1995).

Algumas considerações podem ser feitas quanto aos resultados observados da mineralogia do carvão, matéria-prima para produção da cinza volante, em relação ao que devemos encontrar nas cinzas provenientes da queima desse carvão. Como foi observado na composição do carvão temos a presença de argilas (caulinita e Ilita) e do quartzo, com a queima nas caldeiras no processo de geração de energia a temperatura ultrapassa 1000°C, espera-se, portanto, encontrar nas cinzas volantes compostos tais como espinélio e mulita (provenientes da decomposição da argila) e de tridimita e cristobalita (proveniente do polimorfismo do quartzo).

As cinzas volantes provenientes da queima de carvão mineral são compostas principalmente pela fração mineral do carvão precursor, porém com composição mineralógica modificada, tendo em vista as decomposições térmicas sofridas durante a combustão, tais como a perda de água por secagem ou desidroxilação das argilas, decomposição dos carbonatos, oxidação dos sulfetos etc. A aplicação mais comum das cinzas volantes é na indústria de materiais de construção, mas o excesso de produção gerada ultrapassa a utilização nesse setor, sendo a pesquisa de novas alternativas uma necessidade. No Brasil, a principal aplicação industrial para as cinzas leves já é na produção de concreto e cimento Portland (ROHDE *et al.*, 2006).

Estima-se que a produção de cinzas de carvão no mundo atinja, na atualidade, cerca de 500 milhões de toneladas/ano, das quais cerca de 20% são aproveitadas. No Brasil, as sete usinas de carvão em operação, localizadas no sul do país, geram a quantidade estimada de 3 a 4 milhões de toneladas ao ano (2008), sendo a produção de cinzas volantes entre 65 e 85% e entre 15 e 35% para as cinzas pesadas (LEVANDOWSKI *et al.*, 2009).

Cinzas volantes são materiais heterogêneos complexos constituídos de fases, amorfas e cristalinas. São ainda compostas predominantemente por partículas pequenas, vítreas e ocas, com diâmetros equivalentes entre 0,01 a 100µm, que são arrastadas pelos gases de combustão e separados do fluxo gasoso, antes deste ser encaminhado para a chaminé da unidade de queima. A NBR 12653 (1992) define como material residual finamente dividido resultante da combustão de carvão mineral numa planta de geração de eletricidade.

Análises mineralógicas mostram que 70 a 90% das partículas das cinzas volantes são esferas vítreas, sendo o restante constituído por quartzo (SiO₂), mulita (3Al₂O₃.2SiO₂), hematita (Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄) e uma pequena porção de carbono não queimado (1 a 2%) (FERRETE, 2004).

Os métodos de coleta mais comuns das cinzas volantes, arrastadas pelos gases de combustão nas usinas, são realizados por precipitadores eletrostáticos, filtros de mangas ou filtros ciclones. Essas cinzas, após coletadas, geralmente são dispostas de formas diversas ou seguem para algum tipo de aplicação, o que ocorre ainda em pequena escala (IZIDORO, 2013).

Segundo dados coletados pela UFRGS (2000), no Brasil, as cinzas são descartadas em locais escolhidos por apresentarem menores custos para sua disposição, que pode ser parte da mina já explorada, promovendo capeamento do local. Porém as alternativas mais comuns são os descartes a céu aberto, aterros, minas abandonadas, lagoas de sedimentação, bacias de decantação etc. E essas disposições feitas sem o devido cuidado podem gerar resultados ambientais negativos, como a contaminação da vegetação e rios em seu entorno, uso não produtivo da terra, gastos de manutenção desses locais, entre outras consequências. Dessa forma, a reutilização, ao invés de sua simples disposição, é uma maneira alternativa dos pontos de vista ambiental e econômico.

A demanda de carvão até o ano de 2020 será crescente, segundo SILVA *et al.*, (1997), e, provavelmente, duplicará. As razões deste crescimento são relatadas em função da abundância e facilidade de extração do carvão, além do domínio da tecnologia da queima do carvão, dentre outros motivos.

Estima-se que a produção total de cinzas de carvão no mundo atinja, na atualidade, cerca de 500 milhões de toneladas/ano, das quais cerca de 20% são aproveitadas. No Brasil, as sete usinas de carvão em operação, localizadas no sul do país, geram a quantidade estimada de 3 a 4 milhões de toneladas ao ano (2008), sendo a produção de cinzas volantes entre 65 e 85% e entre 15 e 35% para as cinzas pesadas (LEVANDOWSKI *et al.*, 2009).

RAJAMMA *et al.*, (2009) caracterizou e estudou as cinzas volantes provenientes da queima de biomassa de uma usina termoeletrica localizada em Portugal, em materiais cimentícios, apresentando resultados sobre a caracterização da biomassa, bem como o estudo de novas formulações de cimento incorporadas com essas cinzas. O estudo inclui uma análise comparativa da formação de fases. Técnicas como a difração de raios-X (DRX), raio-X espectroscopia de fluorescência (FRX), análise termogravimétrica e térmica diferencial (TG/DTA), espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de varredura ambiental, espectroscopia de elétrons (ESEM) foram utilizadas para determinar a estrutura e a composição das formulações. Essas cinzas contêm níveis de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ que as indicam com possibilidade de apresentar propriedades

pozolânicas. As taxas de hidratação e formação de fases são muito dependentes da relação água/cimento e do conteúdo alcalino. Em argamassa à base de cimento com 10% de cinzas volantes, a resistência mecânica foi mantida. No entanto, quando 20% dessas cinzas foram adicionadas, a resistência mecânica caiu a cerca de 75% da referência. As cinzas volantes continham níveis significativos de cloreto e sulfato e sugeriu-se que o desempenho da cinza pode ser melhorado por eliminação ou controle dessas espécies químicas.

2.6 O efeito filer e de nucleação no processo de hidratação das pastas com cimento Portland

Em geral, as reações pozolânicas iniciam depois que a hidratação do cimento começa e o CH torna-se disponível. E, conseqüentemente, o efeito de reações pozolânicas é geralmente manifestado em idades posteriores com aumento da resistência e redução da permeabilidade do material cimentício (LOHTIA e JOSHI, 1995). Se houver efeito de nucleação, em que a superfície extra funciona como sítio de nucleação para os produtos de hidratação das fases de clínquer, o período de aceleração é mais acentuado e, a taxa máxima de calor aumenta, em comparação as misturas produzidas somente com cimento.

Estudos utilizando resíduos industriais locais e na sua utilização na formulação de novos concretos que podem ser utilizados em construções locais foi realizado por MEDERINA *et al.*, 2011. Os materiais são areia de calcário (0,5 mm) e cargas de calcário (80 µm). Os dois materiais são extraídos de resíduos de trituração de agregados locais. Como os cascalhos usados na produção do concreto são também de natureza calcária, o composto formado é um concreto calcário. Assim, a pesquisa constitui um trabalho experimental que visa o estudo do efeito da adição de calcário como filer, no comportamento físico-mecânico do concreto calcário. Para realizar este estudo, foram consideradas diferentes proporções de adição que variam de 0 a 40%. Resultados muito importantes foram alcançados sobre a trabalhabilidade e a resistência mecânica alcançada. Ao aumentar a quantidade de adição de calcário filer em concreto, primeiro melhora-se a resistência mecânica a baixos teores de adição. Porém em seguida, a resistência diminui após passar por um ponto ótimo, que proporciona uma resistência mecânica máxima.

As adições minerais proporcionam efeitos físicos expressivos na hidratação do cimento e tais efeitos, muitas vezes provenientes de adições pozolânicas, são confundidos com o efeito

fíler. Essa dificuldade ocorre porque as reações pozolânicas são pouco significativas durante o período de hidratação de um dia ou pouco mais, e as possíveis alterações na cinética de hidratação e melhorias nas propriedades mecânicas nessas idades iniciais são dominadas pelo efeito de preenchimento. LOTHENBACH *et al.*, (2011) avaliaram então, curvas de calorimetria de pastas de cimento com alguns filers. As pastas com fileres geraram mais calor durante a hidratação e o aumento do pico referente à segunda hidratação de etringita. Os autores afirmaram que o efeito de nucleação dessas partículas pode interferir de maneira acentuada na hidratação dos aluminatos e que os impactos mais significantes pode ser observados na hidratação dos aluminatos em relação aos silicatos.

A influência do efeito fíler na formação de monossulfoaluminato de cálcio (AF_m), foi observada por DESCHNER *et al.*, (2012) com pastas produzidas com 50% de quartzo (0,80 m^2/g) em substituição ao cimento. No período de desaceleração, observou-se em pastas com fíler, um pico referente à transformação da etringita em AF_m , o que está relacionado à maior formação de etringita nas pastas com quartzo, por ação nucleante deste “fíler”.

Minerais finamente moídos são conhecidos por acelerar e aumentar a taxa das reações de hidratação do cimento. Este "efeito de preenchimento ou fíler" foi estudado por OEY *et al.*, (2013) e atribuído ao efeitos da diluição (aumento da razão água/cimento) quando o teor de cimento é reduzido ou à provisão de superfície adicional por contribuição do aumento da área de superfície promovida pelo uso do pó. Isso, por fornecer pontos adicionais para a nucleação do produtos de hidratação do cimento, o que acelera as reações. A aceleração está associada à: (1) magnitude da área de superfície aumentada e (2) capacidade da superfície do enchimento para oferecer condições favoráveis a nucleação para produtos de hidratação. Também pode estar associada às propriedades interfaciais do enchimento que altera (aumenta ou diminui) a sua tendência para servir como um nucleante, e (3) a composição química do material de enchimento e a tendência para que seus íons dissociados participem das reações com o produto dos produtos hidratados de silicatos de cálcio. Nesse estudo, foi utilizada a técnica de calorimetria isotérmica para observar a aceleração quando os enchimentos substituem parcialmente cimento.

O aspecto benéfico do uso de resíduos industriais, de construção e de demolição, é que o uso ajuda a resolver o grave problema das destinações dadas hoje a esses materiais. Com o objetivo de superar esse desafio utilizando estes resíduos em concreto como enchimentos ou seja, por substituição ao cimento para aumentar a resistência e acelerar a hidratação foram estudados por CHOUDHARY *et al.*, 2016. A resistência à compressão e a taxa de hidratação das misturas com substituição parcial do cimento por enchimentos por resíduos industriais, tais como: pó de mármore, rutilo revelaram a eficácia do pó de mármore

como um enchimento, melhorando a taxa de hidratação com ganho de resistência. Esses resíduos mostraram-se eficazes, mesmo com baixos níveis de substituição, levando em consideração a resistência e taxa de hidratação equivalentes de cimentos misturados com cinzas puras e volantes.

XU *et al.*, 2017 estudaram grande quantidade de materiais suplementares na produção de concreto massa para minimizar o risco de geração de trincas (*cracks*) e especialmente o efeito da temperatura na fase inicial da hidratação, que pouco foi investigada. Seus estudos foram realizados em diferentes temperaturas de cura. Os resultados mostraram a variação no processo de hidratação do cimento em baixas idades devido ao efeito de diluição e de enchimento.

Os mecanismos entre o C-S-H e enchimentos são de grande importância quando os enchimentos são utilizados como substituição ao cimento. A afinidade da superfície dos enchimentos com os íons na solução de poro das pastas de cimento é relatada por OUYANG *et al.*, 2017 a partir do ponto de vista dos mecanismos que os governam. A discussão sobre várias interações é justificada pelos resultados das medidas do potencial zeta, ou seja, atração ou repulsão entre as partículas e ainda apoiada por observações microscópicas de produtos de hidratação nas superfícies do enchimento. A força de ligação entre o enchimento e os hidratos também foi avaliada. A adesão CSH / enchimento aparece devido às interações entre a superfície do enchimento e os íons de cálcio. No caso da calcita, as interações entre a superfície do enchimento e os íons de cálcio são predominantemente determinadas por interações ácido-base que levam à formação de uma ligação forte (muito provavelmente união iônica-covalente). No caso da sílica, a adesão é regida por uma grande força de correlação íon-íon.

O efeito das cinzas volantes sobre a hidratação do cimento de sulfo-aluminato de cálcio foi investigado por MARTIN *et al.*, 2017. O aumento do conteúdo de cinzas volantes acelerou a hidratação do cimento estudado devido ao efeito de enchimento (*filler*). As margens de dissolução em torno das partículas de cinzas volantes após 90 dias indicaram um grau de reação das cinzas volantes de aproximadamente 20 a 30% conforme estimado por vários métodos independentes. A contribuição das cinzas volantes para as reações de hidratação resultou na formação de mais C-S-H e na desestabilização do monossulfato. A argamassa com 7,5% em massa de cinzas volantes atingiu uma maior resistência à compressão do que a referência sem cinzas volantes quando a relação água / cimento

permaneceu constante. Até 15% em massa de cinzas volantes podem ser adicionadas sem perda de resistência.

2.7 Aquecimento ou queima da argilominerais contidas no carvão

As cinzas volantes utilizadas na presente tese originaram-se da queima de carvão mineral. Para melhor interpretar resultados de DRX das mesmas mostramos a seguir as modificações químicas e/ou estruturais que podem sofrer os principais argilo-minerais contidos no carvão e que irão constituir a parte mineral das cinzas.

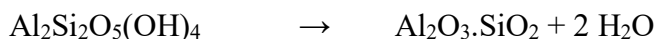
Produtos que contém argilominerais na sua composição, tais como o carvão de Candiota, (que tem teores da ordem de 50% dos mesmos) quando aquecido a temperaturas 1100°C, aqueles se decompõem, passando por algumas alterações químicas, e a sílica presente, quando na forma de quartzo, passa por alterações cristalinas estruturais

Sílica e água combinada resultante da quebra de ligações de hidroxila, também são liberadas durante a queima, resultando numa redução de 5 - 7% do volume. Dependendo da temperatura alcançada, parte dos produtos resultantes (cinzas) fundem-se e no resfriamento formam fases vítreas, que fazem com que esses componentes sejam não porosos e impermeáveis à água.

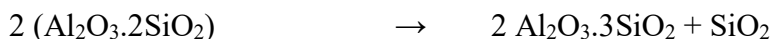
Reações químicas da caulinita com o aumento da temperatura

As principais reações que ocorrem com a caulinita podem ser resumidas como se segue:

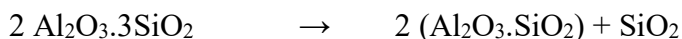
Etapa 01: a 500°C quando a caulinita se decompõe em metacaulinita e água.



Etapa 02: a 925°C quando a metacaulinita se decompõe em Espinélio (Al:Si) e sílica.



Etapa 03: a 1100°C quando o Espinélio (Al:Si) se decompõe em Mulita (1:1) e sílica na forma de (Cristobalita).



Etapa 04: a 1400°C quando a Mulita (1:1) se decompõe em Mulita (3:2) e sílica na forma de (Cristobalita).

A etapa 1 é quando a argila perde a água que compõe a estrutura mineral por desidroxilação, havendo uma perda de massa em torno de 14%.

Nas etapas subsequentes 2, 3 e 4 o mineral é submetido a reações em estado sólido onde os produtos são modificados ficando mais ricos em alumina e mais sílica é liberada. Finalmente, por volta 1250°C, permanecem a mulita e a sílica na forma de cristobalita.

Polimorfismo dos minerais de sílica com o aumento da temperatura

Existem diferentes possibilidades de arranjo estrutural dos minerais de sílica (variando a temperatura e/ou a pressão), cada qual correspondendo a uma variedade polimórfica com propriedades próprias. São conhecidos oito polimorfos de SiO₂ de ocorrência natural e, dentre eles, os mais importantes e comum são o quartzo, a tridimita e a cristobalita de baixa temperatura (NORTON, 1973).

O quartzo, a tridimita e a cristobalita apresentam cada qual um polimorfo de alta temperatura, designado convencionalmente pela letra grega β (ou com a adjetivação de alta, significando alta temperatura) e outro de baixa temperatura designado pela letra α (e.x., quartzo α, ou quartzo de baixa; tridimita β ou tridimita de alta etc). O processo de transformação que relaciona as fases de altas para baixa, caracterizando o polimorfismo de deslocamento e corresponde tão somente à reorientação espacial das ligações químicas e das unidades tetraédricas. Não envolve rompimento de qualquer ligação química na estrutura cristalina original e, como tal, envolve quantidades pequenas de energia. A transformação polimórfica pode ocorrer completamente, ou seja, em toda a estrutura, em temperaturas bem definidas denominadas temperaturas de inversão, que são típicas em cada caso.

Para uma dada condição de composição, temperatura e pressão, pode acontecer que mais de uma fase exista. De todas elas, a fase que tiver a menor energia livre de Gibbs será a fase termodinamicamente mais estável. As demais são denominadas fases metaestáveis.

A sílica pode apresentar-se em seis formas cristalinas, todas compostas de um reticulado tridimensional de tetraedros de silício com oxigênio compartilhando os vértices, tendo óxido de silício a fórmula SiO₂.

A forma mais densa é a do quartzo que a 573°C inverte reversivelmente para a forma de alta. A estrutura mais porosa é a da tridimita com inversão a 117°C e 163°C. Intermediariamente ocorre a cristobalita com inversão a cerca de 250°C. Quando o quartzo

é mantido acima de 870°C por um tempo longo, transforma-se lentamente em tridimita, a qual, por sua vez, muda para cristobalita acima de 1470°C. Essas mudanças requerem um maior rearranjo da estrutura, com algumas ligações sendo quebradas e outras se formando. Esse é um processo lento e irreversível. Há impurezas que tendem a distorcer o reticulado cristalino da sílica e que aceleram gradativamente a transformação, como exemplo temos o óxido de cálcio que acelera a inversão de quartzo a tridimita e em cristobalita.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Cimento Portland Tipo V –ARI

Com objetivo de estudar os efeitos das substituições de cimento por lama de cal e cinza volante o cimento escolhido foi o cimento Portland Tipo V - ARI – Alta Resistencia Inicial, por apresentar maior quantidade de clínquer e pequeno teor de filler calcário (< 5,0%), sendo o cimento Portland mais puro comercial.

3.1.2 Lama de Cal

A lama de cal utilizada nesta pesquisa foi proveniente da Indústria de Papel e Celulose do Sul da Bahia – SUZANO Papel e Celulose. Esta indústria gera 7.181 ton/mês de lama de cal (dados de 2011).

A Suzano Papel e Celulose atua em diversas regiões no Brasil, e essa pesquisa foi realizada com a lama de cal da fábrica localizada no sul da Bahia.

As caracterização e composição da lama de cal foram feitas no presente estudo e são mostradas em resultados, sendo constituída majoritariamente de carbonato de cálcio.

3.1.3 Cinza Volante

A cinza utilizada neste trabalho é proveniente da combustão pulverizada do carvão em uma usina termoeletrica de combustão de carvão mineral, em Candiota. A queima de combustíveis fósseis provoca alteração na qualidade ambiental, principalmente por serem materiais particulados e por contribuírem para a contaminação pela disposição de rejeitos de carvão e cinzas de forma inadequada. Na região de Candiota, está situada a maior reserva brasileira de carvão (Jazida de Candiota) e cuja composição varia muito pouco em função da região de lavra.

Cabe ressaltar que na unidade termoeletrica em questão, são produzidas anualmente 800.000 toneladas de cinza volante, das quais, apenas parte é aproveitada como aditivo para

fabricação de cimento pozolânico na região. A caracterização da cinza volante feita no presente estudo é mostrada em resultados, sendo constituída de significativos teores de sílica e óxido de alumínio.

As características físico-químicas e mineralógicas das cinzas volantes de combustão de carvão dependem de vários fatores, entre eles, da composição do carvão que lhes deu origem, das condições de combustão, da eficiência e do tipo de controle das emissões atmosféricas da planta, além de como foram dispostos no descarte (ADRIANO, *et al.*, 1980).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Moagem e homogeneização dos materiais

A dureza e a distribuição granulométrica inicial do material são fatores que condicionam a evolução do grau de moagem. O tempo de moagem, tamanho e carga de bolas e a quantidade de produtos a moer influenciam a eficiência da moagem. Segundo SOUZA *et al.* (2002) para se ter uma alta reatividade de um material pozolânico, o diâmetro médio dos grãos tem que estar próximo ao do cimento Portland utilizado.

Esta etapa da pesquisa foi realizada nas instalações do Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM/COPPE/UFRJ), com o objetivo de reduzir o tamanho das partículas da lama e de cinza, aproximando-as da do cimento utilizado na pesquisa.

Em relação à quantidade de material a ser moído, seu volume deve ser suficiente para que a massa formada cubra ligeiramente as bolas em um moinho desse tipo. A quantidade mínima do material a ser moído seguiu os seguintes critérios: o conteúdo máximo da carga moedora juntamente com o material a moer não devem ultrapassar 25% do volume total do moinho (PEREIRO, 2000 *apud* VIEIRA, 2005).

Identificação do equipamento utilizado: Moinho de Bola com jarra de porcelana (motor de 1,5 cv/220v/60Hz) de diâmetro de 24 cm, com volume de 10 litros que giram sobre roletes, com carga (corpos moedores) de bolas de porcelana com diâmetros diferentes (10 mm, 20 mm e 30 mm) em proporções iguais.

Procedimento: o ensaio consistiu em colocar 10 kg de lama de cal (após secagem a 60°C até massa constante), ou de cinza volante (já coletada seca) na jarra de porcelana juntamente à carga (2,0 Kg), por um tempo de moagem de 30, 60, 90 e 120 minutos, girando

a 60 rpm (rotações por minuto). Estas variáveis, velocidade de rotação, tempo de moagem e carga, foram mantidas constantes durante os processos de moagem.

Os estudos desenvolvidos indicam que a cinza volante apresenta composição química e propriedades físicas que lhe propiciam o emprego em pastas cimentícias no que se refere aos teores de dióxido de silício e perda ao fogo. A moagem eleva sua reatividade, pelo aumento da superfície específica das partículas, e por ter propiciado também, maior homogeneidade ao material (CORDEIRO, 2006).

A Figura 3.1 mostra o procedimento realizado no ensaio de moagem e o tipo de moinho utilizado no experimento.



a. Material pesado. b. Corpo moedor. C. Moinho d. Produto final

Figura 3.1 – Processo da moagem: (a) vista do material a ser moído; (b) vista da carga; (c) vista do Moinho de Bolas e (d) produto final da moagem.

3.2.2 Distribuição Granulométrica.

Observada a diferença de distribuição granulométrica dos resíduos em relação à do cimento, foi verificada então, a necessidade de moagem desses materiais com o objetivo de levar os resíduos a uma distribuição granulométrica mais próxima a do cimento, conferindo-lhes também maior homogeneidade.

As distribuições granulométricas foram obtidas por meio do analisador de partículas, granulômetro a laser MasterSizer 2000, mostrado na Figura 3.2. A quantidade de material adicionado ao sistema foi determinada por meio de obscuração (medida de turbidez), com faixa situada em torno de 10 e 20%.



a. Vista do conjunto

b. Vista da unidade de leitura.

Figura 3.2 – Aparelho de medida da distribuição granulométrica a laser: (a) vista do conjunto; e (b) vista do detalhe da unidade de leitura via úmida.

Os ensaios foram realizados no Labest – Laboratório de Estrutura da COPPE/UFRJ, com agitação de 1500 rpm e ultrassom ligado no nível de 5,5 durante o ensaio para desagregação, garantindo dispersão constante e adequada do material. Depois de obtidas as análises das curvas de distribuição granulométrica, foram determinados os diâmetros médios de 50% dos grãos (d_{50}) e de diâmetros médios correspondentes a 10 e 90% dos grãos.

3.2.3 Perda ao fogo

A perda ao fogo foi obtida de acordo com os procedimentos prescritos na NBR 5743 (1989). O ensaio consiste, basicamente, na queima da amostra em forno mufla à temperatura de $950^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e tempo de permanência naquela temperatura de 20 min. O valor de perda ao fogo foi obtido pela média aritmética de três determinações dadas pela Equação (06):

$$PF = \frac{m_{110} - m_{950}}{m_{110}} \cdot 100 \quad \text{Equação 06}$$

Onde: PF: perda ao fogo;

m_{110} : massa (g) da amostra seca em estufa a $110^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$;

m_{950} : massa (g) da amostra calcinada a $950^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$.

Foi realizada também uma comparação de resultados anteriores com as perdas ao fogo obtidas por termogravimetria, pela perda de massa total ocorrida até 1000°C , em análises feitas com ar e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, conforme Cordeiro (2011) e

Dweck (2016 b), para possibilitar também o conhecimentos das faixas de temperatura em que a perda de fogo ocorreu.

De acordo com a NBR 12653 (ABNT, 1992), os materiais pozolânicos podem ter uma perda ao fogo no máximo de 10%, independentemente do tipo de resfriamento e do tempo de queima (Figura 3.3).

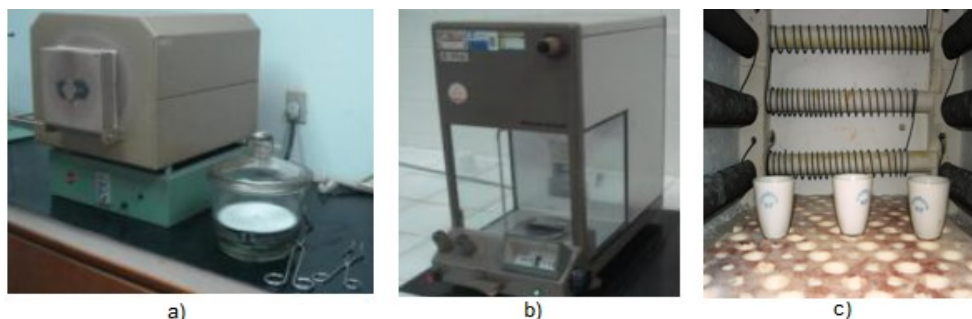


Figura 3.3 – Equipamentos para ensaio de Perda ao Fogo: a) Mufla; b) Balança de precisão com cadinhos e as amostras.

3.2.4 Composição química.

Para a determinação da composição química dos materiais, em teor de óxidos, foi utilizado o Espectrômetro de Fluorescência de Raios X (FRX) por Energia Dispersiva (EDS) (Figura 3.4), realizado no Labest, no equipamento EDX 720 da Shimadzu, com tubo de ródio e detector de Si (Li), resfriado com nitrogênio líquido. Essa técnica analítica por EDS foi usada na determinação qualitativa ou semi-quantitativa de elementos que compõem o CP V – ARI, a Lama de cal e a Cinza volante.

Esse método se baseia na medida das intensidades dos picos característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra. As amostras são colocadas em um porta-amostra cilíndrico de plástico com fundo de PVC. Os raios, emitidos por tubos de raios X ou por uma fonte radioativa, excitam os elementos que constituem a amostra, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento presente, e cujas intensidades estão relacionadas à concentração mássica do elemento na amostra.

A energia de excitação utilizada foi de 45 keV. A amostra foi colocada na forma de pastilha e coberta por um filme de polipropileno de 5 μm de espessura. Preparação da amostra: as amostras já passadas na peneira de abertura 0,075 mm (#200) foram secas em estufa a 110°C por um período de 24 horas, para, em seguida, serem submetidas ao ensaio, sob a forma de pastilha.

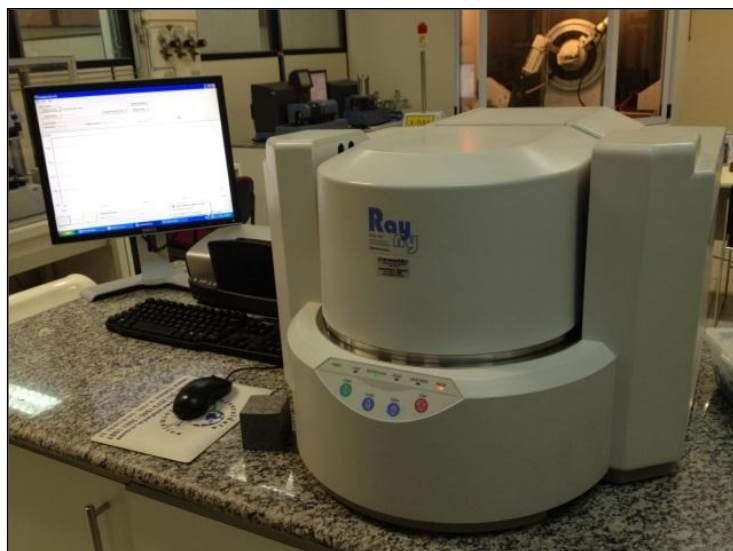


Figura 3.4 – EDS 720 – LabEst - Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva utilizado nas análises químicas dos materiais.

3.2.5 Massa específica

A determinação da massa específica dos materiais foi determinada através da análise por picnômetro a gás (hélio), modelo Accupyc 1340 (Micromeritics) mostrado na Figura 3.5. O método de picnometria a hélio consiste na determinação do volume de uma massa conhecida de amostra através da variação de pressão do gás em um volume calibrado.

Para a determinação da massa específica de cada material, foi tomada uma massa inicial de aproximadamente 5g, previamente seca em estufa a 40°C por 24 horas, e sua massa foi determinada em conjunto com a do porta amostra cilíndrico de volume específico em balança eletrônica, com precisão de 0,0001g.



Figura 3.5 - Ensaio de massa específica.

3.2.6 Dosagem, preparação e cura das pastas.

Diferentes graus de substituição de cimento foram usados com cada resíduo para preparar misturas de pastas com uma razão mássica água / sólidos totais (W / S) de 0.5, que foi a mesma utilizada para preparar as pastas de referência, que tinham somente cimento tipo V e água desmineralizada.

Para melhor entendimento, as pastas foram analisadas e comparadas em três grupos:

Grupo I: foi realizada a comparação da pasta de referência (100% de cimento Portland) com pastas com substituição de 10% do cimento por Lama de Cal na forma “in natura” e após moída por “60 min” e “90 min”.

Grupo II: foi realizada a comparação da pasta de referência (100% de cimento Portland) com pastas com substituição de 10% do cimento por Cinza Volante na forma “in natura” e após moída por “60 min” e “90 min”.

Grupo III: foi realizada a comparação da pasta de referência (100% de cimento Portland) com pastas onde foram substituídos 20% do cimento por 10% de Lama de Cal e 10% de Cinza Volantes na forma “in natura” e após moídas por “60 min” e “90 min”.

Quanto à nomenclatura adotada, foi dada por: Pt %CP.%LC.%CV , onde Pt. = pasta, CP= Cimento Portland, LC= Lama de Cal e CV= Cinza Volante. Sendo assim, por exemplo, Pt 100.00.00, corresponde à pasta de referência com 100% de cimento Portland, 00% de Lama de Cal e 00% de Cinza Volante. Os demais traços correspondem a blendas desses materiais (variando de 100% a 80% para o cimento Portland; e sendo de 0% ou 10% para a Lama de Cal ou para a Cinza Volante). Foi também ensaiada blenda com teores iguais a 10% de cada resíduo e 80% de cimento.

A Tabela 3.1 mostra a composição mássica da pasta referência (Pt 100.00.00) e das misturas utilizadas nessa pesquisa.

Tabela 3.1 – Teores mássicos dos componentes na pasta de referência e nas de mistura utilizadas nessa pesquisa.

| Material | Cimento Portland CP V – ARI | Lama de Cal | Cinza Volante |
|--------------|-----------------------------|-------------|---------------|
| Pt 100.00.00 | 100% | 0% | 0% |
| Pt 90.10.00 | 90% | 10% | 10% |
| Pt 90.00.10 | 90% | 0% | 10% |
| Pt 80.10.10 | 80% | 10% | 10% |

Preparo das pastas para análises nas idades de 7, 28 e 90 dias.

O procedimento de preparo das pastas em maior escala foi realizado em misturador de palhetas (Chandler, com capacidade de 3 litros), em sala climatizada a $22 \pm 1^\circ\text{C}$ e seguiu metodologia já adotada em outras pesquisas com pastas de cimento (SIQUEIRA, 2014) do Laboratório de Estruturas da COPPE/UFRJ (ver Figura 3.6) e consistiu em:

- Pesagem dos materiais pulverulentos em sacos plásticos fechados. Nota: Para o preparo das pastas de referência e das blendas, todos os materiais foram pesados e acondicionados separadamente;
- Pesagem da água e posterior adição já no copo do misturador;
- Preparo das misturas de sólidos por homogeneização manual em saco plástico fechado e posterior alimentação no copo do misturador;
- Início da agitação da água de mistura a uma velocidade de 3800 rpm com posterior adição da mistura seca homogeneizada;
- Os primeiros 30 segundos de mistura dos componentes das pastas no copo foram reservados para homogeneização da pasta;
- A adição da mistura seca ao líquido foi realizada com auxílio de um funil e uma espátula em um tempo de até 2 minutos, para volumes de pasta iguais ou inferiores a 600 ml, mantendo a velocidade igual a 3800 rpm. Para volumes maiores que 600 ml, a adição dos materiais foram em um tempo de até 2 minutos e 30 segundos. Após este tempo, o misturador foi desligado durante um minuto e 30 segundos, para limpeza da parede do copo;

- A seguir foi feita agitação da pasta por 4 minutos com a velocidade constante de 2400 rpm. Na metade deste tempo, foi dada pausa de um minuto para uma nova limpeza da parede do copo.

Preparo das pastas para análises nas idades de 4, 12 e 24 horas.

Para os ensaios de calorimetria isotérmica e TG/DTG (nas primeiras idades), foram produzidas pastas, com processo de mistura realizado manualmente em béquer de vidro com haste de vidro por 1,5 minutos. Para as idades acima de 24 horas as amostras para TG/DTG e DRX, foram retiradas da parte central dos corpos-de-prova dos ensaios mecânicos, após rompimento. Não sendo, portanto, necessário interromper o processo de hidratação em qualquer caso.



Figura 3.6 – Misturador mecânico Chandler Engineering utilizado para o preparo das misturas.

Ressalta-se que, para todas as misturas foram utilizados os mesmos volumes de pasta, manteve-se, portanto, o mesmo tempo de mistura e pausa, com a mesma velocidade e com a finalidade de se manter constante a energia de mistura a qual, para o procedimento adotado nesta pesquisa, equivale a 3,5 kJ/kg de pasta.

Para realizar os ensaios mecânicos de compressão uniaxial, foram moldados corpos-de-prova e o procedimento de moldagem está descrito a seguir.

As misturas, após o seu preparo, foram vertidas nos moldes em duas camadas de pasta. Em cada camada, foram realizados movimentos lentos e circulares com auxílio de um

bastão de vidro por 30 segundos sendo os primeiros 15 segundos no sentido horário e, depois, anti-horário. Ao final da segunda camada, 20 batidas leves foram dadas no fundo do molde com auxílio de um soquete metálico. A finalidade deste procedimento foi o de eliminar bolhas de ar provenientes do processo de mistura dos materiais. Os moldes preenchidos foram então colocados, junto com panos úmidos, para curar em uma pequena caixa plástica fechada por travas também plástica durante um período de 24 horas (Figura 3.7). Após este período, os corpos-de-prova foram desmoldados e a cura dos mesmos ocorreu em uma câmara de cura úmida com temperatura de $21^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa igual a 100%, onde permaneceram até um dia antes da idade de ensaio. Este último dia é necessário para que os corpos-de-prova sejam faceados.



Figura 3.7 – Molde e corpos-de-prova após preparação e moldagem.

3.2.7 Calorimetria isotérmica

Para acompanhar a evolução das reações de hidratação do cimento que são exotérmicas, a quantidade de calor liberada nas reações químicas das pastas de referência e com diferentes misturas de cimento, lama de cal e cinzas, análises por calorimetria foram realizadas até 96 horas de hidratação, em calorímetro de condução isotérmica Thermometric TAM Air (TA Instruments) do Laboratório de Estruturas e Materiais da COPPE/UFRJ (Figura 3.8), o qual possui um sistema micro processável de aquisição de dados, com frequência média de 16 segundos para cada coleta de dados.

A medida de temperatura, tanto para a amostra quanto para a referência, é feita através de termopares que estão em contato com o fundo das ampolas, onde são colocadas as amostras e a referência. A principal via de troca de calor entre as ampolas e o meio é através do sensor. Por calibração feita com hidratação de sulfato de cálcio hemi-hidratado para sulfato de cálcio di-hidratado, a diferença da temperatura entre a amostra e a referência inerte é monitorada todo o tempo, e é transformada no fluxo térmico gerado pela hidratação

na amostra, obtendo-se graficamente por software do calorímetro, curvas de fluxo de calor em função do tempo de hidratação conforme já mostrado.



Figura 3.8 – Detalhes dos ensaios por calorimetria: a) vista e corte com detalhe (adaptado de TA Instruments) e b) ampolas com as amostras preparadas.

Este equipamento possui oito canais paralelos e independentes que estão montados juntos formando um bloco único colocado em uma câmara de ar com temperatura controlada. Cada canal, por sua vez, tem uma configuração gêmea na qual um lado é destinado à ampola contendo a amostra (lado A) e o outro à ampola de referência (lado B).

Para os cálculos dos quantitativos de materiais a serem utilizados no ensaio, uma ampola de referência foi utilizada com quantidade de água deionizada, suficiente para que se tenha a mesma capacidade calorífica que a amostra em teste. Assim, fixando-se a massa de água em 2,24g por indicação do fabricante, e usando a equação expressa na literatura (BENNTZ, 2007), calculou-se a quantidade de amostra necessária para cada mistura (SIQUEIRA, 2014).

Após a determinação das quantidades de cada componente para cada mistura, estas foram preparadas e colocadas nas ampolas, sendo estas fechadas herméticamente com tampa de borracha, e introduzidas no lado do suporte de amostra de cada canal.

No preparo das ampolas com as amostras, a quantidade produzida de cada mistura foi em torno de 19 g. Primeiro, pesou-se os materiais separadamente em um saco plástico, bem como a água. Com todos os materiais já pesados, iniciou-se a mistura. Foram adicionados os materiais secos à água e a pasta foi misturada manualmente com haste de vidro em um bécker de 50 ml durante 1,5 minutos. Depois se pesou a quantidade média de 5 g de mistura diretamente na ampola de amostra com o auxílio de uma seringa, com a

precaução de não sujar as paredes laterais nem a borda da ampola. Este procedimento é feito em aproximadamente 4 minutos, registrando-se a hora em que a mistura foi iniciada. É importante ressaltar que todos os procedimentos de pesagem acima descritos foram feitos com auxílio de uma balança analítica de precisão 0,0001g.

Os ensaios foram realizados com misturas preparadas com quantidades de materiais indicadas na Tabela 3.2 em temperatura constante e igual a $23^{\circ}\text{C} \pm 0,02^{\circ}\text{C}$ durante todo período de aquisição dos dados. Os efeitos térmicos foram medidos para pastas com diferentes tipos e teores variados de lama de cal e cinza volante, com relação mássica água/material sólido total fixo (0,50), mantendo-se esta relação, também para as pastas puras de referência. Para se chegar à massa de cada pasta a ser utilizada nas misturas, cálculos foram realizados para se ter a mesma capacidade calorífica de amostra que a massa de água de referência fixada em 2,24g e levando em consideração os seguintes calores específicos de cada componente da mistura obtidos na literatura:

água = $4,18\text{J.g}^{-1}.\text{oC}^{-1}$; CP V = $0,8378\text{J.g}^{-1}.\text{oC}^{-1}$; Lama de Cal = $0,8200\text{J.g}^{-1}.\text{oC}^{-1}$ e para a Cinza = $1,0937\text{J.g}^{-1}.\text{oC}^{-1}$.

Através da interpretação e análise das curvas calorimétricas de cada grupo e suas misturas, vários parâmetros do processo de hidratação foram medidos, tais como:

- a. máxima energia no período de pré-indução;
- b. tempo de duração do período de indução;
- c. início do período de aceleração;
- d. final do período de aceleração;
- e. duração do período de aceleração e
- f. calor total acumulado ao final do período de desaceleração, 96 horas após início da hidratação.

As curvas de calorimetria isotérmica para os grupos de amostras compõem o perfil de evolução do calor de hidratação em cada período, permitindo assim à comparação e a evolução da hidratação com a substituição do cimento por cada resíduo com o aumento do tempo de moagem.

As curvas de hidratação evidenciam que as adições dos resíduos modificaram a cinética das reações de hidratação do cimento.

Tabela 3.2 – Quantidade dos materiais empregados nas pastas para os ensaios de calorimetria isotérmica.

| Grupo | Mistura | Água | CPV | LC | CV | Massa Total (g) | Relações | |
|-----------|------------------------------|--------|---------|--------|--------|-----------------|----------|------|
| | | | | | | | a/s | a/c |
| Grupo I | Pt 100.00.00 | 6,4004 | 12,7975 | - | - | 19,1979 | 0,50 | 0,50 |
| | Pt in natura 90.10.00 | 6,4011 | 11,5249 | 1,2822 | - | 19,2082 | 0,50 | 0,56 |
| | Pt moída por 60 min 90.10.00 | 6,4080 | 11,5209 | 1,2808 | - | 19,2097 | 0,50 | 0,56 |
| | Pt moída por 90 min 90.10.00 | 6,4092 | 11,5163 | 1,2815 | - | 19,2070 | 0,50 | 0,56 |
| Grupo II | Pt 100.00.00 | 6,4004 | 12,7975 | - | - | 19,1979 | 0,50 | 0,50 |
| | Pt in natura 90.00.10 | 6,3441 | 11,4255 | - | 1,2691 | 19,0387 | 0,50 | 0,56 |
| | Pt moída por 60 min 90.00.10 | 6,3412 | 11,4112 | - | 1,2675 | 19,0199 | 0,50 | 0,56 |
| | Pt moída por 90 min 90.00.10 | 6,3401 | 11,4138 | - | 1,2683 | 19,0222 | 0,50 | 0,56 |
| Grupo III | Pt 100.00.00 | 6,4004 | 12,7975 | - | - | 19,1979 | 0,50 | 0,50 |
| | Pt in natura 80.10.10 | 6,3453 | 10,1522 | 1,2734 | 1,2706 | 19,0415 | 0,50 | 0,63 |
| | Pt moída por 60 min 80.10.10 | 6,3482 | 10,1553 | 1,2691 | 1,2645 | 19,0371 | 0,50 | 0,63 |
| | Pt moída por 90 min 80.10.10 | 6,3453 | 10,1559 | 1,2684 | 1,2650 | 19,0346 | 0,50 | 0,62 |

A Figura 3.11 mostra a curva típica de liberação de calor da hidratação do cimento Portland nas primeiras 24 horas, onde são indicadas as principais etapas de reações do processo.

No período de pré-indução (15 a 20 minutos) parte dos componentes do cimento começa a ser dissolvida na água, durante o qual ocorre um pico exotérmico intenso (período I da Figura 3.9) causado principalmente pela hidratação do C3A com sulfato de cálcio di-hidratado. Desta reação resulta uma camada constituída por pequenas agulhas chamadas de etringita ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$) sobre as partículas presentes, o que retarda a continuidade da hidratação das outras fases no período subsequente, chamado de dormência/latência ou indução (2 a 4 horas), em que a taxa de hidratação é mínima (período II da Figura 3.9). Nessa fase, a hidratação progride a uma taxa muito baixa, e ainda não se obtém resistência significativa. Este período dormente é importante na tecnologia do concreto porque durante esta fase o concreto pode ser transportado e vertido para dar forma no canteiro de obras.

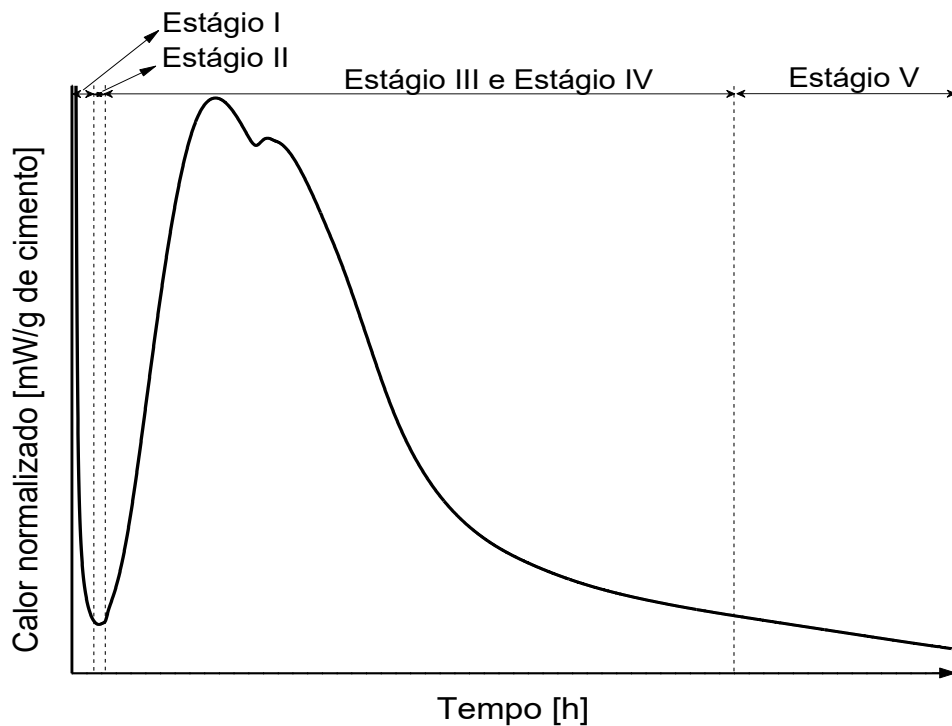


Figura 3.9 - Curva de evolução de calor durante a hidratação do cimento Portland. (Autor: Mazza, 2017)

As causas do período de latência e sua transformação para o período de aceleração não são claras. Várias teorias são propostas para este fenômeno, incluindo a "teoria da camada hidratada impermeável", "teoria elétrica de camada dupla", "nucleação da teoria CH" e "nucleação da teoria C-S-H". Mais detalhes sobre essas teorias podem ser encontrados no trabalho de (ODLER et al, 1998; OEY *et al*, 1990).

Depois do período de dormência, ocorre um segundo pico exotérmico e principal, bem mais largo e intenso, devido à formação da tobermorita (uma das formas de CSH) e portlandita (CH) decorrentes da hidratação do silicato tricálcico (C3S) (BENTZ, 2007). O ramo ascendente desse pico é chamado de período de aceleração (III) tem duração de 4 a 8 horas e é marcada pela concentração crítica de íons na fase aquosa e a consequente retomada das vigorosas reações. Este período determina o desenvolvimento de resistência mecânica da pasta em processo de solidificação em idades precoces. A taxa máxima de reação acontece, promovendo a máxima taxa de liberação de calor, que dá origem ao segundo pico exotérmico. Em seguida ao ponto de máxima geração de calor no final do período de aceleração, as reações de hidratação começam a desacelerar e o processo que passa a predominar nesta fase é a difusão. Esta fase é denominada período de pós-aceleração ou desaceleração, durante a qual, pode ocorrer para alguns cimentos, um ressalto ou pequeno

pico embutido durante esse período, devido provavelmente a formação de mais etringita (AF_t) ou conversão deste tri-sulfato aluminato de cálcio, em AF_m (monosulfato aluminato de cálcio), pela reação de íons, Ca^{2+} , SO_4^{2-} com íons Al^{3+} , consolidando o estágio IV (8 a 12 horas). Cabe observar que na parte de resultados de análises por DRX ver-se-á que em todas as pastas estudadas, não houve formação de AF_m .

Após o período de desaceleração segue o período de estado estacionário (estádio V), durante o qual a taxa de hidratação é lenta. A resistência do concreto/pasta continua aumentando, e a liberação de calor é muito reduzida em comparação com a dos dois períodos anteriores.

3.2.8 Termogravimetria

A termogravimetria (TG) foi utilizada na quantificação das principais fases hidratadas presentes. Como diferentes compostos químicos sofrem transformações em faixas de temperatura características, conhecendo-se a composição dos materiais, é possível quantificar seu teor através das respectivas perdas de massa de suas reações de desidratação e/ou decomposição.

A técnica consiste em aquecer progressivamente uma amostra em termobalança, em atmosfera definida e a uma taxa de aquecimento fixada, registrando-se continuamente a variação de massa do material.

Objetivo: verificar a presença e quantificar compostos identificados nos ensaios de DRX; avaliar a perda de massa das amostras em função do incremento da temperatura, ou seja, o comportamento térmico através das transformações de fases das amostras, além das mudanças químicas respectivas.

Preparação da amostra: para a obtenção de curvas TG/DTG, pequenas quantidades das amostras foram moídas manualmente dentro de um saco plástico fechado com o auxílio de pistilo e de almofariz, até reduzi-las a um pó muito fino. Na sequência, parte do pó obtido (aproximadamente 10 mg) foi colocado no cadinho de platina para a execução do ensaio. As análises foram realizadas com matérias-primas (cimento, lama de cal e cinza volante) e com as pastas em todas as idades. Essa técnica permitiu obter através da perda de massa com a evolução da temperatura a identificação e quantificação do hidróxido de cálcio produzido nas reações de hidratação assim como a quantificação da água combinada das principais

fases hidratadas presentes por métodos já estabelecidos na literatura (VITORINO 2017, DWECK 2016 a).

O equipamento utilizado foi um aparelho simultâneo TG/DSC, modelo SQT 600, da TA Instruments. As análises foram realizadas no Labest - Laboratório de Estrutura da COPPE/UFRJ. Os ensaios foram feitos em atmosfera de 100 ml/min de N₂ e em Ar, com taxa de aquecimento de 10°C/min e temperatura variando de 35°C a 1000°C. Antes desse aquecimento, as amostras são mantidas a 35°C por uma hora, durante a própria análise, para eliminar a água livre que ainda esteja presente. A Figura 3.10 ilustra as amostras colocadas em dessecador até o momento da análise e o equipamento utilizado.

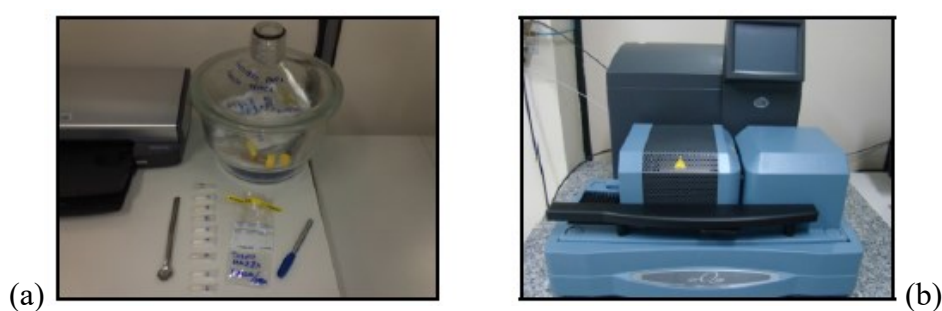


Figura 3.10. Analisador simultâneo para análises térmicas e termogravimétricas. (a) dessecador e amostras; (b) equipamento utilizado.

Numa análise térmica do cimento puro, o resíduo final corresponde aos óxidos do cimento. Na análise feita com a pasta (cimento + água), o resíduo final deverá ter os mesmos óxidos do cimento puro, visto que a água é eliminada com o aumento da temperatura, portanto, os dados devem ser comparados em base à massa inicial do cimento puro, onde todos os pontos da curva serão divididos pela massa residual do cimento puro. Como as curvas estavam todas em relação às suas respectivas massas iniciais, primeiramente foi necessário dividir todos os pontos pelas suas respectivas massas residuais, deste modo, as curvas ficaram relacionadas às suas bases calcinadas, para que a partir deste momento fosse calculada a porcentagem de óxidos de cimento puro desses pontos (DWECK 2016 b).

Nas misturas contendo resíduos, foi necessário calcular a porcentagem residual de óxidos proporcional à quantidade de cimento em cada mistura, para isso foi identificada a massa de cada um. Desta forma, do total de resíduo das misturas foi retirada a porcentagem referente aos óxidos do cimento (VITORINO, 2017).

3.2.9 *Difração de raios X (DRX)*

O ensaio de difração de raios-X (DRX) foi utilizado para identificar fases da estrutura cristalina ou policristalina das matérias-primas e das pastas nas diversas composições, graus de moagem e idades de hidratação estudados.

O espectro de difração foi coletado pelo método do pó em um equipamento Bruker, modelo D8 Focus (Ver Figura 3.11). A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada em software DiffracPlus. Esses ensaios foram realizados no LabEst, nas seguintes condições de operação: radiação monocromática de Cu K α (40 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo, com tempo de contagem de 1 segundos por passo e intervalo de medida entre ângulos de Bragg (2 θ) coletados de 8° a 80°. Os feixes de raios passavam por uma fenda de 0,6 mm (divergente), após a difração ocasionada pela amostra, o feixe passava por outra fenda de 0,6 mm (anti-scattering), em seguida por filtro de níquel (filtro k β) e por fim, por outra fenda de 0,1 mm (detector slit). As amostras analisadas foram previamente moídas em almofariz e posteriormente compactadas no porta-amostra do equipamento. Nas análises foram utilizados os padrões de difração fornecidos pelo International Centre for Diffraction Data, PDF04 + (ICDD, 2007).

Para o ensaio, as amostras foram previamente levadas à estufa a 60°C até a constância da massa. Em seguida, as amostras foram peneiradas, os passantes em peneira ABNT 200 foram colocados no porta-a mostra e compactadas com auxílio de uma placa de vidro.

A Figura 3.11 mostra o equipamento utilizado para ensaio de Difração de raios-X.



Figura 3.11 - Equipamento utilizado para ensaio de Difração de raios-X - Bruker

As amostras foram preparadas e homogeneizadas manualmente da seguinte maneira:

- a. Retirada das amostras nas datas e horário programados, para que não fosse necessária interrupção da hidratação;
- b. As amostras, parte central dos corpos-de-prova, foram moídas manualmente, peneiradas (200#) e homogeneizadas;
- c. Transferidas logo após para o porta-amostra e retirada seu excesso com uma lamina de vidro;
- d. Fixada a amostra no difratometro é iniciado o ensaio conforme programação;
- e. Ao final do ensaio, foi verificado que a amostra se mantinha plana, garantindo que não houve perda de amostra durante o ensaio;
- f. A seguir, os dados de cada análise foram salvos para posterior tratamento com identificação das fases.

3.2.10 *Ensaio mecânicos*

- ***Resistência à compressão***

O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre a sua resposta ou deformação a uma carga ou força que esteja sendo aplicada (CALLISTER, 2000). Os materiais, quando em serviço, estão sujeitos a forças ou cargas, por isso a importância de se conhecer as características dos materiais, de modo que, resistam aos esforços a que serão submetidos. A resistência mecânica dos materiais contendo cimento Portland é dependente principalmente da formação de silicatos de cálcio hidratados (CSH), do volume de vazios existentes na pasta, formação e dimensão dos poros, além de microfissuração, mesmo antes de algum tipo de carregamento.

- ***Método de Determinação da Propriedade Mecânica da pasta***

A caracterização mecânica dos materiais foi realizada no Labest (Laboratório de Estruturas da COPPE, na UFRJ) na prensa da marca Shimadzu servo-controlada, modelo Autograph AG-X 100 kN.

Os corpos-de-prova cilíndricos de 25 mm x 50 mm foram avaliados através do ensaio de resistência a compressão axial. Esses ensaios permitiram a aquisição de dados através do sistema composto pelo condicionador Shimadzu e um microcomputador (com capacidade de aquisição de cinco leituras por milissegundo), acoplado a cada máquina de ensaio.

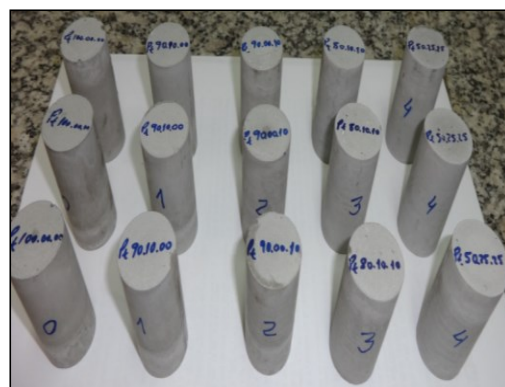
- **Comportamento sob Compressão**

Os ensaios de resistência à compressão uniaxial dos corpos-de-prova cilíndricos das pastas (com dimensões 50 mm x 100 mm) foram realizados em conformidade com os procedimentos determinados pela ABNT NBR 5739:1994 e ASTM C 469:1994. A máquina de ensaio foi a Shimadzu, na qual a carga é aumentada progressivamente até ruptura do corpo-de-prova. Sem dados de deformação, os carregamentos foram registrados e depois obtidos por meio de um sistema de aquisição de dados composto por um condicionador ADS 2000, de 16 bits e um software AQDados, versão 7.02.08, da Empresa Lynx. Através desses dados, foram obtidos: somente os valores de resistência à compressão.

Primeiramente, as superfícies irregulares dos corpos-de-prova passaram por um tratamento através de faceamento em torno mecânico logo depois de retiradas da câmara úmida, objetivando tornar planas e paralelas as superfícies das bases superior e inferior, e, em seguida, os corpos-de-prova foram ensaiados. As amostras foram submetidas a esforços de compressão com controle de deformação axial, a uma velocidade de carregamento de 0,02 mm/min. A Figura 3.12 mostra vista dos corpos-de-prova, local onde ocorreu a cura das amostras até o momento da realização dos ensaios previstos no programa experimental.



a. Corpos-de-prova curados.



b. Corpos-de-prova para ensaios.

Figura 3.12 – Corpos-de-prova de 25 mm x 50 mm para ensaio de compressão uniaxial, a) e b) vista dos corpos-de prova para ensaios.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo trata da apresentação e da análise dos resultados dos ensaios das matérias-primas e do estudo de hidratação das pastas feito para avaliar a influência das substituições de cimento por resíduos in natura e após diferentes tempos de moagem no processo de hidratação em diversas idades. As etapas iniciais de hidratação foram avaliadas através de ensaios de calorimetria isotérmica por 96 horas. Estas etapas foram também avaliadas por análises termogravimétricas (TG/DTG) após 4, 12, 24 horas, que também foram utilizadas para avaliar idades maiores de hidratação, a 7, 28, 90 dias.

Análises dos produtos de hidratação por difração de raios X (DRX) foram feitas após 1, 7, 28 e 90 dias de hidratação. Ensaios mecânicos foram realizados para avaliar o comportamento sob compressão axial de corpos-de-prova de pastas após 7, 28 e 90 dias.

4.1 CARACTERIZAÇÃO E PREPARAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

O estudo da hidratação do cimento foi realizado em pastas com uso do cimento Portland de alta resistência inicial tipo V, e os resíduos industriais de lama de cal advinda da indústria de celulose e papel e cinza volante gerada em unidade termoelétrica a carvão. São apresentados a seguir, os resultados dos ensaios utilizados na sua caracterização.

Os materiais suplementares (lama e cinza) que foram usados de formas diferentes em substituição ao cimento, foram inicialmente secos em estufa a 60°C até peso constante, para evitar erros de dosagem por possíveis alterações de seu teor de umidade durante seu armazenamento. A seguir, como sua distribuição granulométrica era diferente da do cimento, passaram por processo de moagem descrito a seguir, visando a diminuição de tamanhos de suas partículas originais e possível alteração de sua distribuição granulométrica para um melhor grau de compactação das misturas assim preparadas.

Em função das análises preliminares feitas na caracterização dos resíduos, as dimensões das partículas originais foram caracterizadas como sendo superiores às do cimento, por isso decidiu-se fazer o estudo verificando a influência da moagem tendo como

objetivo aproximar ou até diminuir a granulometria a valores menores do que a do cimento. Essa moagem foi realizada primeiro por 30 min, quando foi interrompida e coletada uma pequena amostra para análise granulométrica. Após análise constatando-se de que não houve grande variação de tamanhos, a moagem foi reiniciada, parando após 60 min, quando novamente o procedimento de análise granulométrica foi realizado. Desta vez verificou-se uma variação granulométrica em relação às respectivas dimensões originais sendo esse procedimento repetido por 90 e 120 min.

4.2 MOAGEM E ANÁLISE DAS DISTRIBUIÇÕES GRANULOMÉTRICAS

Inicialmente foi realizada a medida de distribuição granulométrica dos materiais, tais como cimento, lama de cal e cinza volante, verificando que o tamanho das partículas de cimento era, em média (d_{50}), de 14,28 μ m, e as da lama de cal e da cinza, respectivamente, de 25,35 μ m e 91,68 μ m. Verificada, portanto, a necessidade da moagem destas partículas, fez-se então o estudo em tempos de 30, 60, 90 e 120 min para determinação do tempo ótimo de moagem, a fim de se obter partículas de tamanho médio próximo ao do cimento. Manteve-se a relação carga *versus* corpo moedor constante no processo por moagem em todos os casos. A cada tempo estipulado, pequenas amostras foram retiradas e levadas para análise por granulometria a laser. A Figura 4.1 apresenta as curvas granulométricas da lama de cal antes e após moagem.

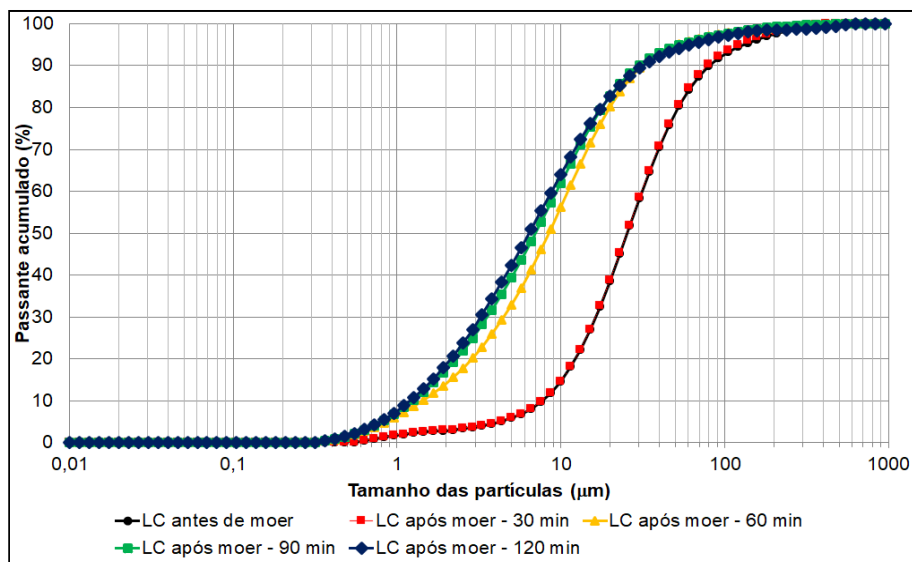


Figura 4.1 – Curva granulométrica da lama de cal antes e após a moagem realizada por analisador de partículas a laser.

No caso da lama de cal, antes da moagem e mesmo moída por 30 min, observa-se uma superposição das curvas, mostrando uma granulometria ainda alta quando comparada com esse material após moagem por mais tempo (60 min, 90 min e 120 min). Observa-se também praticamente uma superposição das curvas granulométricas após moagem por 90 min e 120 min, indicando que após 90 min de moagem, não houve diminuição significativa da granulometria quando a lama de cal foi moída por 120 min.

A Figura 4.2 apresenta as curvas granulométricas da cinza volante antes e após moagem. Para a cinza volante, observa-se uma diferença de comportamento na distribuição granulométrica antes e após as moagens. Observa-se que após 30 min, a variação foi pouca com o aumento do tempo de moagem.

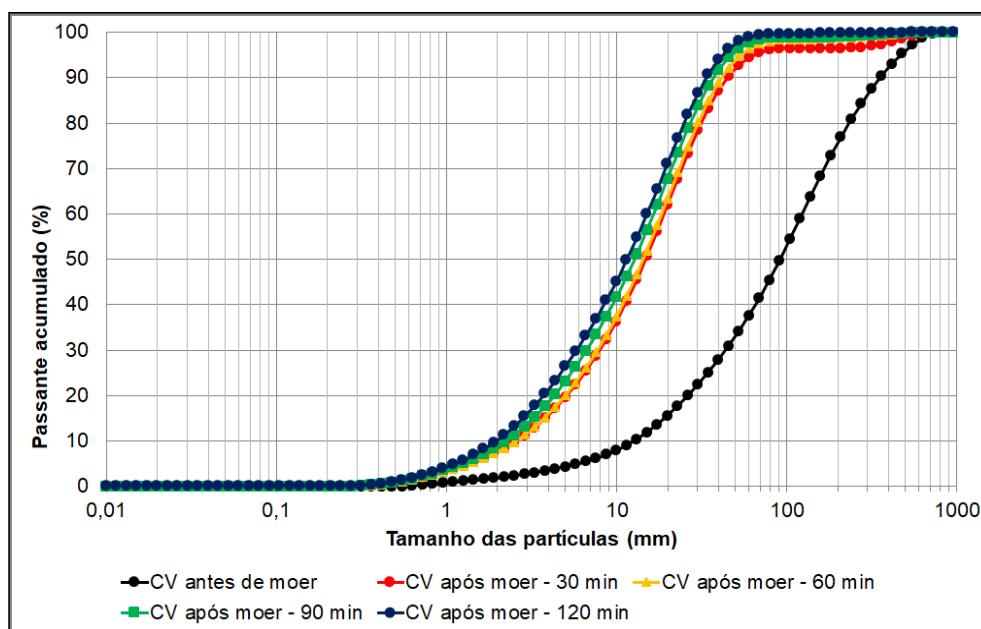


Figura 4.2 – Curva granulométrica da cinza volante antes e após a moagem realizada por analisador de partículas a laser.

A partir do estudo preliminar das curvas granulométricas geradas tanto da lama de cal como da cinza volante após a moagem dos resíduos nos tempos de 30 min, 60 min, 90 min e 120 min, como não havia praticamente variação significativa de tamanhos de partícula após 90 minutos para a lama de cal, e visto que seria desejável comparar efeitos de mesmos tempos de moagem para os dois resíduos, visando uma possível utilização de processo conjunto de moagem em escala industrial, foram escolhidas as durações de 60 min e 90 min como tempos experimentais de beneficiamento para ambos resíduos, antes de proceder a preparação das respectivas pastas.

Na Figura 4.3 podemos observar que 95% das partículas após a moagem por 60 minutos, apresentaram dimensão menor que 60 μm , o que representa praticamente uma condição 100% passante em peneira de malha com abertura de 75 μm .

A Figura 4.3 mostra as curvas granulométricas da lama de cal escolhida para o programa experimental em comparação com o cimento Portland Tipo V utilizado como referência.

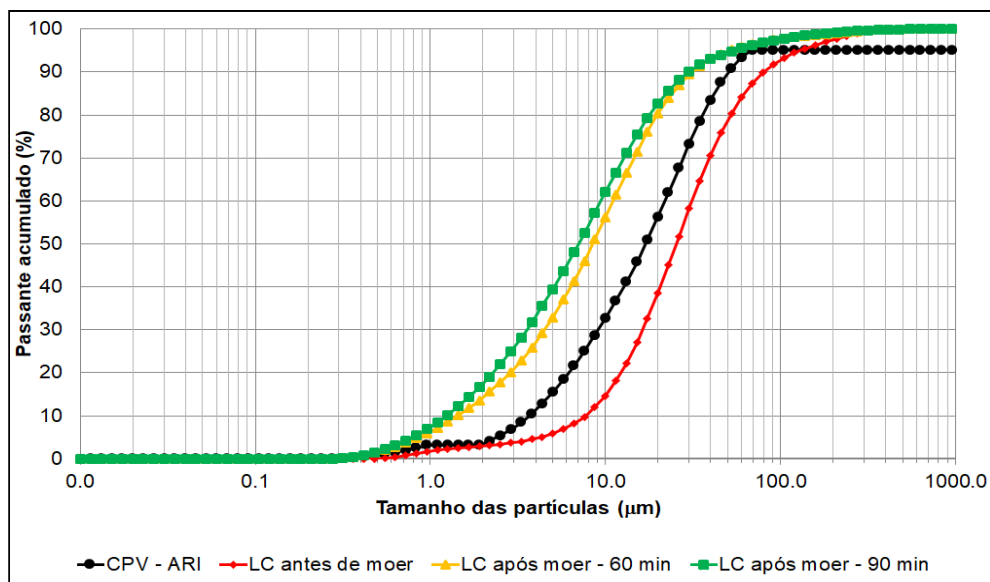


Figura 4.3 – Distribuição granulométrica do cimento (referência) e da lama de cal antes (*in natura*) e após a moagem.

A Figura 4.4 mostra as curvas granulométricas da cinza volante escolhida para o programa experimental em comparação com o cimento Portland Tipo V utilizado como referência.

Podemos observar que a partir de 60 min de moagem a lama de cal e a cinza volante passam a ter granulometria quase que constantes, observa-se também que essas curvas em sua maior parte estão paralelas entre si, caracterizando uma quebra uniforme de partículas de todas as dimensões, e com tamanhos com melhor distribuição que o material quando utilizados *in natura* (CORDEIRO, 2006).

Ao analisar a composição granulométrica, percebe-se que, para 10%, 50% e 90% dos grãos de lama de cal e de cinza, somente após a moagem apresentou granulometria mais próxima da do cimento CP V – ARI, apresentaram, também, área superficial aumentada.

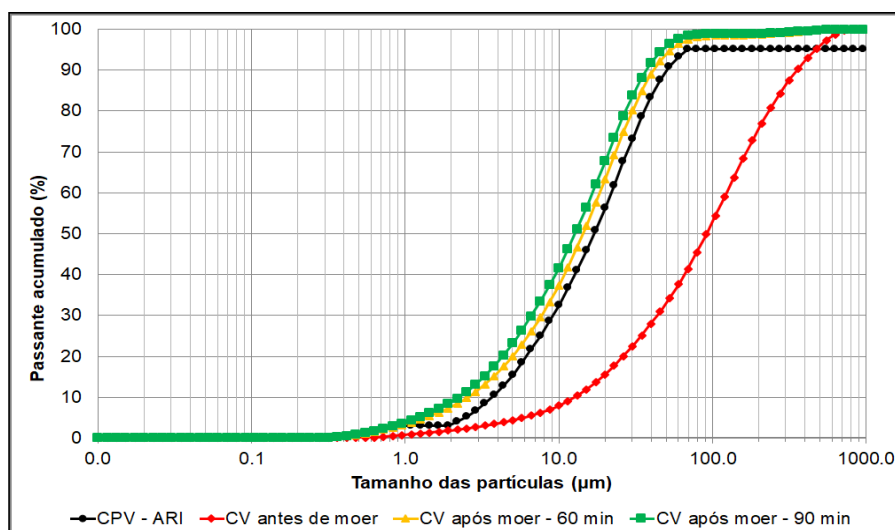


Figura 4.4 – Distribuição granulometria do cimento (referência) e da cinza volante antes (in natura) e após a moagem.

Constata-se que comparando a moagem por 60 min e por 90 min, não ocorre redução relativa significativa nos valores de d_{90} e que no caso da lama de cal esse processo foi mais eficiente do que a cinza volante, pois reduziu as partículas a valores bem menores que as dimensões do cimento, o que possibilita maior grau de compactação das partículas nas suas misturas, o que pode favorecer maior interação durante o processo de hidratação.

Nota-se então que as amostras possuem elevada finura, porém, quando comparados o cimento e os demais materiais, verifica-se que enquanto a lama de cal após os tempos de moagem 60 e 90min fica até com d_{90} menor que o do cimento, as partículas de cinza volante ficam com d_{90} bem próximo ao do cimento, sendo considerados como finos. Já a Lama de Cal e a Cinza Volante, in natura apresentam valor de d_{90} alto em relação ao diâmetro do cimento, sendo considerados como sistemas granulares.

Na Tabela 4.1, encontra-se a faixa de tamanhos de grãos referentes à percentagem de material presente acumulado dos três materiais.

Tabela 4.1: Dados de análises granulométricas a laser dos materiais.

| % Passante Acumulado | Tamanho dos Grãos (μm) | | | | | | |
|----------------------|-------------------------------------|--------------|-----------|-----------|--------------|-----------|-----------|
| | CPV-ARI | LC IN NATURA | LC 60 MIN | LC 90 MIN | CV IN NATURA | CV 60 MIN | CV 90 MIN |
| d_{10} | 2,875 | 7,705 | 1,429 | 1,240 | 12,686 | 2,560 | 2,248 |
| d_{50} | 14,286 | 25,375 | 8,472 | 7,005 | 91,689 | 14,38 | 12,76 |
| d_{90} | 40,027 | 80,412 | 31,37 | 29,87 | 355,788 | 41,457 | 37,092 |

Constata-se que comparando a moagem por 60 min e por 90 min, não ocorre redução relativa significativa nos valores de d_{90} e que no caso da lama de cal esse processo foi mais eficiente do que a cinza volante, pois reduziu as partículas a valores bem menores que as dimensões do cimento, o que possibilita maior grau de compactação das partículas nas suas misturas, o que pode favorecer maior interação durante o processo de hidratação.

Nota-se então que as amostras possuem elevada finura podendo ser considerada como “ultrafino”, porém, quando comparados o cimento e os demais materiais, verifica-se que enquanto a lama de cal após os tempos de moagem 60 e 90min fica até com d_{90} menor que o do cimento, as partículas de cinza volante ficam com d_{90} bem próximo ao do cimento, sendo considerados como finos. Já a Lama de Cal e a Cinza Volante, *in natura* apresentam valor de d_{90} alto em relação ao diâmetro do cimento, sendo considerados como sistemas granulares.

4.3 PERDA AO FOGO

A perda ao fogo está relacionada à perda de umidade e de produtos gasosos gerados durante vaporização ou decomposição de componentes de uma dada amostra que ocorrem em seu aquecimento até 1000°C.

Cada ensaio foi feito em triplicata, obtendo-se o valor médio de perda ao fogo de cada material separadamente. Os resultados médios e desvios padrões obtidos pela Norma NBR 5743-89 e por termogravimetria, são apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3.

Com o objetivo de constatar a precisão da estimativa do teor de carbono pelo ensaio de perda ao fogo em mufla, os resultados desse ensaio para as amostras das matérias-primas foram comparadas com a perda de massa obtidas por termogravimetria (Item 4.1.4).

Tabela 4.2 – Perda ao fogo dos materiais.

| Material | Perda ao Fogo (%) (NBR 5743/1989) | Desvio Padrão (%) |
|-----------------------------|--------------------------------------|-------------------|
| Cimento Portland CP V - ARI | 4,48 | 0,13 |
| Lama de Cal | 42,46 | 0,10 |
| Cinza Volante | 0,56 | 0,02 |

Com o objetivo de constatar a precisão da estimativa do teor de carbono pelo ensaio de perda ao fogo em mufla, os resultados desse ensaio para as amostras das matérias-primas foram comparadas com a perda de massa obtidas por termogravimetria (Item 4.1.4)

Tabela 4.3 – Perda ao fogo dos materiais por termogravimetria.

| Material | Perda ao Fogo (Termogravimetria) |
|-----------------------------|----------------------------------|
| Cimento Portland CP V - ARI | 4,96 |
| Lama de Cal | 42,66 |
| Cinza Volante | 0,74 |

Observa-se um valor de perda ao fogo para a cinza volante, bastante reduzido indicando um processo de combustão do carvão bastante avançado, quase que completo. Conclui-se que os resultados de perda ao fogo são expressivamente precisos, com desvio padrão reduzido, apresentando excelente correlação como resultado de análise termogravimétrica conforme constatou também CORDEIRO (2006). Cabe ressaltar que em análise termogravimétrica até 1000°C com ar, todo material carbonáceo é queimado completamente. Enquanto em uma mufla, que não tenha insuflação de ar ou de oxigênio, pode não ocorrer combustão total dos materiais carbonáceos. Além desses fatos, na análise termogravimétrica, observa-se a condição de massa constante de forma muito mais rápida do que na determinação em mufla, que exige um tempo muito maior para se obter condição de massa constante, porque exige retiradas e resfriamentos sucessivos e pesagem até se obter repetição da última massa medida.

4.4 MASSA ESPECÍFICA

A massa específica, determinada por picnometria com gás hélio, foi realizada em todos materiais utilizados na pesquisa. A determinação foi realizada em cinco amostras, resultando na massas específicas médias respectivas a cada material mostradas na Tabela 4.4, com seus respectivos coeficientes de variação.

Tabela 4.4 – Massa específica dos materiais.

| Material | Massa específica (g/cm ³) |
|-----------------------------|---------------------------------------|
| Cimento Portland CP V - ARI | 3,251 ± 0,002 |
| Lama de Cal | 2,861 ± 0,003 |
| Cinza Volante | 2,142 ± 0,002 |

4.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A curva gerada pelo ensaio de termogravimetria do CP V ARI não hidratado, mostrada na Figura 4.5, apresenta diversas faixas de perda de massa, que segundo DWECK *et al.*, (2016 b), em geral a primeira é referente à decomposição do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), e quando presentes, a gipsita e etringita (30°C a 200 °C); a segunda, entre 200°C e 370°C referente à desidratação de outras fases hidratadas, incluídas as fases de aluminatos de cálcio hidratados; a terceira entre 370°C e 450°C, referente à decomposição da portlandita, e a última faixa correspondente à decomposição do carbonato de cálcio (450°C a 820°C) quando presente liberando gás carbônico (CO₂) (TAYLOR, 1997). Entre 30°C e 450°C, a perda de massa corresponde à água total quimicamente combinada, o que também ocorre nas pastas, argamassas ou concretos, quando é feita sua secagem para liberar a água livre, antes de realizar a análise térmica.

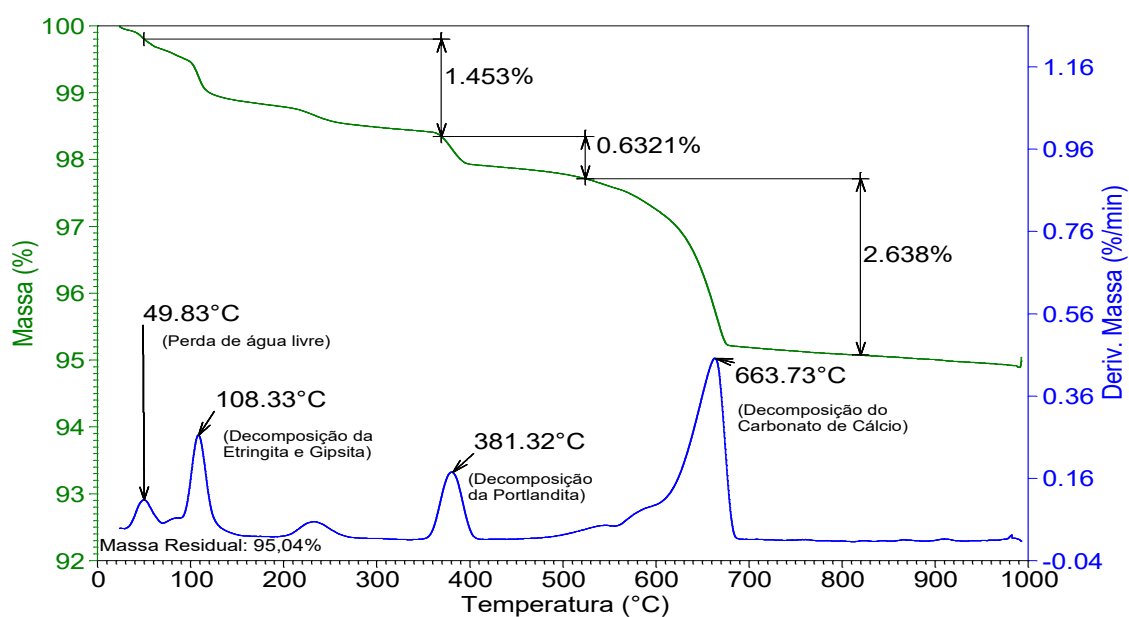


Figura 4.5 – Curvas TG e DTG do cimento CP V - ARI

Para a Lama de Cal (Figura 4.6) analisada em base úmida, como amostrada e antes de ser seca, observa-se após perda de água livre de 24,53%, uma perda de massa de 1,91% decorrente de eliminação de água por desidratação de alguns componentes hidratados entre eles o hidróxido de cálcio, e a seguir, uma faixa de perda de massa significativa (30,18%), decorrente da decomposição do carbonato de cálcio liberando CO₂. Em base seca, a desidratação da lama corresponde a uma perda de 3,89% de água combinada e a descarbonatação a 39,6% de CO₂, o que indica por estequiometria que a lama de cal que foi seca para ser utilizada para fazer as pastas, continha 90,0 % de CaCO₃.

A curva termogravimétrica da Cinza Volante, apresentada na Figura 4.7, mostra uma reduzida perda de massa inicial de 0,22%, com pico próximo a 70°C, característica de perda de água adsorvida. Como a perda restante até 1000°C é de 0,45%, este fato indica que não há praticamente produto carbonáceo residual na cinza volante utilizada, o que é bom para o uso pretendido em substituição ao cimento, e mostra alta eficiência da queima do carvão que gerou a cinza.

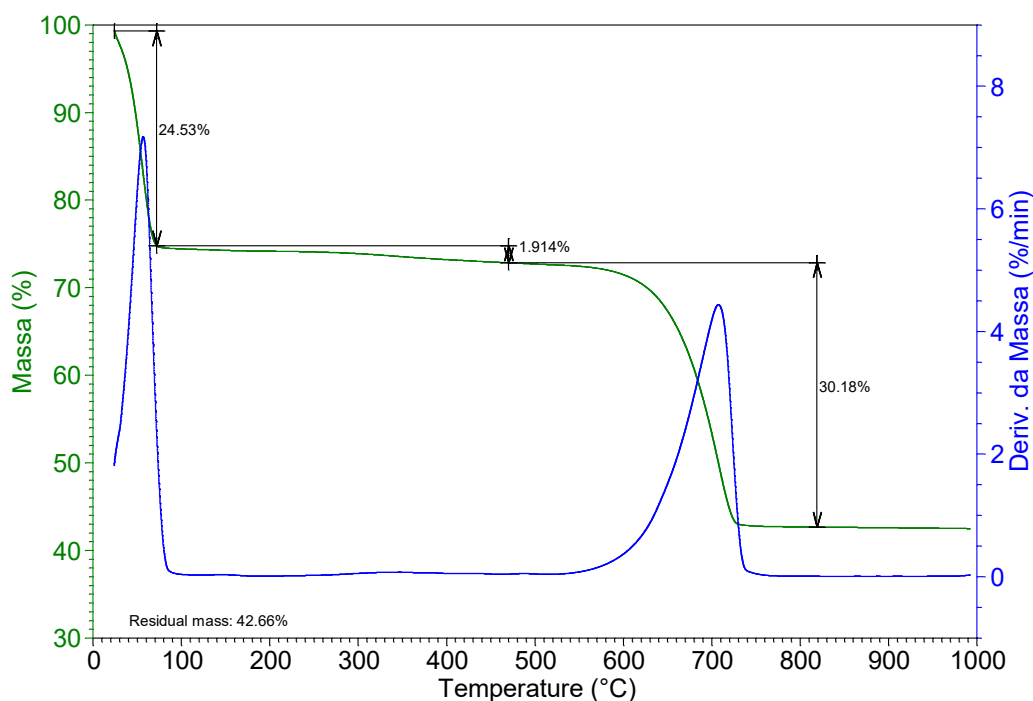


Figura 4.6 – Curvas TG/DTG da Lama de Cal.

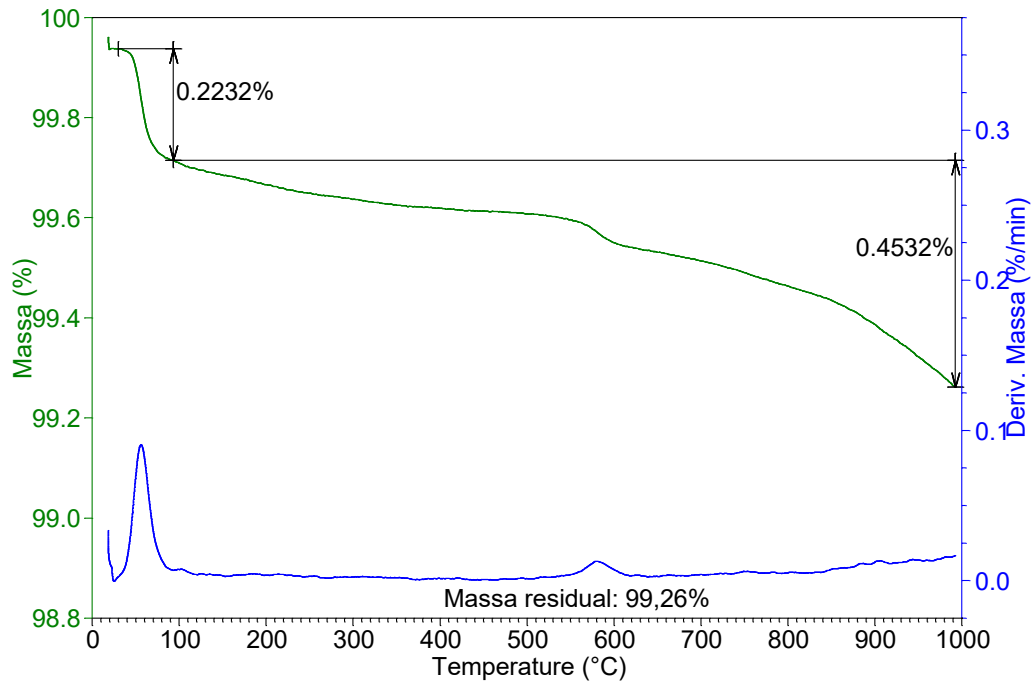


Figura 4.7- Curvas TG/DTG da Cinza Volante.

4.6 COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A análise química por fluorescência de raios X (FRX), expressa na Tabela 4.5, mostra os resultados em óxidos percentuais, normalizados a 100% das matérias-primas do programa experimental. Observa-se que a lama de cal em base seca apresentada é composta na sua maioria por óxido de cálcio (55,85%) e a cinza volante, principalmente, por sílica e alumina (86,33%) com teor de óxido de cálcio de 2,62%.

Tabela 4.5 – Composição Química dos materiais.

| Composição | CP V - ARI | Lama de Cal | Cinza Volante |
|--------------------------------|------------|-------------|---------------|
| CaO | 67,23 | 55,85 | 2,62 |
| SiO ₂ | 13,10 | 0,93 | 59,83 |
| SO ₃ | 5,82 | 0,42 | 1,74 |
| Al ₂ O ₃ | 3,95 | 0,00 | 26,50 |
| Fe ₂ O ₃ | 3,48 | 0,00 | 5,49 |
| K ₂ O | 1,28 | 0,13 | 2,22 |
| SrO | 0,28 | 0,21 | 0,03 |
| TiO ₂ | 0,28 | 0,00 | 0,88 |
| MnO | 0,06 | 0,00 | 0,05 |
| ZnO | 0,04 | 0,00 | 0,01 |
| P ₂ O ₅ | - | 0,00 | 0,00 |
| RuO ₂ | - | 0,00 | 0,00 |
| ZrO ₂ | - | 0,00 | 0,06 |
| V ₂ O ₅ | - | 0,00 | 0,00 |
| Rb ₂ O | - | 0,00 | 0,02 |
| Y ₂ O ₃ | - | 0,00 | 0,01 |
| Tm ₂ O ₃ | - | 0,00 | 0,00 |
| CuO | - | 0,02 | 0,00 |
| P.F. | 4,48 | 42,46 | 0,56 |
| Total | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Cabe notar que o teor de CaO presente na lama de cal seca é decorrente da presença de CaCO₃ majoritariamente como mostrado acima o que justificaria, estequiometricamente a presença de 50,4 % de CaO. Como pelos resultados de FRX há um total de 55,85% de CaO, o restante indica a presença de outros compostos de cálcio.

Da tabela 4.5 também podemos concluir que dos três materiais, as cinzas volantes tem a menor perda ao fogo porque os seus constituintes originais já foram decompostos na própria queima do carvão. O cimento tem a segunda menor perda ao fogo, pois é decorrente das pequenas perdas de massa de: água de desidratação da gipsita, água da desidroxilação do CH e do CO₂ liberado na decomposição do carbonato de cálcio original. A lama de cal,

que foi seca antes de seu uso na pesquisa, apresenta perda ao fogo considerável, pois ela é constituída majoritariamente por CaCO_3 que libera considerável quantidade de CO_2 no ensaio de perda ao fogo.

Cabe ressaltar ainda, que a identificação das etapas de perda de massa em função da temperatura só é possível quando se determina a perda ao fogo por termogravimetria.

4.7 COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

- ***Cimento Portland Tipo V de Alta Resistência Inicial (CPV ARI)***

Com objetivo de estudar os benefícios das adições de lama de cal e de cinza volante o cimento escolhido foi o cimento Portland Tipo V - ARI – Alta Resistencia Inicial, por permitir a substituição por alto teor (50% em massa) de cinza volante, na composição de material cimentício pozolânico e por apresentar maior quantidade de clínquer e pequeno teor de filler calcário (< 5,0%), sendo o cimento Portland mais puro comercial, possibilitando a avaliação mais precisa na quantificação dos produtos das reações.

Na caracterização do cimento por difração de raios-X, podem ser observadas na Figura 4.8 as principais fases anidras e cristalinas presentes do cimento. Estão listadas na Tabela 4.6, as respectivas fichas de referências, do banco de dados do ICDD – International Centre for Diffraction Data e do American Mineralogist Crystal Structure Database. O mesmo foi feito para outros difratogramas mostrados no texto da presente Tese.

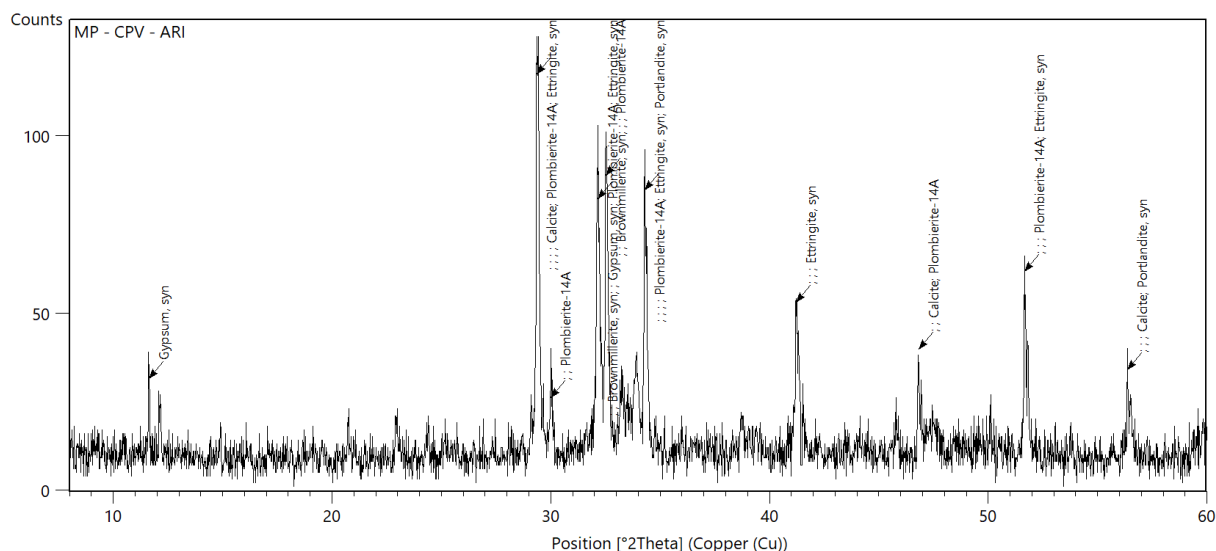


Figura 4.8 – Difratoograma da amostra de cimento Portland Tipo V com indicação dos compostos identificados.

A Tabela 4.6 - Compostos identificados por DRX no cimento CPV-ARI, seus nomes e suas formulas químicas.

| Ref. ICDD | Nome Completo | Formula Química | Família |
|-------------|--|--|-----------|
| 00-049-0442 | Calcium Silicate | Ca_3SiO_5 | Óxido |
| 00-013-0272 | Calcium Magnesium Aluminum Oxide Silicate | $\text{Ca}_{54}\text{MgAl}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{90}$ | Óxido |
| 00-030-0226 | Calcium Aluminum Iron Oxide | $\text{Ca}_2(\text{Al, Fe}^{+3})_2\text{O}_5$ | Óxido |
| 00-049-1673 | Calcium Silicate | Ca_2SiO_4 | Óxido |
| 00-006-0495 | Aluminum Calcium Oxide | $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ | Óxido |
| 00-033-0311 | Calcium Sulfate Hydrate | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Hidróxido |
| 00-024-0027 | Calcium Carbonate | CaCO_3 | Carbonato |
| 00-028-0775 | Calcium Oxide | CaO | Óxido |
| 00-029-0331 | Calcium Hydroxide Silicate Hydrate | $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ | Hidróxido |
| 00-041-1451 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ | Hidróxido |
| 00-044-1481 | Calcium Hydroxide | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | Hidróxido |

Observa-se que na amostra do cimento CPV ARI não hidratado, além das principais fases que já se esperava encontrar (Alita, Belita, Celita, Ferrita, Aluminato Tricálcico, Calcita e Gipsita), foi identificada também a presença de Etringita no cimento, o que pode ser decorrente de alguma hidratação ocorrida, ainda no período de armazenamento do cimento ou mais provavelmente durante a moagem pela ação da água liberada por parcial desidratação da gipsita adicionada como retardante (DWECK, 2016 a). Os silicatos cálcicos por apresentarem uma similaridade na composição química, é comum a sobreposição de raios de difração, principalmente da alita (C3S, maior constituinte do clínquer Portland) e da

belita (C2S, componente secundário do clínquer). No cimento estudado, observa-se raias de difração para a alita, com baixa intensidade e com superposição dessas raias a de outros compostos, tais como a belita. Quanto ao C4AF, trata-se de um composto pertencente à fase intersticial, apresenta raias de difração isoladas.

O C3A é um composto de grande importância no processo de hidratação do cimento, principalmente nas idades iniciais, muitas vezes, também apresenta sobreposição das raias de difração. Já a presença de hidróxido de cálcio deve-se ao fato de que todo clínquer tem cal livre (CaO) que pode se hidratar com alguma liberação de água que pode ocorrer no moinho, por desidratação parcial da gipsita moída conjuntamente ao clínquer (DWECK, 2000).

- *Lama de Cal*

A lama de cal foi utilizada como material substituinte parcial ao cimento em pastas com objetivo de dar destino ao resíduo gerado na indústria de papel e celulose, porém seu uso requer caracterização de suas propriedades e de sua influência na cinética das reações de hidratação. Suas características estudadas por diferentes métodos podem ajudar na interpretação dos resultados da interferência que esse rejeito teve nas reações de hidratação do cimento, tanto isoladamente, antes e após sua cuminição e quando utilizado em blenda, junto com a cinza volante.

Na Figura 4.9, mostra-se o difratograma da Lama de Cal (LC), com as fases cristalinas observadas e identificadas por comparação com fichas do banco de dados do ICDD identificadas no ANEXO II de dados de DRX, confirmando-se a predominância da calcita (CaCO₃) como componente principal de LC.

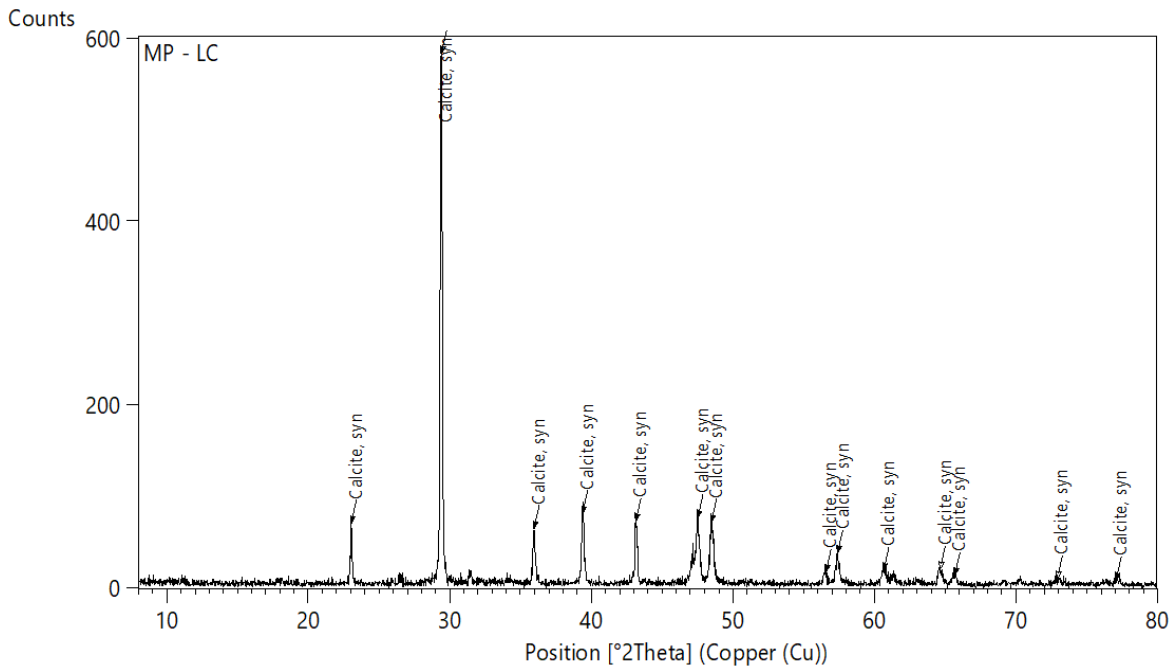


Figura 4.9 – Difratoograma da amostra de Lama de Cal com indicação dos compostos identificados.

Na Figura 4.10 é mostrado o difratograma da cinza volante, onde observamos a presença da mulita que resulta das reações que ocorre durante a combustão do carvão e do quartzo que estava presente no carvão precursor e não se fundiu nas condições de queima nas termoelétricas. A presença da hematita e magnetita são decorrentes da oxidação de sulfetos de ferro presentes no carvão queimado (IZIDORO, apud ROHDE *et al.*, 2006).

Observa-se, portanto a presença de minerais condizentes com o esperado em relação a mineralogia do carvão precursor vistos nas referências consultadas. Na Figura 4.10, observa-se os minerais identificados nas cinzas volantes em estudo. Destacando-se a presença de minerais tais como quartzo e seus polimorfos de baixas e de altas temperaturas, minerais com composição de alumino-silicatos, K-feldspato, minerais de alta temperatura de ferro e de titânio. Na Figura 4.10, mostra-se o difratograma da Cinza Volante, com as fases cristalinas observadas e identificadas por comparação com fichas do banco de dados do ICDD.

Na Figura 4.10 observa-se o difratograma da cinza volante utilizada nos experimentos.

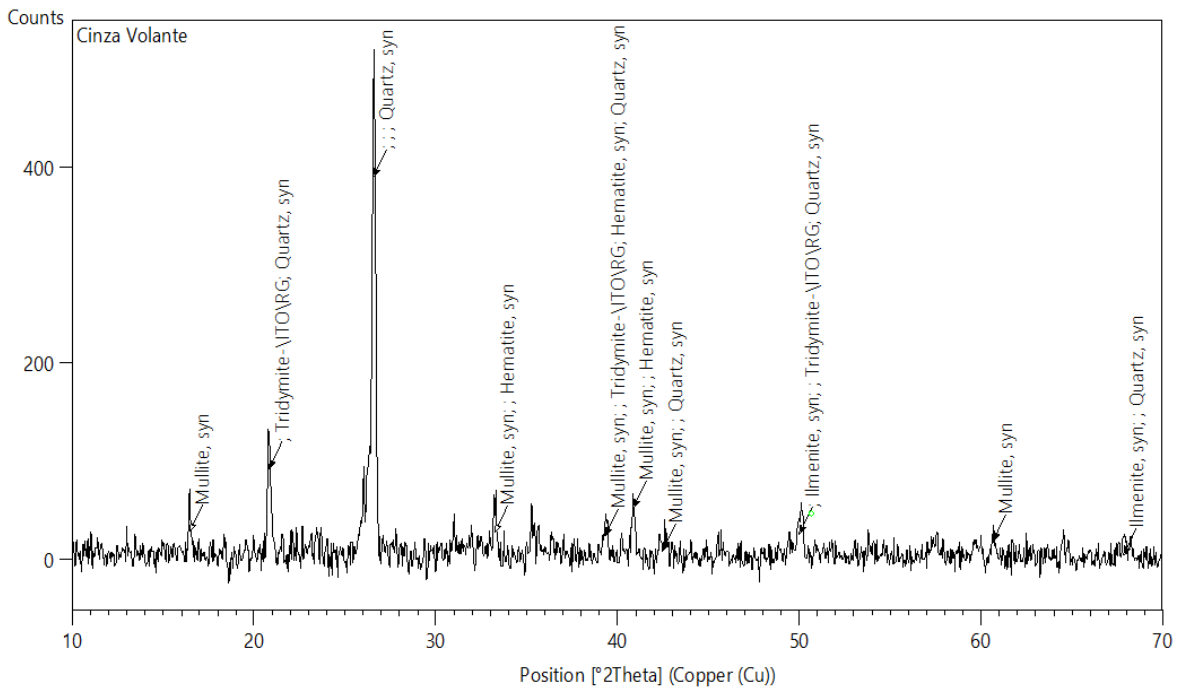


Figura 4.10 – Difratoograma da amostra de cinza volante com indicação dos compostos identificados.

Podemos observar também no difratograma da Figura 4.10 a presença de um halo amorfo (desvio da base) comum em materiais pozolânicos e compostos não cristalinos como é o caso das cinzas volantes. Esse halo, pouco intenso mas largo, que ocorre na faixa de 2θ entre 15 e 30°, tem o ápice em $2\theta = 23^\circ$ (aproximadamente). Visto a presença de mullita $3:2$ ($Al_6Si_2O_{13} = 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), demonstra que o nível de temperatura a que as cinzas foram expostas deve ter sido da ordem de $1300^\circ C$ a $1400^\circ C$, o que dá condições de formação de uma fase líquida, devido à presença de diversos óxidos, entre os quais Fe_2O_3 , que, com o resfriamento rápido, permaneceu no estado vítreo quando solidificada.

4.8 ANÁLISES DAS ETAPAS INICIAIS DE HIDRATAÇÃO POR CALORIMETRIA ISOTÉRMICA

Efeitos dos resíduos nos Períodos de aceleração e desaceleração

Conforme já relatado, a lama de cal e a cinza volante foram utilizados em substituição parcial ao cimento CPV ARI em pastas de cimento. Consta nesse item, o estudo de sua influência nas reações de hidratação do cimento nas primeiras idades por calorimetria isotérmica. Como será discutido, os resultados obtidos indicam que os resíduos alteram o

processo de hidratação do cimento, interferindo nas diversas fases desse processo, principalmente no período de indução e de aceleração.

A Figura 4.11 mostra os resultados da calorimetria isotérmica para as misturas dos três grupos de amostras, essas amostras foram normalizadas em relação à massa de cimento. Nela podem ser observados os perfis de evolução do calor de hidratação com o tempo, permitindo comparar essa evolução entre as pastas de referência e com substituição do cimento por 10% de lama de cal, 10% de cinza volante e blenda desses dois resíduos sem moagem (*in natura*) e após moagem por 60 min e por 90 min.

Pode-se observar ainda, na Figura 4.11, caso “a”, que a moagem tanto por 60 como 90 minutos da lama de cal diminui o retardamento da etapa de aceleração, praticamente da mesma forma, quando se compara com o uso da lama de cal *in natura*. O fato, ocorrendo de forma quase equivalente, independente desses tempos de moagem, indica que a diminuição das respectivas partículas para faixas próximas de distribuição granulométricas, como observado nos resultados de caracterização já mostrados, aumenta de mesma forma a área dos núcleos de cristalização necessários para a precipitação dos cristais das duas fases principais de tobermorita e hidróxido de cálcio, que se formam no período de aceleração.

Já no conjunto “b” das curvas de calorimetria, referentes à substituição do cimento em 10% pelas cinzas volantes, após sua moagem, esse efeito acelerador do início do respectivo período de aceleração é maior quanto maior o tempo pois, também conforme já comentado no item de caracterização, há uma maior diminuição de tamanho relativa no caso deste resíduo quando a moagem é feita em 90 minutos do que em 60 minutos, promovendo inclusive a ocorrência da etapa de aceleração antes do caso referência. Por outro lado, percebe-se também que o atraso promovido pelas cinzas volantes *in natura* é menor do que o atraso promovido pela lama de cal *in natura*, o que indica uma maior reatividade daquelas com o hidróxido de cálcio formado nesse período pela sua característica de serem materiais pozolânicos.

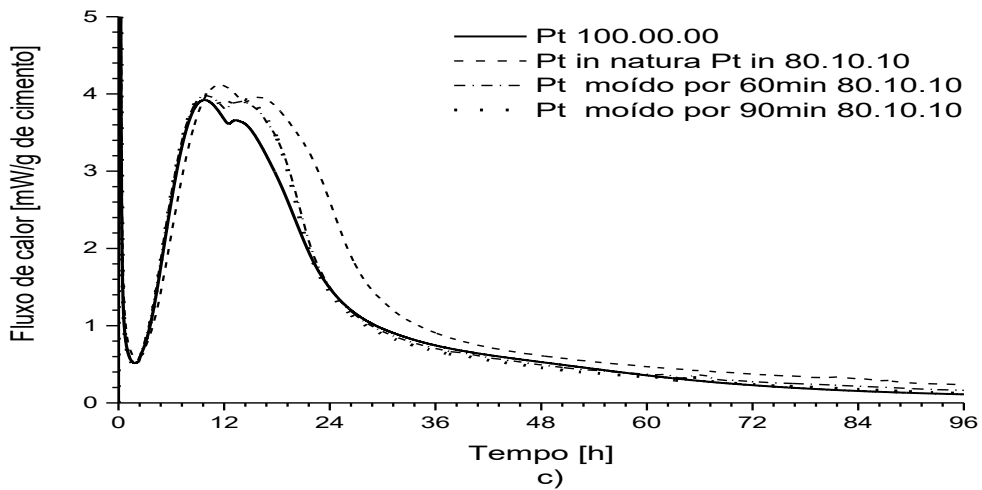
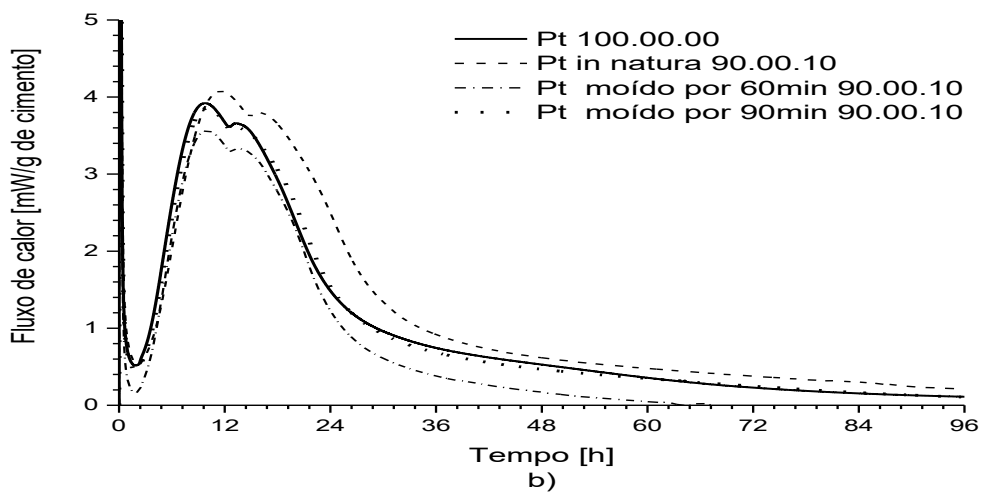
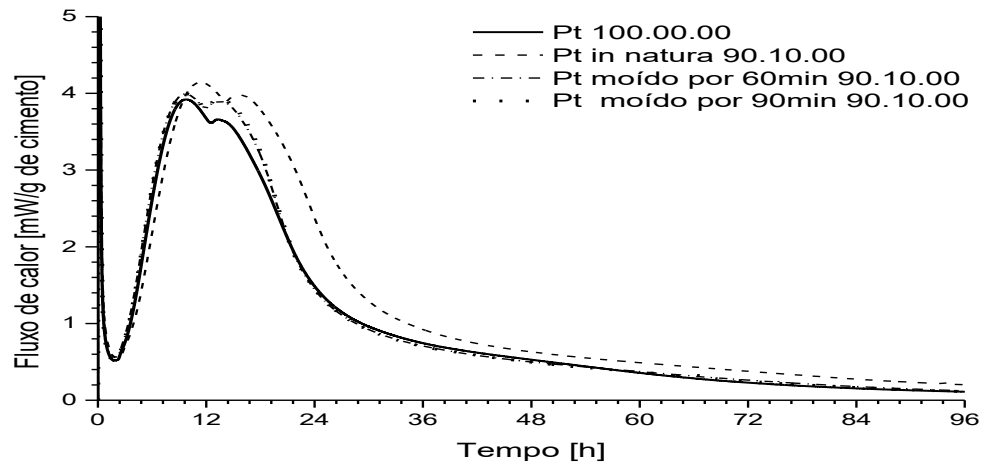


Figura 4.11 – Curvas de calorimetria isotérmica durante as primeiras 96 horas de hidratação das pastas de referência e com substituição antes e após moagem por 60 min e por 90 min: a) Grupo I, substituição do cimento por 10% lama de cal; b) Grupo II, substituição do cimento por 10% de cinza volante e c) Grupo III, substituição do cimento por blenda de 10% de lama de cal e 10% de cinza volante.

No caso da substituição do cimento CPV ARI simultaneamente por 10% de lama de cal e de 10% por cinzas volantes, observa-se que o efeito retardante nas reações de hidratação da presença de lama de cal se sobrepõe, pois aparentemente também de certa forma, observa-se retardamento também das reações pozolânicas das cinzas volantes, visto que nesse caso c, em nenhuma das hidratações com substituição o período de aceleração ocorreu antes do caso referência, como visto no caso b. Corroborando comentários acima feitos, muitos estudos tem relatado o impacto do aumento da superfície específica como locais de nucleação de hidratos (GUTTERIDGE, 1990), pelo uso de partículas cada vez mais finas. Na Figura 4.12 são mostradas as curvas de tendências dos tempos de início do período de aceleração, que quantificam os efeitos já discutidos.

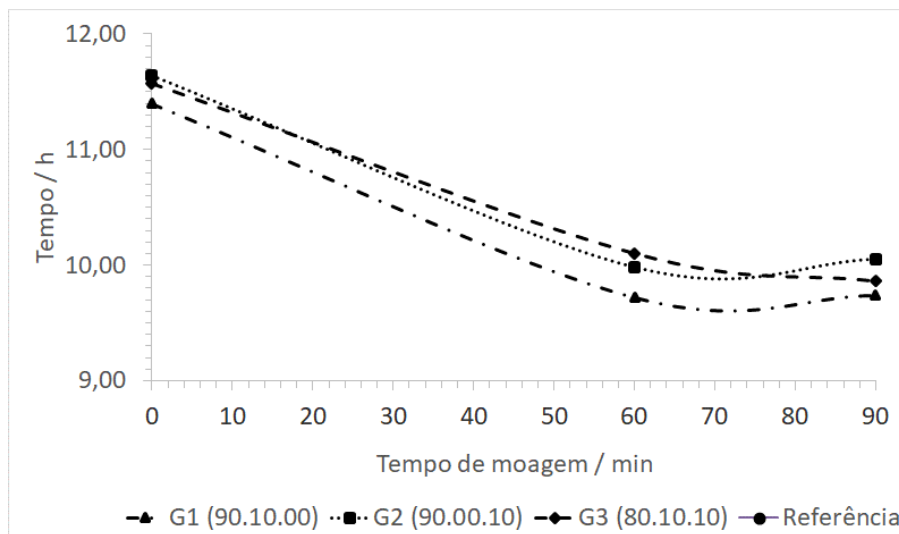


Figura 4.12 – Curvas de tendência do início do período de aceleração antes e após a moagem em tempos diferentes.

Podemos observar que com o aumento do tempo de moagem houve diminuição do tempo de início da aceleração, indicando aumento na severidade das reações com o início mais cedo do período de aceleração para todos os casos, diminuindo essa severidade para o tempos de moagem de 90 min.

Por outro lado o pico adicional visto em todos os casos no início da desaceleração, deve-se em geral ao fato de haver complementação da formação de etringita (AFt), ou a mesma é convertida em monossulfato (AFm). Os cristais de etringita geralmente formam-se em cerca de um dia após a mistura inicial da pasta. Ocasionalmente, esse segundo ombro pode ocorrer também quando C3A reage com partículas de C4AF causando transformação

de alguns dos cristais de AFt por placas de AFm, e que são depositadas na superfície do cimento (BAE,1999).

Dos resultados de difração de raios X mostrados no respectivo item desta Tese, como se observa no tempo de 24 h de hidratação, observa-se apenas presença de etringita. Portanto o segundo pico exotérmico que ocorre, após a fase de aceleração na Figura 4.11, é decorrente da complementação de formação de etringita.

Efeitos dos resíduos no Período de pré-indução

O calor inicialmente liberado é atribuído, após a etapa de molhagem dos grãos, e parcial solubilização dos aluminatos e sulfatos, às reações iniciais de formação e precipitação de etringita. As combinações exotérmicas dos grãos e as reações iniciais de sulfatos alcalinos, sulfato de cálcio até a saturação, a liberação de íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} e transformação do sulfato de cálcio hemihidratado para di-hidratado podem ser observados com a evolução da hidratação na primeira hora de hidratação (Dweck 2016 a) denominada período de pré-indução. Nesse período inicia-se a dissolução das fases mais solúveis do cimento C3A ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) e CaSO_4 , dando origem por hidratação a uma camada de etringita, fase AF_t ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$), que reveste a superfície dos grãos do clínquer em forma de bastões ou pequenas e espessas agulhas deste composto hidratado, que retarda e diminui sensivelmente a continuidade das reações de hidratação no meio.

Para poder avaliar os efeitos da presença dos resíduos nesse período de pré-indução, ampliou-se a escala da Figura 4.11 para melhor analisar o que ocorre na primeira hora de hidratação, gerando as curvas calorimétricas da Figura 4.13.

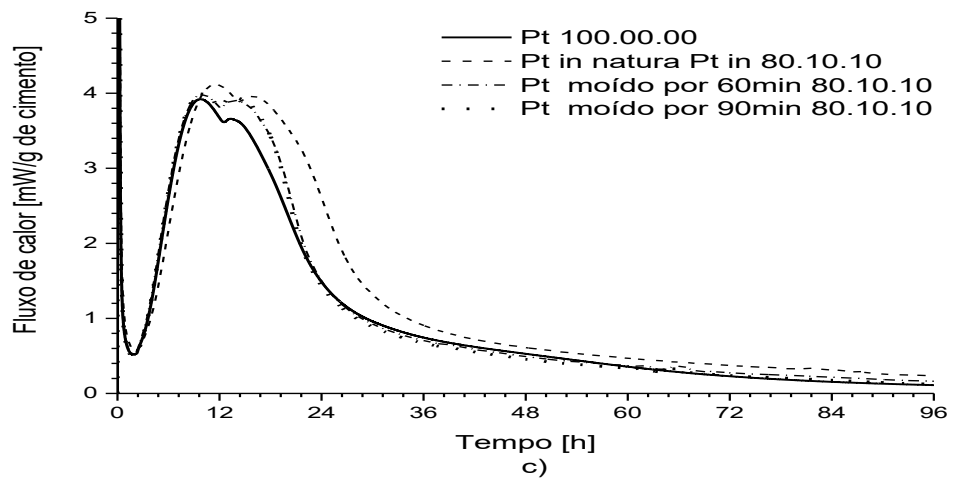
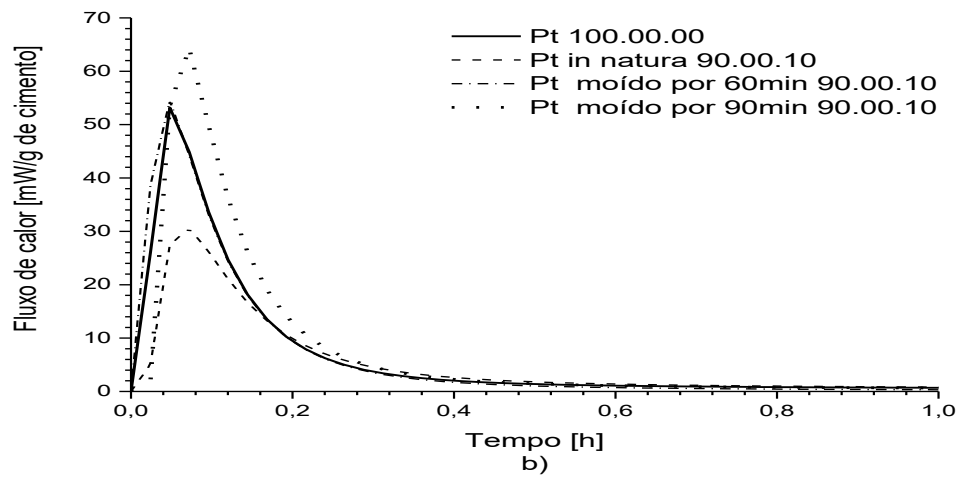
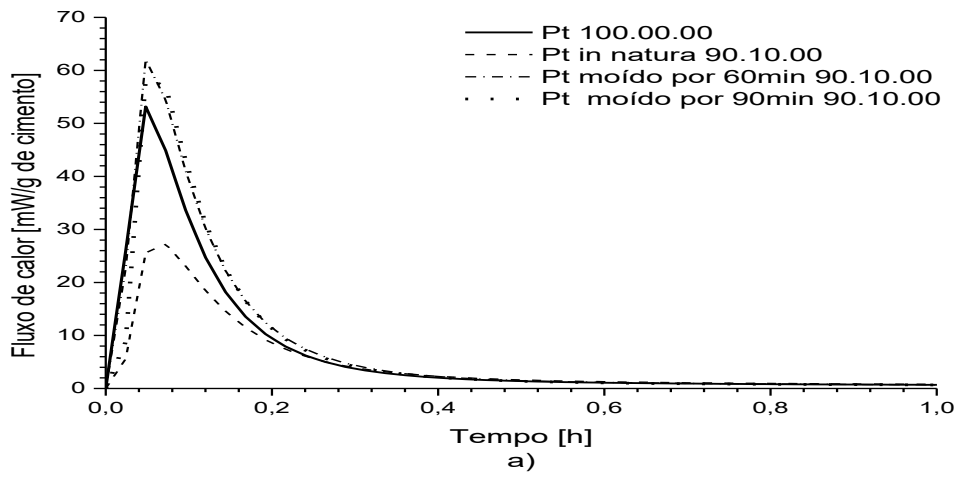


Figura 4.13 – Curvas de calorimetria das pastas antes e após a moagem por 60 min e por 90 min, durante o período de pré-indução: a) Grupo I, substituição do cimento por 10% lama de cal; b) Grupo II, substituição do cimento por 10% de cinza volante e c) Grupo III, substituição do cimento por blenda de 10% de lama de cal e 10% de cinza volante.

Observa-se que, de novo, nas curvas do conjunto “a”, que a influência após moagem da lama de cal por 60 ou 90 minutos, mesmo nessa etapa inicial, foi praticamente a mesma, visto terem distribuições granulométricas muito próximas, gerando praticamente mesma quantidade de calor nessa etapa porém maior do que no caso da referência. Visto que, a lama de cal tem caráter básico, isto pode ter favorecido maior formação de etringita, em função do aumento de concentração de íons cálcio presentes em uma de suas fases mais solúveis.

No caso “b” da substituição de cimento pelas cinzas volantes observa-se que o maior tempo de moagem que gera menores partículas apresenta maior formação de etringita, o que também se observa no caso “c”, tudo indicando que nessa etapa de pré-indução o tamanho de partículas dos resíduos tem uma grande influência nas reações que ocorrem.

Na Figura 4.14 é mostrada a influência dos diferentes tipos de substituição e tempos respectivos de moagem na taxa máxima de geração de calor durante o período de pré-indução.

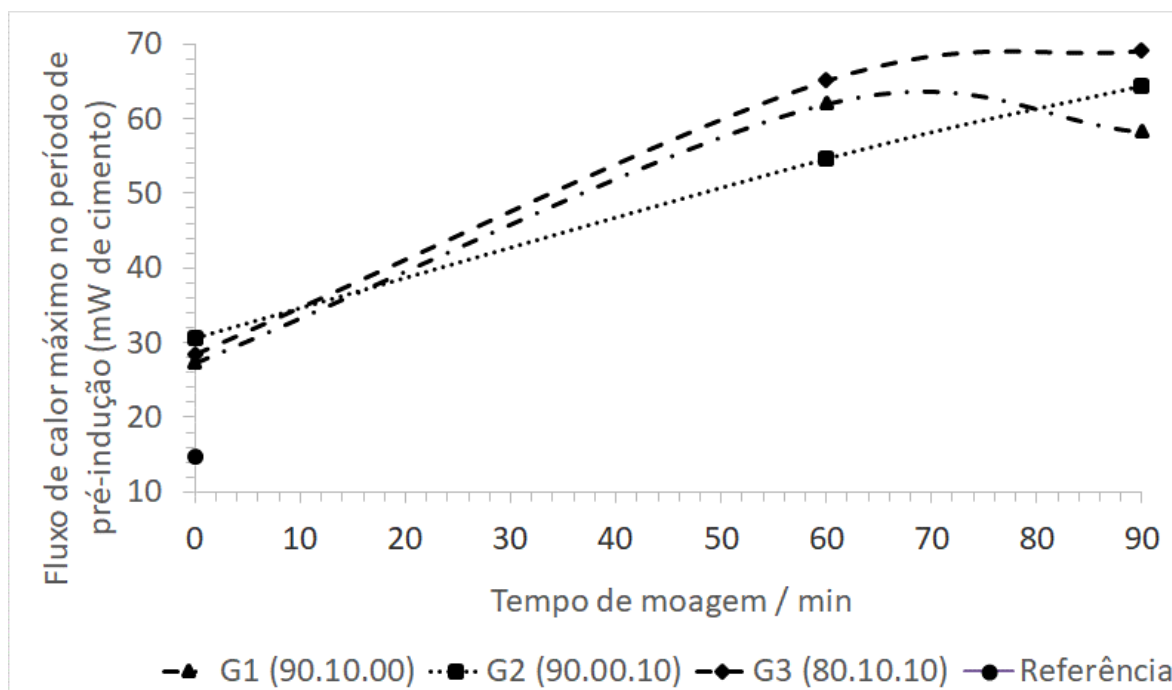


Figura 4.14 – Curvas de máxima taxa de calor gerada no período de pré-indução antes e após moagens em tempos diferentes..

Pode-se constatar pela Figura 4.14, que na pré-indução, o tamanho das partículas das adições afeta significativamente a cinética da hidratação. Um grau de hidratação mais

elevado no período de pré-indução foi encontrado para a blenda dos resíduos após moagem por 90 min. Quando observada isoladamente a adição da lama de cal moída por 60 min contribui com o aumento do pico nesse período, e continuando com a moagem até 90 min, a lama de cal deixa de contribuir positivamente com esse aumento, fato comprovado nas blendas. Somente quando é feita apenas substituição por cinza volante, esta continua contribuindo positivamente com o aumento do tempo de moagem, aumentando o pico no período estudado. Fica, portanto evidenciado, que o incremento dos resíduos na pasta, em detrimento da quantidade de cimento, aumentou a interação das partículas desse cimento com a água, aumentando o calor liberado.

Efeitos dos resíduos no Período de indução

Podemos observar na Figura 4.15 o período de dormência ou de indução das pastas de cimento com resíduos antes e após a moagem.

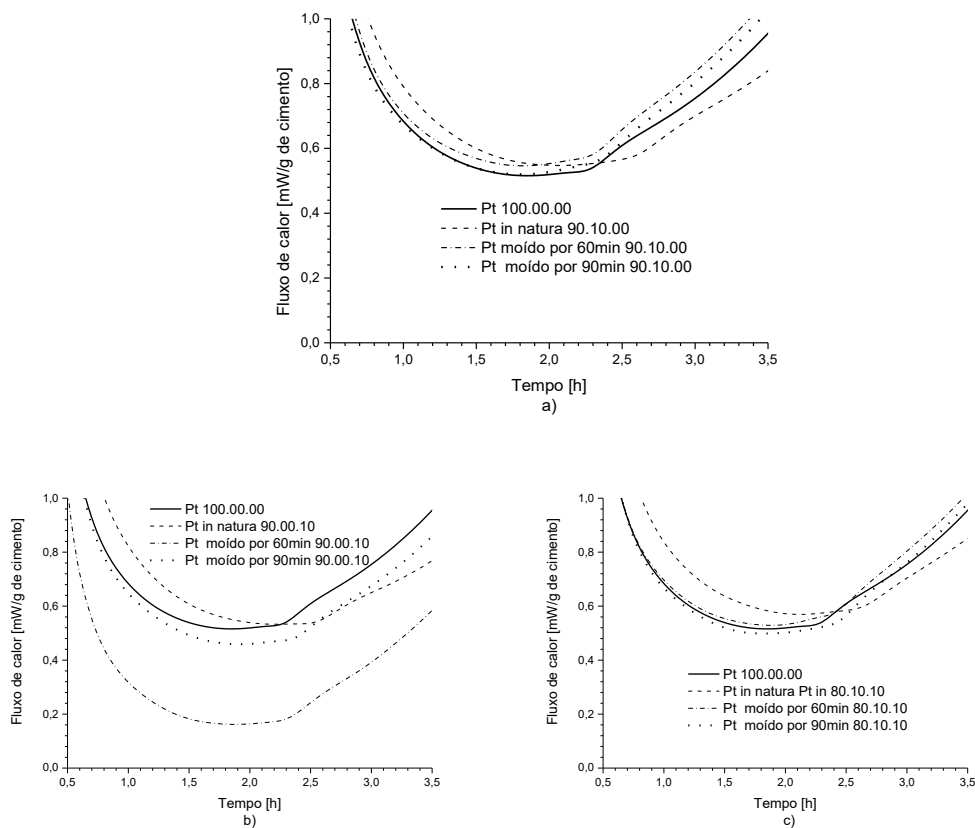


Figura 4.15 – Taxa de liberação de calor das pastas antes e após a moagem por 60 min e por 90 min, durante o período de indução: a) Grupo I, substituição do cimento por 10% lama de cal; b) Grupo II, substituição do cimento por 10% de cinza volante e c) Grupo III, substituição do cimento por blenda de 10% de lama de cal e 10% de cinza volante

Na Figura 4.16 observamos as curvas dos tempos de duração do período de indução em função de cada tipo de substituição antes e depois de 60 e 90 min de moagem. A utilização dos resíduos causou alteração no tempo de duração do período de indução em relação a referência, o aumento do tempo de moagem, teve menor influência em relação ao uso dos resíduos, utilizados individualmente ou em blendas, antes do processo de moagem.

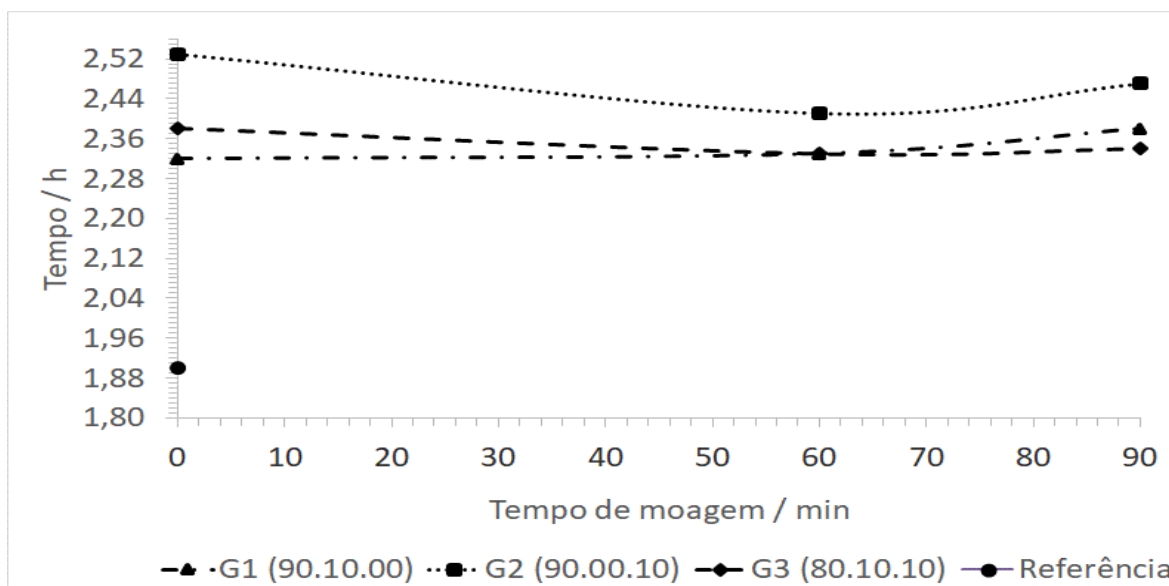


Figura 4.16 – Curvas de tendência da duração do período de indução antes e após a moagem em tempos diferentes.

A lama de cal, quando utilizada individualmente, provocou aumento no período de indução a medida que se aumentou o tempo de cuminação. Já a cinza volante, ao ser moída, diminuiu inicialmente e depois aumentou sua duração. Em blendas, a cuminação, diminuiu o período de indução em relação a referência.

Energia acumulada gerada nas primeiras idades

A Figura 4.17 mostra as curvas de evolução de calor acumuladas, normalizadas para o teor de cimento, de grupos de pastas misturadas com Cimento Portland Tipo V – ARI ao longo de um período de 96 horas.

O calor liberado acumulado a partir das pastas misturadas (normalizado por massa de cimento) ultrapassa rapidamente o da pasta de cimento a 100% (referência) quando os resíduos são cuminuídos. Esta diferença inclui tanto a contribuição da reação do próprio resíduo como o impacto da presença física desses resíduos na taxa de hidratação das fases de clínquer do cimento por efeito de enchimento. Esse efeito pode atuar por duas formas:

quando o material de enchimento não reage, o espaço disponível para os hidratos do clínquer é aumentado o que leva a um maior grau de reação do cimento. Para enchimentos com elevada área superficial pode haver um efeito adicional de estimulação da nucleação (KOKABA *et al*, 2012).

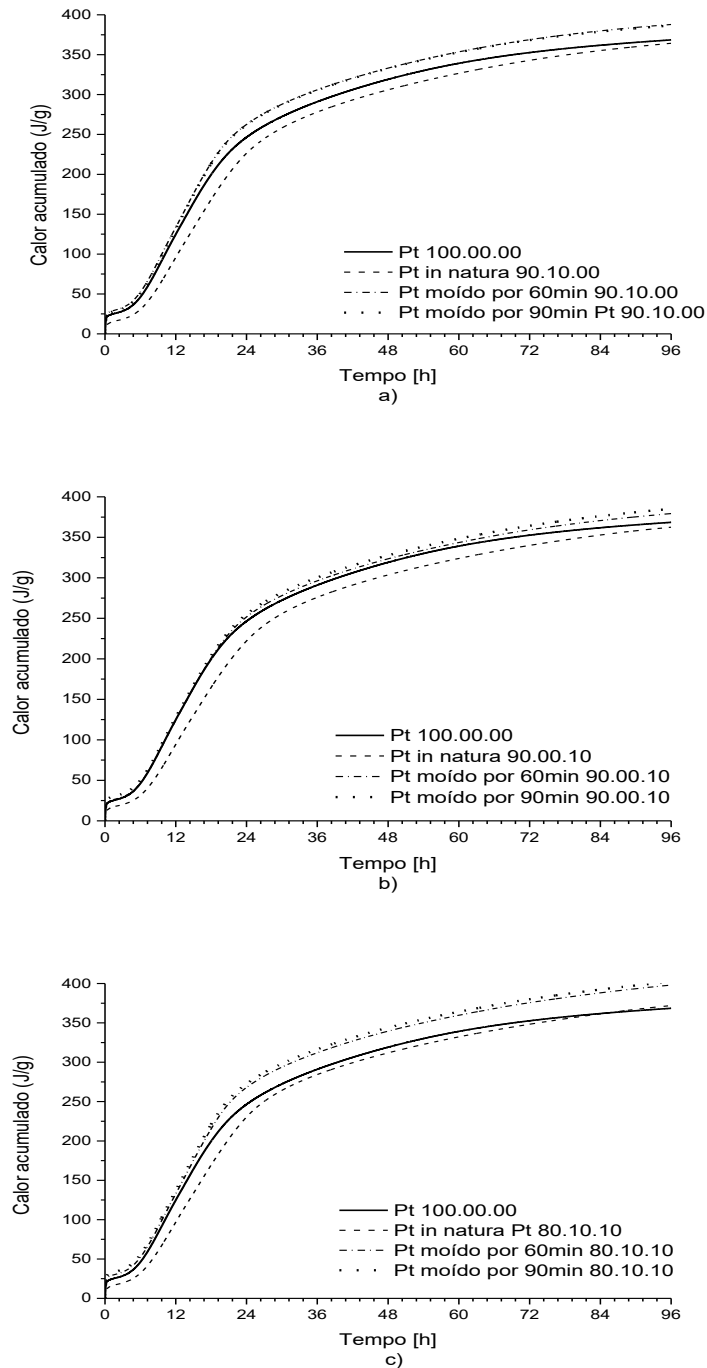


Figura 4.17 – Calor Acumulado das pastas de referência e com substituição do cimento Portland ARI, antes e após moagem por 60 min e por 90 min: a) Grupo I, substituição por 10% lama de cal; b) Grupo II, substituição por 10% de cinza volante e c) Grupo III, substituição por blenda de 10% de lama de cal e 10% de cinza volante.

Na Figura 4.18 são mostradas as curvas de tendências do calor acumulado ao final de 96 horas de hidratação em relação ao tempo de moagem dos resíduos.

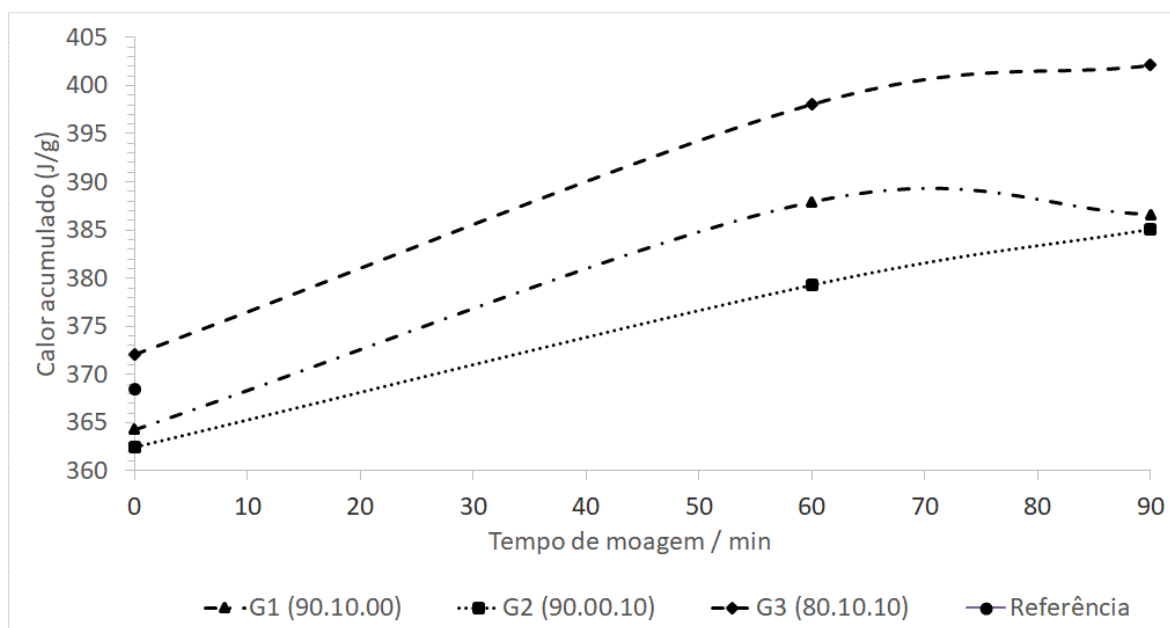


Figura 4.18 – Tendências do calor acumulado até o final de 96 horas das pastas estudadas.

A reação inicial pode ser acelerada pela adição de aditivos minerais, tais como esses resíduos por dois efeitos diferentes discutidos por (STARK *et al*, 2007). Em primeiro lugar, a nucleação heterogênea de fases C-S-H em superfícies mostrando uma elevada afinidade química para as fases iniciais de hidratação. Em segundo lugar, ocorre um efeito de aceleração devido à elevada superfície específica das misturas. As fases C-S-H podem crescer nestas superfícies adicionais e assim a dissolução da alita (C_3S) pode prosseguir sem ser impedida, levando a um grau mais elevado de hidratação para este mineral presente no cimento. Ambos os efeitos juntos podem ser usados para melhorar o desempenho de pastas com resíduos.

Observa-se pela Figura 4.18 que apenas no caso da blenda com os resíduos em natura a energia total gerada em 96 horas é maior do que o caso referência, o que deve ocorrer pela característica pozolânica das cinzas volantes mesmo antes de serem moídas. Por outro lado, em todos os casos de substituição de cimento por resíduos após moagem a energia total gerada foi maior, sendo a máxima energia liberada no caso das blendas com utilização dos resíduos após 90 min de moagem.

As curvas de calorimetria isotérmica para cimento Portland e sistemas misturados e com aumento da moagem observadas nesse estudo, indicam que o fator de superfície é determinante durante todos os períodos de hidratação, pois as reações que ocorrem em meios cimentícios em hidratação formam produtos que se precipitam sobre fases sólidas existentes. Portanto dependendo do nível de cominuição conseguido após moagem, mesmo agregados inertes podem modificar as velocidades de reação de hidratação, confirmando estudos que relatam o impacto nessas reações, pelo aumento da superfície que atua como local de nucleação para hidratos (GUTTERIDGE, 1990; STARK *et al.*, 2007).

A adição de partículas minerais aos grãos de cimento tem um efeito de aceleração significativo. Quando a lama de cal ou a cinza volante são adicionados em blendas, o efeito é ainda mais significativo.

A taxa de aceleração aumenta com a diminuição do tamanho das partículas das partículas. Isso está de acordo com a influência do fator de superfície. Também é notório que as cargas mais grossas tais como a lama de cal e a cinza volante “in natura” não têm a mesma influência nesta taxa.

O fluxo de calor do sistema com cinza volante, mesmo apresentando maior granulometria e menor área superficial em relação a lama de cal moída, permanece alto face à sua ação pozolânica. A lama de cal e a cinza volante tiveram diferentes graus de cominuição quando moídos no mesmo tempo, face as suas diferentes durezas maior para as cinzas volantes. Como houve maior diminuição relativa nos tempos de moagem utilizados essa diferença mostrou maior influência para baixas idades, pois a longo prazo a cinética foi semelhante nos dois graus de moagem estudados. Já para a lama de cal por ser menos dura, em menos tempo conseguiu-se cominuição significativa, que nos dois tempos avaliados não levou a graus de cominuição significativamente diferentes, tendo por isso tido efeitos resultantes na hidratação muito semelhantes.

4.9 ANÁLISES DA HIDRATAÇÃO DAS PASTAS POR TERMOGRAVIMETRIA

As análises termogravimétricas (TG) possibilitam quantificar compostos presentes nas amostras assim analisadas pela perda de massa decorrente de suas decomposições

térmicas durante a análise (CORDEIRO, 2006). A evolução da hidratação de uma pasta cimentícia resulta na formação de produtos hidratados que durante as respectivas análises apresentam perdas de massa da sua água combinada crescente com o tempo, permitindo quantificá-las em diversas fases de silicatos (C-S-H) e aluminatos de cálcio hidratados e na portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Já a quantificação de carbonato de cálcio (CaCO_3) pode ser feita por estequiometria em função do teor de CO_2 liberado durante a análise (DWECK, 2000).

Cabe ressaltar que curvas termogravimétricas derivadas (DTG), foram também utilizadas, para melhor visualização dos limites de temperatura de ocorrência das decomposições, assim como para também visualmente comparar perdas de massa durante as mesmas decomposições, através das áreas dos respectivos picos DTG.

A identificação das amostras nas curvas TG/DTG obtidas, foram feitas indicando o percentual mássico dos principais componentes da fase sólida usada na preparação da pasta, na seguinte ordem: cimento (CP), lama de cal (LC) e cinzas volantes (CV). Desta forma, por exemplo, 100.00.00 indica fase sólida composta totalmente por cimento, assim como 80.10.10, indica pasta cuja fase sólida inicial foi preparada tendo 80% de CP, 10% de LC e 10% de CV.

Figura 4.23 mostra a variação da quantidade de água quimicamente combinada liberada nas primeiras idades (4h, 12h e 24h) das fases hidratadas das pastas de referência e com substituição por resíduos antes e após moagem por 60 min e 90 min.

A hidratação do cimento foi estudada em pastas preparadas com relação mássica água/material seco de 0,5, a diferentes tempos de hidratação (4, 12, e 24 horas, e a 7, 28 e 90 dias) após o início das reações de hidratação. As análises foram feitas a partir de 35°C a 1000°C com taxa de aquecimento de 10°/min e 100 ml/min de N_2 como gás de purga. No ANEXO I, encontra-se curva TG e DTG de todas as pastas analisadas.

Como já observado, todas as análises foram realizadas após uma etapa de secagem à 35°C por uma hora, no próprio equipamento, utilizando o mesmo gás de purga, como agente de secagem.

Inicialmente foram preparadas e analisadas pastas de referência, cujas curvas TG e DTG obtidas a diferentes idades estão na Figura 4.19.

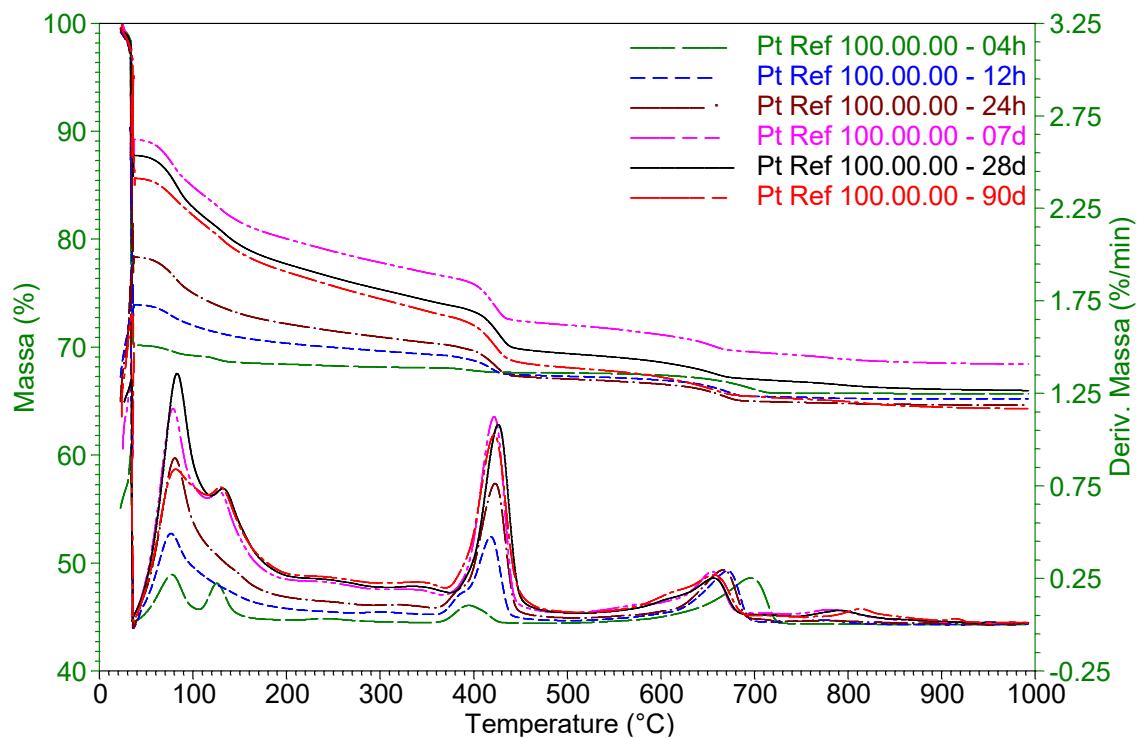


Figura 4.19 – Curva TG e DTG da pasta, Pt 100.00.00 nas diversas idades ensaiadas, após início das reações de hidratação em idades de 4h, 12h, 24h, 07d, 28d e 90 dias.

É interessante notar que a principal reação de hidratação do cimento, que é a dos silicatos de cálcio, formando gel C-S-H (tobermorita) e hidróxido de cálcio, e pode ser avaliada pelos respectivos picos DTG de decomposição, liberando assim a água quimicamente combinada, até 350°C e entre 350°C e 500°C, a decomposição da portlandita. Entre 200 e 350°C ocorrem decomposições de outras fases hidratadas, liberando mais água combinada. Entre 500°C e 750°C ocorre a decomposição do carbonato de cálcio, liberando CO₂.

A Figura 4.20 mostra a superposição e a evolução da hidratação em pastas com diferentes idades, quando substituído o cimento em massa por 10% de lama de cal.

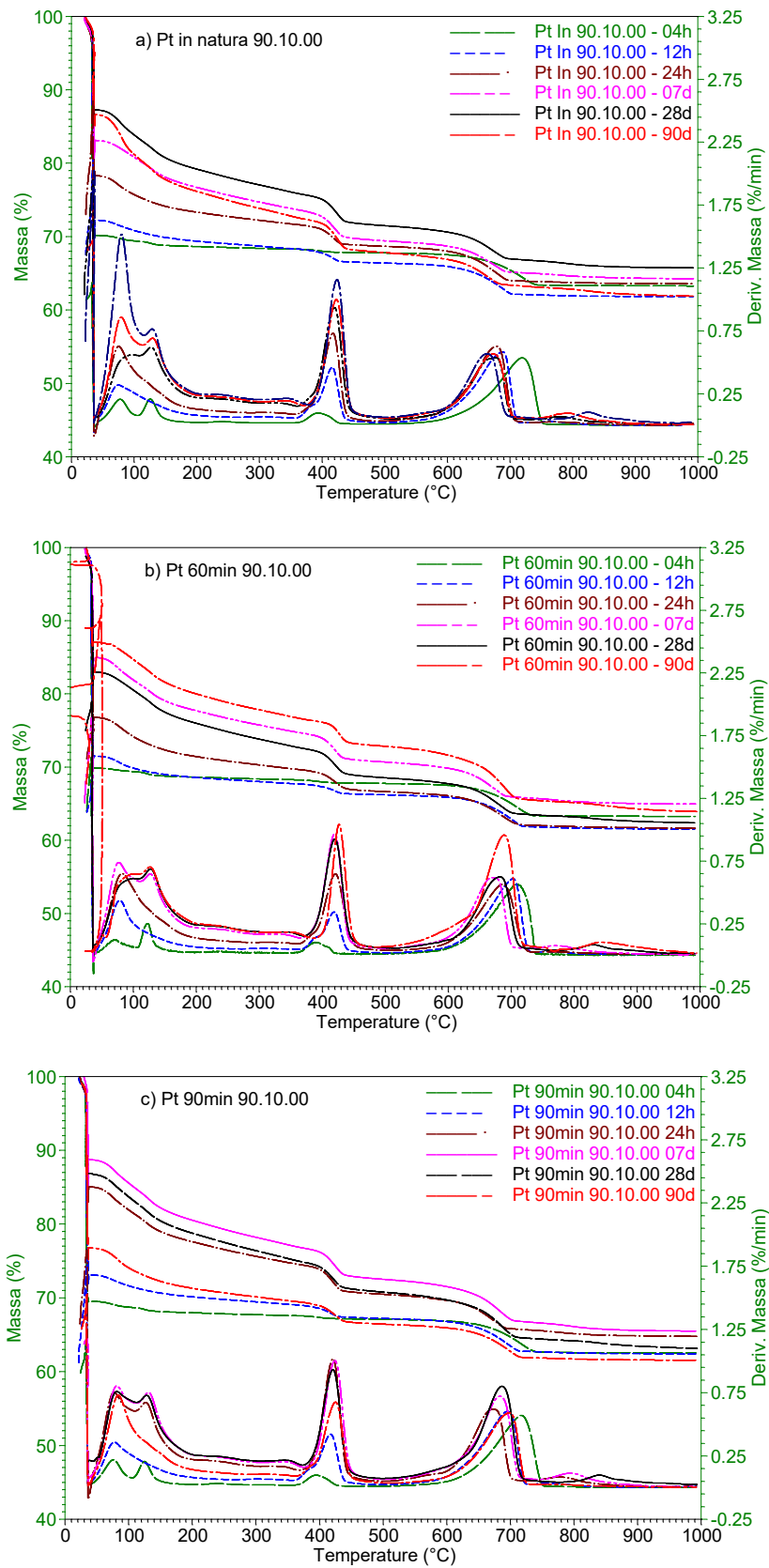


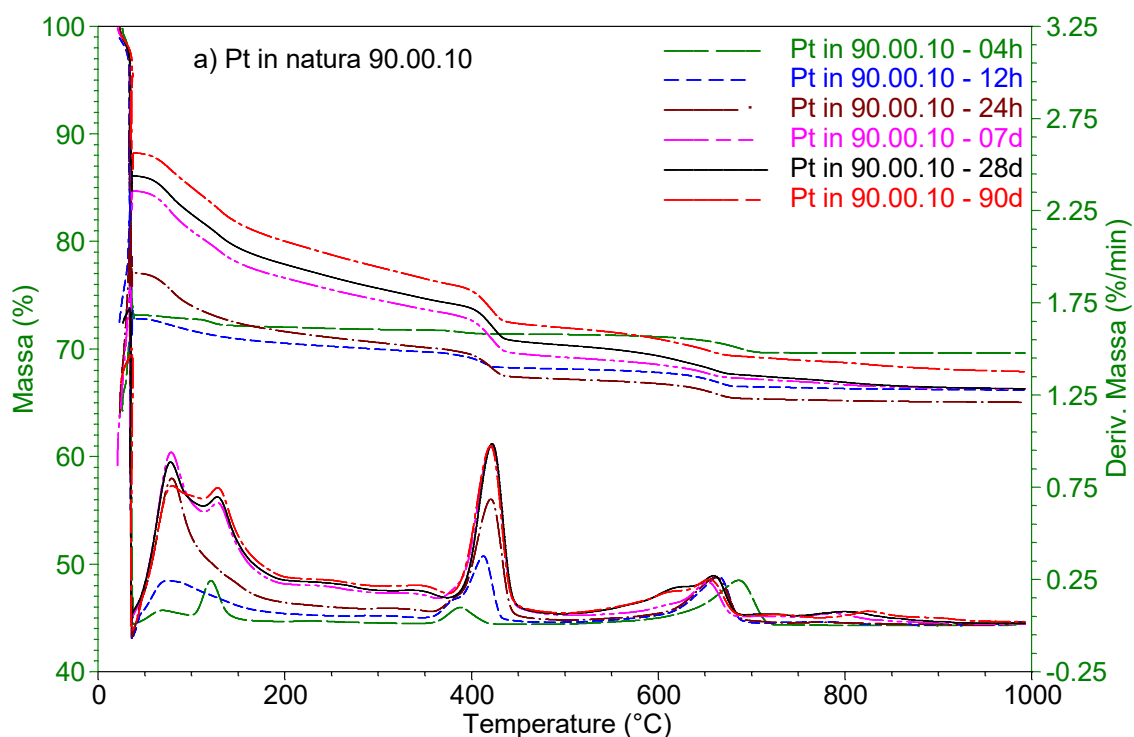
Figura 4.20 - Curva TG e DTG da pasta com 10% de lama de cal: a) antes da moagem, b) após a moagem por 60 min e c) após moagem por 90 min, todas nas idades de hidratação de 4h, 12h, 24h, 01d, 28d e 90 dias.

Podemos verificar que a cinética das reações de hidratação das fases do cimento é alterada quando adicionadas ao sistema os resíduos de lama de cal, devemos lembrar que esse resíduo foi utilizado antes e após a moagem, e quando beneficiados por cominuição passam a propiciar mais pontos de nucleação, provavelmente com precipitação de hidratos sobre a superfície dos grãos do filler, conforme ocorreu também com HOPPE (2008).

As perdas de massa nas demais pastas, continuam segmentadas em faixas de temperatura como ocorre com as pastas de referências, associadas também à decomposição térmica dos hidratos, a desidratação do hidróxido de cálcio e a volatilização do CO₂ do carbonato de cálcio.

A Figura 4.21 mostra a superposição e a evolução da hidratação nas pastas em diferentes idades com substituição de cimento em massa por 10% de cinza volante.

Podemos verificar que com adição de cinza volante ao sistema a cinética das reações de hidratação das fases do cimento também foi alterada. Quando moídas passaram a propiciar também, pontos extras de nucleação, provavelmente com precipitação de hidratos sobre a superfície dos grãos do filler, além do mais, pela sua provável pozolanicidade, interferiram também na formação de mais C-S-H em relação a pasta de referência, o que ficou mais claro, quando os dados foram levados a uma mesma base de comparação, como mostrados a seguir.



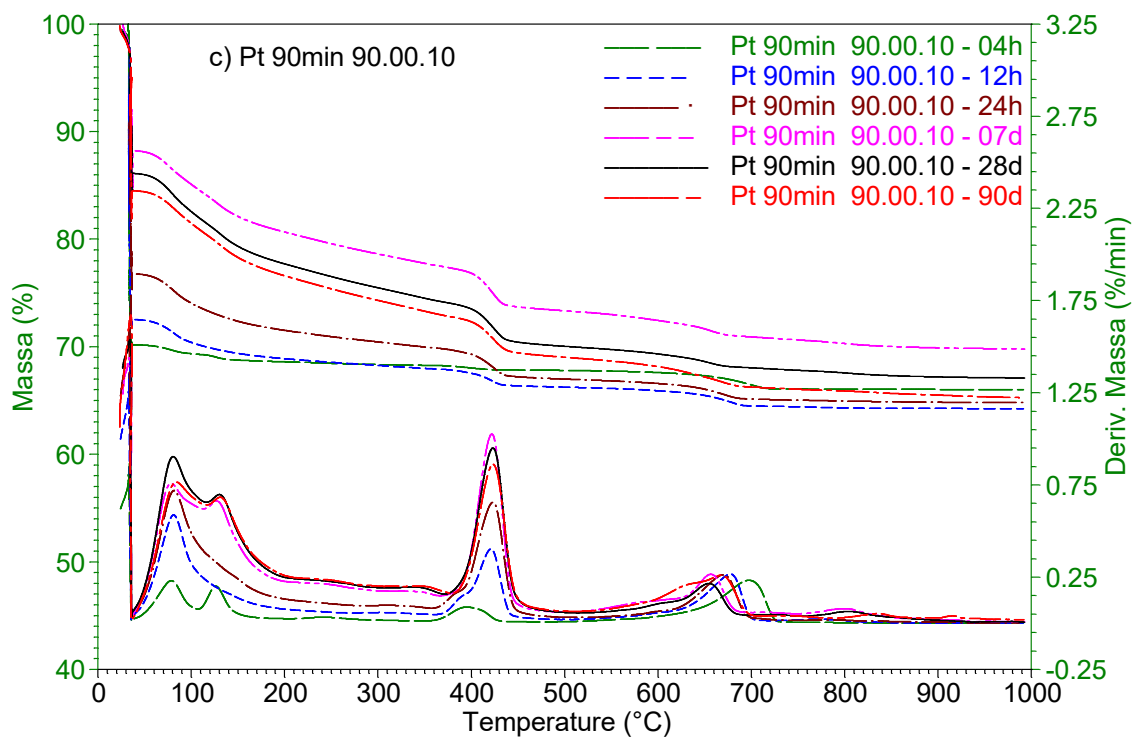
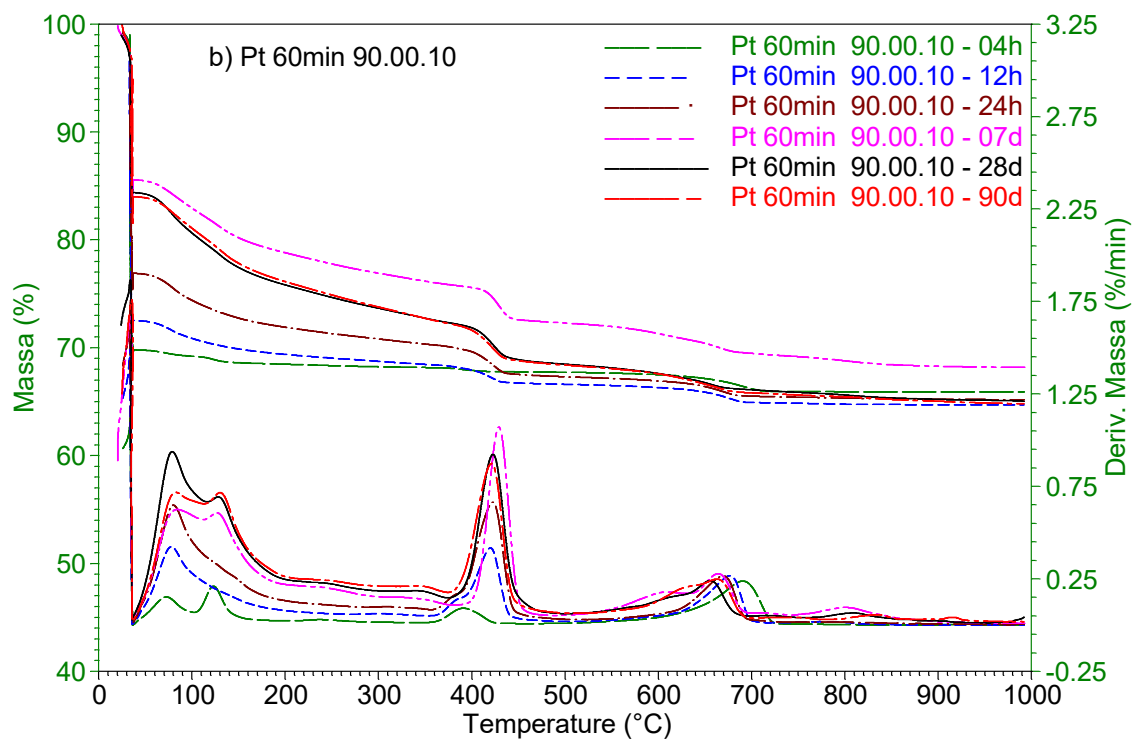


Figura 4.21 - Curva TG e DTG da pasta com 10% de cinza volante antes e após a moagem por 60 min e 90 min, nas idades de hidratação de 4h, 12h, 24h, 01d, 28d e 90 dias.

Como se observa, as perdas de massa, em todos os casos, continuam segmentadas em faixas de temperatura associadas à decomposição térmica dos respectivos hidratos, à

desidratação do hidróxido de cálcio e à volatilização do CO₂ resultante da decomposição do carbonato de cálcio presente em cada pasta.

Podemos verificar que com adição da blenda de lama de cal e de cinza volante ao sistema a cinética das reações de hidratação das fases do cimento também foi alterada.

Durante a utilização simultânea dos dois rejeitos no processo de hidratação, foi verificado um efeito sinérgico, o que também favoreceu o processo de hidratação do cimento.

Para possibilitar uma correta comparação de mesmos tipos de perda de massa, todas as curvas TG e DTG mostradas foram convertidas em base à massa inicial de cimento na respectiva amostra (DWECK *et al* 2009; 2013).

A metodologia adotada no cálculo de conversão dos resultados em base a massa inicial de cimento, veio da conversão inicial, baseada na massa inicial da amostra, obtida já como padrão diretamente dos equipamentos de análise térmica, possibilitando comparar os resultados direta e corretamente ao estabelecer para as curvas obtidas, uma base de comparação de mesma composição, além de possibilitar melhor entender as transformações que ocorrem com a massa de cimento presente em cada amostra (Neves, Jr, 2014).

Em uma análise térmica de pastas obtidas apenas com cimento e água, o resíduo final corresponde aos óxidos presentes no cimento (DWECK *et al*, 2008; 2016b). Quando realizadas análises termogravimétricas em pastas (cimento + água), a composição dos óxidos após calcinação é a mesma. A água combinada é eliminada com a temperatura; daí os óxidos obtidos por desidratação dos compostos hidratados na pasta tem a mesma composição que os óxidos encontrados no cimento calcinado em mesmas condições. Já nas pastas com substituição parcial do cimento pelos resíduos, deve-se verificar qual a massa de óxidos de cimento existentes na massa de óxidos obtidos por calcinação dessas pastas. A seguir para se ter uma base de mesma composição os resultados devem ser comparados em base a massa inicial do cimento usada para preparação de uma dada pasta.

A Figura 4.22 mostra a superposição e a evolução da hidratação nas pastas com blenda em diferentes idades, quando substituídas 20% de cimento em massa por 10% de lama de cal e 10% de cinza volante.

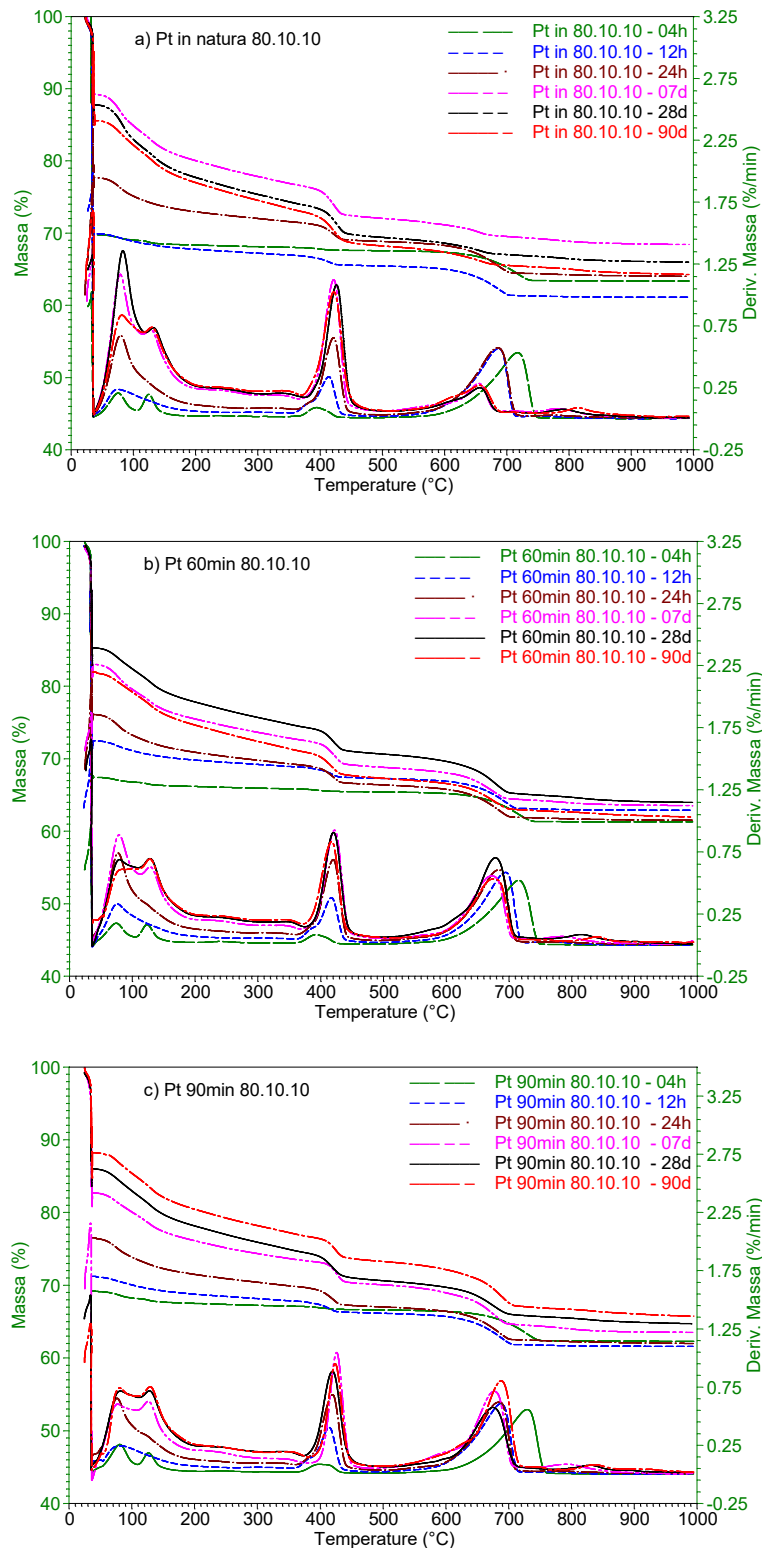


Figura 4.22 – Curva TG e DTG da pasta com 10% de lama de cal e 10% de cinza volante antes e após a moagem por 60 min e 90 min, nas idades de hidratação de 4h, 12h, 24h, 01d, 28d e 90

No processo de mudança de base, já que as curvas termogravimétricas (TG) originais são obtidas em relação às suas massas iniciais, temos que primeiro dividir todos os pontos da curva pelas suas respectivas massas residuais, deste modo, as curvas ficam relacionadas

às suas bases calcinadas, para que a partir deste momento seja calculada a porcentagem de óxidos de cimento puro desses pontos. A seguir como se tem pela análise do cimento não hidratado, a relação mássica entre os óxidos de cimento e a massa inicial de cimento os dados são convertidos para essa base.

A seguir, para melhor avaliação das reações de hidratação ocorridas em cada caso, foram retirados dados das curvas de análise térmica (TG/DTG) das pastas com idades de hidratação diferentes; com variação do teor de substituição de cimento *in natura* ou após cuminação. São mostrados, portanto, gráficos comparativos dos parâmetros abaixo discriminados, após terem sido convertidas em base à massa inicial de cimento.

- a) Percentual de água combinada liberada das fases hidratadas da pasta, excluída a liberada pelo hidróxido de cálcio;
- b) Percentual de hidróxido de cálcio da pasta, calculado estequiometricamente pelo percentual de água combinada liberada na desidroxilação do hidróxido durante análise;
- c) Percentual de carbonato de cálcio, calculado estequiometricamente pelo percentual de CO₂ liberado na descarbonatação do carbonato durante análise.

A Figura 4.23 mostra a variação da quantidade de água quimicamente combinada liberada nas primeiras idades (4h, 12h e 24h) das fases hidratadas das pastas de referência e com substituição por resíduos antes e após moagem por 60 min e 90 min.

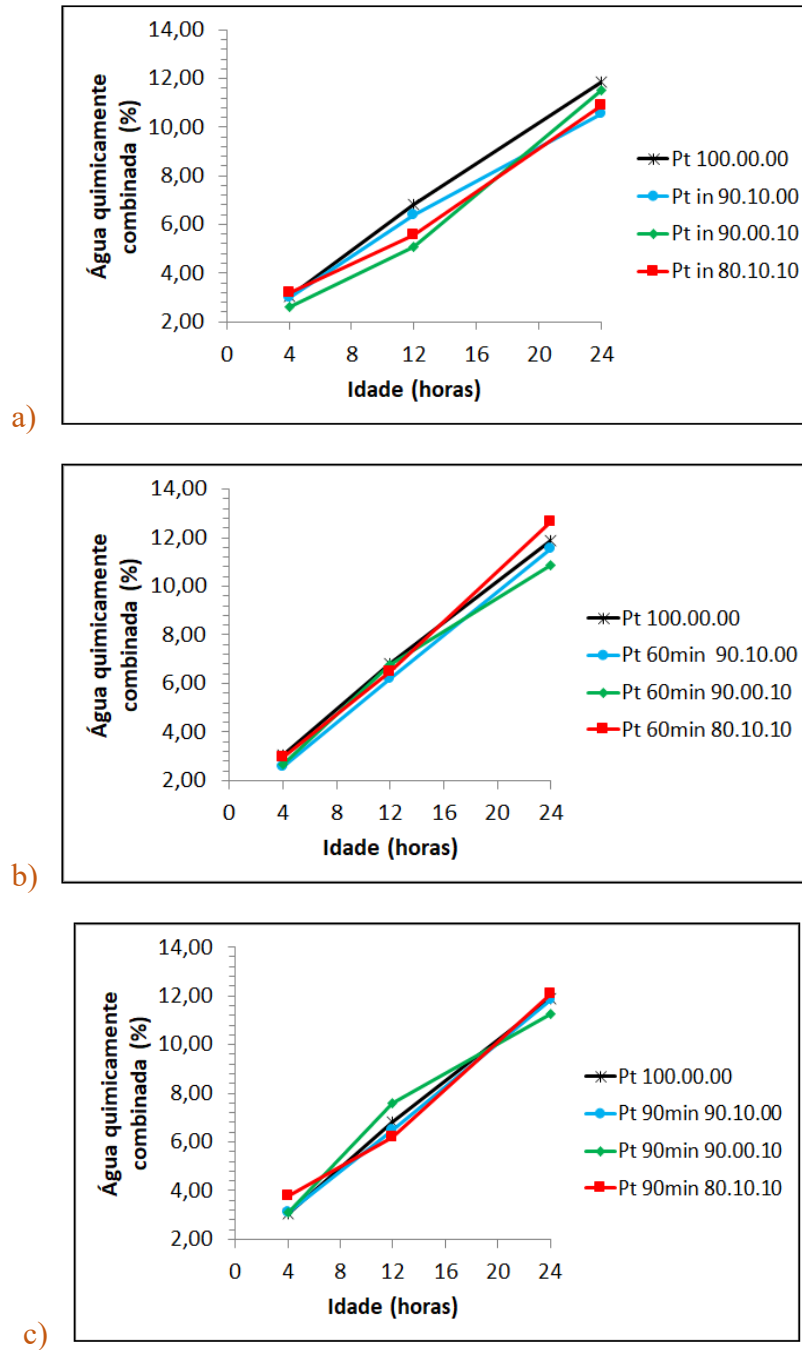


Figura 4.23 – Água quimicamente combinada nas primeiras (4h, 12h e 24h) das pastas variando a granulometria dos resíduos, antes e após a moagem.

A quantidade de água quimicamente combinada liberada nas idades de 7 a 90 dias das fases hidratadas das pastas de referência e com substituição por resíduos antes e após moagem por 60 min e 90 min estão na Figura 4.24.

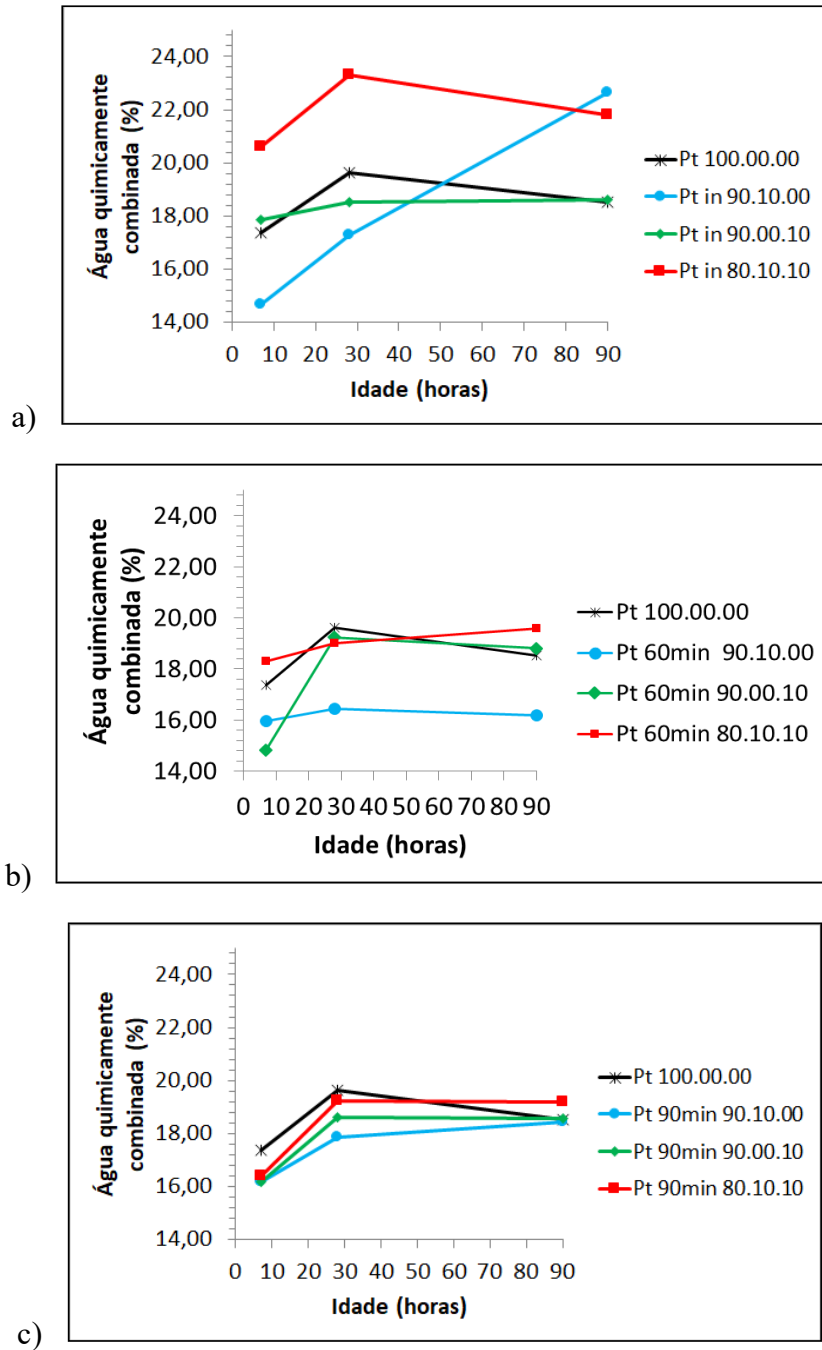


Figura 4.24 - Água quimicamente combinada aos 7, 28 e 90 dias das pastas variando a granulometria dos resíduos, antes e após a moagem.

Conforme Figura 4.23 o conteúdo do teor de água liberada dos hidratos nas primeiras idades, excluindo a do hidróxido de cálcio, mostra que de modo geral houve aumento do teor de água combinada, de forma linear, nesse período que compreendeu o de aceleração e o de desaceleração até 24h, o que corrobora com a energia acumulada gerada medida por calorimetria, que também praticamente varia linearmente no mesmo período. Dos diversos casos, nesse período, a pasta com 10% de substituição de cimento por LC e também por CV moídos superou ligeiramente a quantidade de água combinada da pasta de referência.

Em todos os caso houve uma contribuição dos resíduos na formação de compostos hidratados, mais intenso no caso da blenda moída por 90 min, mostrando uma contribuição por efeito filer e de nucleação por parte do LC e por pozolanicidade da cinza volante.

Já pela Figura 4.24, referente aos teores de água combinada desde 7 até 90 dias observa-se até 28 dias uma maior taxa de sua formação, e após essa idade a taxa de formação diminui sensivelmente.

A Figura 4.25 mostra a variação da quantidade de hidróxido de cálcio presente nas primeiras idades (4h, 12h e 24h) nas pastas de referência e com substituição por resíduos antes e após moagem por 60 min e 90 min.

Da evolução da hidratação expressa nas curvas do teor de portlandita nas primeiras idades, podemos verificar conforme Figura 4.25 uma variação de modo geral, progressiva, da concentração de hidróxido de cálcio nas primeiras horas, o aumento da moagem contribuindo pouco para aumento do teor presente a 24 horas do início das reação de hidratação, provavelmente pelo seu consumo pela CV.

Em idades mais avançadas, conforme mostrado na Figura 4.26 quando as pastas eram compostas somente pela substituição por lama de cal, verifica-se diminuição do teor de portlandita para resíduos moídos, pois antes da moagem, houve acréscimo no teor de hidróxido de cálcio. Muito provavelmente este fato decorre de reações secundárias que podem ocorrer, formando hidroxí-carbo-aluminatos de cálcio consumindo portlandita conforme verificados nos difratograma respectivos.

Para as pastas contendo substituição somente por cinza volante, verifica-se a diminuição da concentração de portlandita em todos os casos em relação a referência, comprovando a atuação das reações pozolânicas no consumo do hidróxido de cálcio.

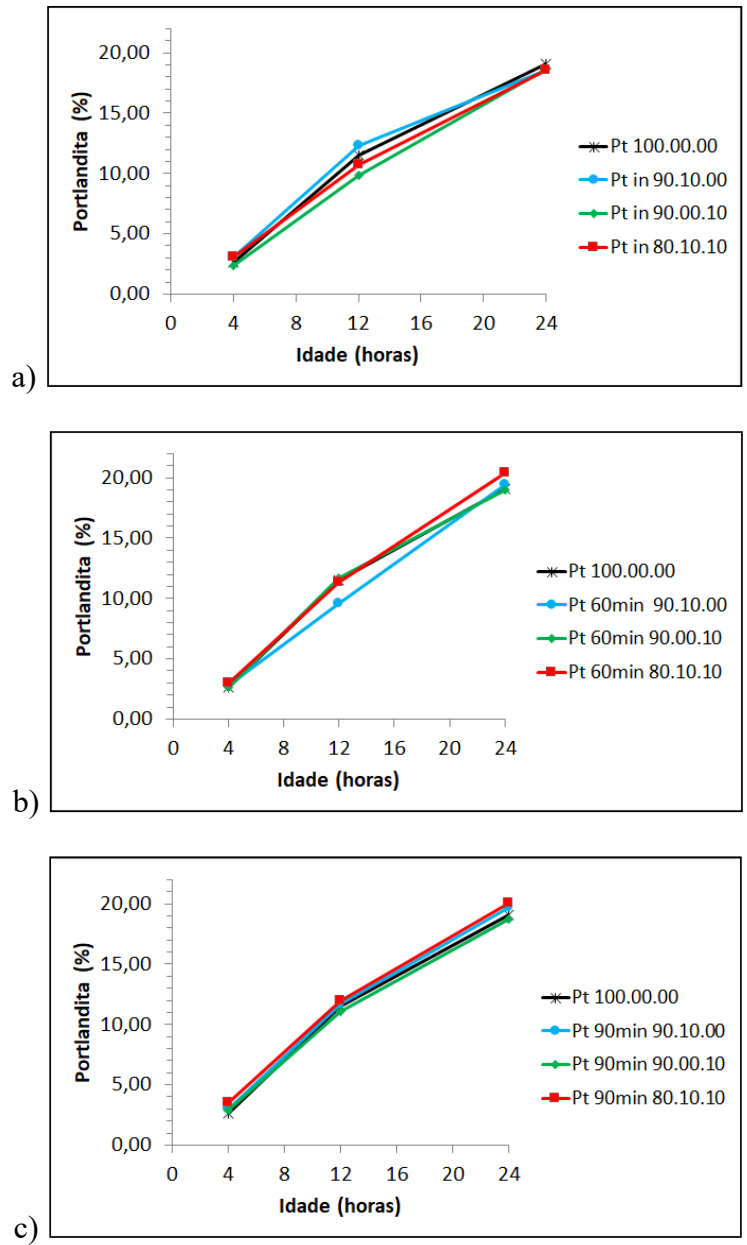


Figura 4.25 – Teores de hidróxido de cálcio nas primeiras idades (4h, 12h e 24h) das pastas variando a granulometria dos resíduos, antes e após a moagem.

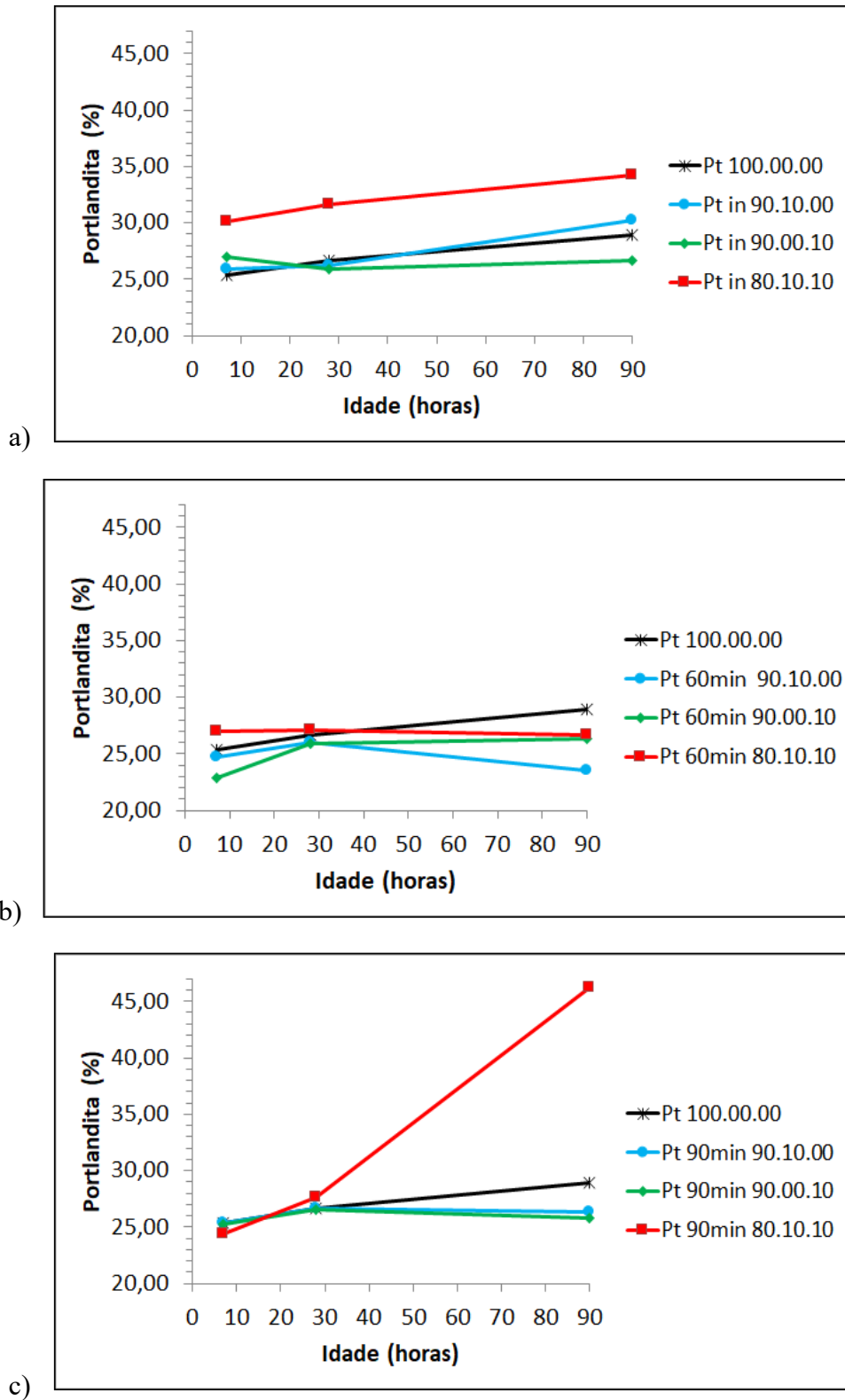


Figura 4.26 – Teores de hidróxido de cálcio nas pastas, em idades mais avançadas (7d, 28d e 90 dias) variando a granulometria dos resíduos, antes e após a moagem.

Na Figura 4.27 podemos verificar a variação do teor de carbonato de cálcio nas primeiras idades (4h, 12h e 24h) da pasta de referência e com substituição por resíduos antes e após moagem por 60 e 90 min.

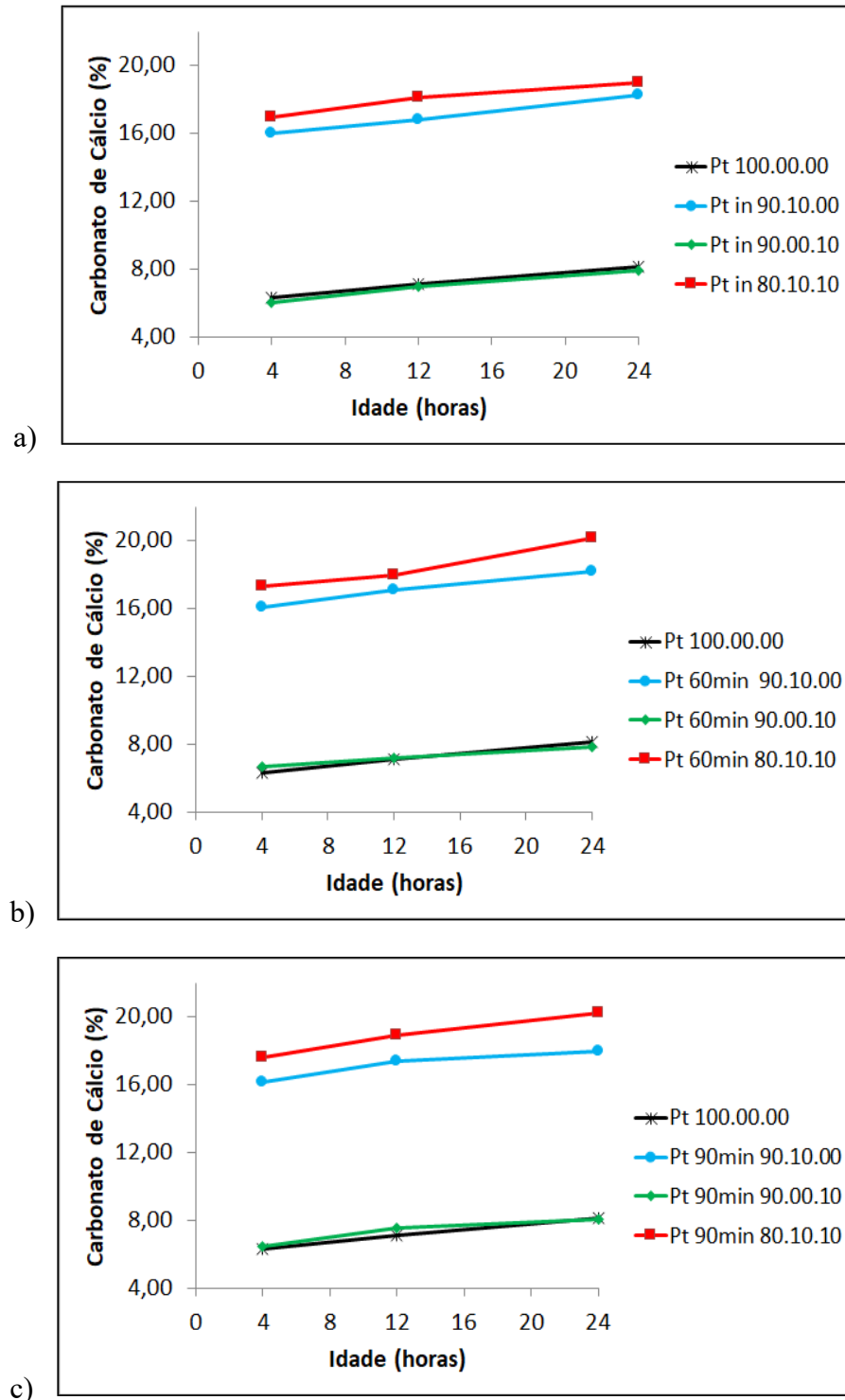


Figura 4.27 – Teor de carbonato de cálcio nas primeiras idades (4h, 12h e 24h) das pastas variando a granulometria dos resíduos, antes e após a moagem.

Na Figura 4.28 podemos verificar a variação do teor de carbonato de cálcio nas idades de 7, 28 e 90 dias da pasta de referência e com substituição por resíduos antes e após moagem por 60 e 90 min.

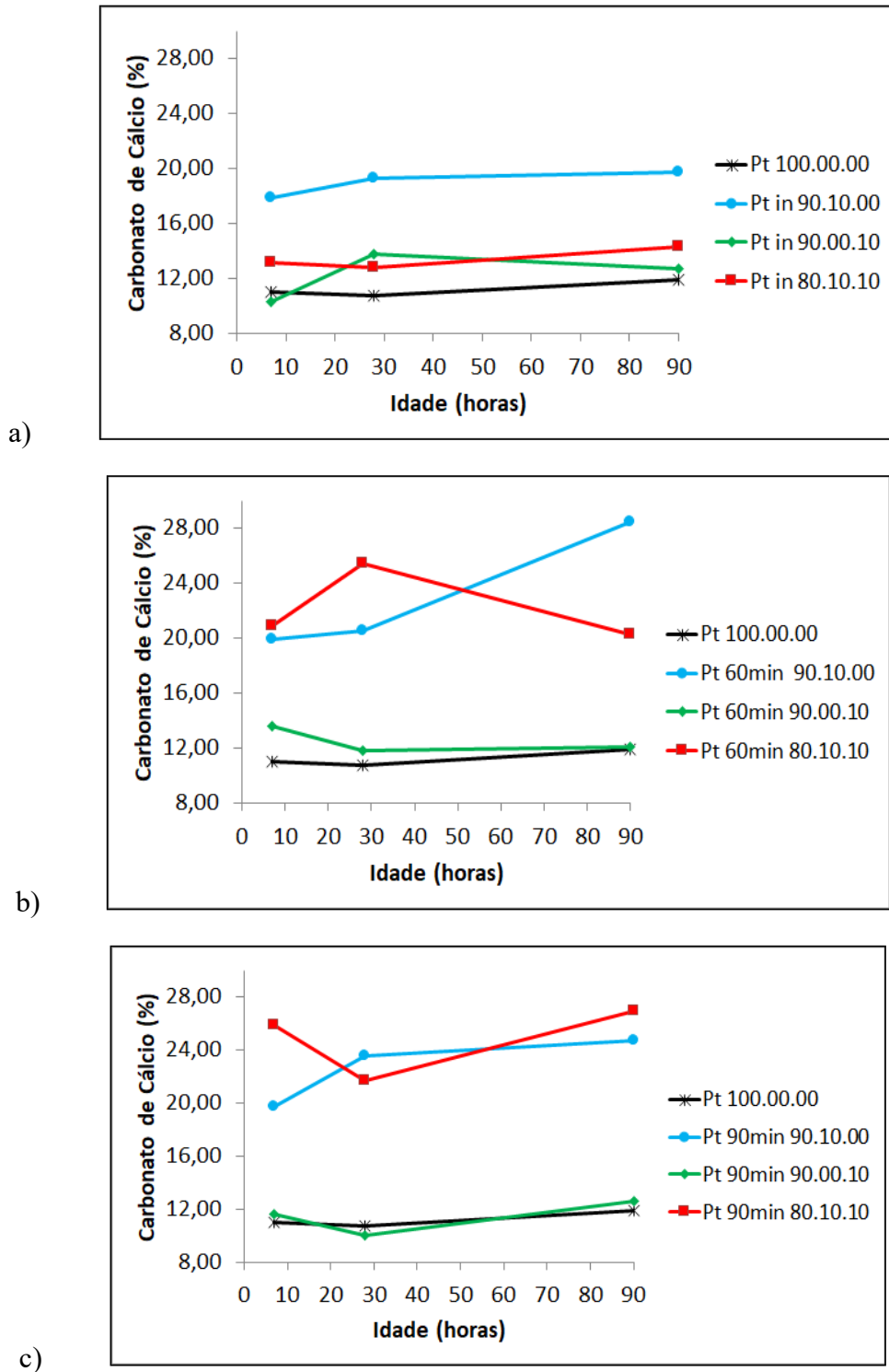


Figura 4.28 – Teor de carbonato de cálcio em idades mais avançadas (7d, 28d e 90 dias) das pastas variando a granulometria dos resíduos, antes e após a moagem.

Para as idades mais avançadas de 7, 28 e 90 dias vemos na Figura 4.27 o teor de portlandita presente nas pastas de referência e com substituição por resíduos antes e após moagem por 60 min e 90 min, onde aparentemente a presença concomitante dos dois resíduos in natura de certa forma promove maior formação de hidróxido de cálcio nas primeiras 24 horas.

Podemos observar que a lama de cal contribuiu e muito com o teor de carbonato de cálcio, isso sendo observado para pastas somente com lama de cal e com blendas. Para pasta somente com cinza volante esse teor diminuiu em todos os casos, de certa forma, parece que a porosidade destas incentiva maior carbonatação com o tempo de hidratação, assim como, no caso da pasta com lama de cal não moída, houve maior carbonatação durante o manuseio, provavelmente pelo mesmo motivo.

Pode ter havido também maior carbonatação da portlandita e reações do carbonato de cálcio com as fases aluminatos, formando algum carboaluminato. Esses resultados serão melhor avaliados em comparação com os resultados de DRX. Apenas no caso de substituição conjunta com 60min de moagem é que houve menor teor de carbonato de cálcio presente, mesmo aos 90 dias de hidratação.

Os resultados evidenciam uma ação sinérgica e de combinação entre os efeitos da hidratação do próprio cimento Portland, de uma ação pozolânica e de um efeito físico (fíler) dos resíduos utilizados quando comparados à referência, sendo que pelo visto o efeito de nucleação da lama de cal aumentando a produção de hidróxido de cálcio pode ter sido a causa da maior carbonatação pela porosidade maior conferida às pastas quando estava presente a lama de cal.

Os resultados mostram ainda, que ambos os agregados favoreceram a hidratação do cimento de tipo V durante o período de análise. Durante a utilização simultânea dos dois rejeitos no processo de hidratação, foi verificado um efeito sinérgico, o que também favoreceu o processo de hidratação do cimento.

4.10 ANÁLISE DOS RESULTADOS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Por meio de análises por difração de raios x (DRX) foram identificadas as fases cristalinas presentes nas pastas de referência e nas das blendas em diversas idades, 1, 7, 28 e 90 dias, tendo como objetivo a identificação dos compostos resultantes da hidratação em cada caso. Com isso foi acompanhada a evolução da hidratação do cimento e a influência da granulometria e dos resíduos em diferentes idades.

Visto a grande quantidade de difratogramas, são apresentados no texto detalhadamente com identificação das fases, apenas os difratogramas de 28 dias. As fases identificadas para cada caso em idades diferentes, estão comparadas a seguir em difratogramas em bloco e em tabelas que sintetizam todas as fases cristalinas identificadas, com respectiva discussão de resultados, para facilitar a visualização mais rápida das modificações cristalinas verificadas.

As tabelas mostradas contém a nomenclatura dos produtos cristalinos identificados, conforme intitulados pelo *software* utilizado, e difratogramas gerados pelo mesmo, com as respectivas fórmulas químicas, podendo observar que para um mesmo composto químico, quando foi o caso, ocorreram identificações por fichas cristalográficas diferentes. Os dados foram obtidos por comparação com o banco de dados do ICDD – International Centre for Diffraction Data, com suas respectivas fichas de referência, que estão no banco de dados do software. No ANEXO II estão todos os difratogramas originais de onde foram tirados os dados para as tabelas.

Procurou-se verificar quais as fases mais importantes presentes em função da idade assim como destacar fases específicas a cada caso quando ocorreram, como por exemplo a formação de carbo-aluminatos de cálcio em pastas contendo LC e cimento.

O estudo da hidratação do cimento Portland serviu para acompanhar as reações de hidratação, monitorando a presença, consumo e formação de fases hidratadas do cimento. Nos ensaios utilizando a difratometria de raios-X para acompanhamento da hidratação, a pesquisa visou análise qualitativa dos compostos cristalinos presentes, visto que na parte de análise térmicas, a quantificação das fases principais foi feita.

O estudo visou buscar nas amostras, compostos hidratados formados nessas idades específicas, para observar a influência dos resíduos na evolução do processo de hidratação

do cimento, a exemplo da formação de compostos hidratados (Portlandita, Etringita – fase AF_t e AF_m; C-S-H; mono e hemicarbonatos), além do consumo dos compostos originais (Alita, Belita, Celita, Ferrita e Gipsita).

A utilização das análises por difração de raios-X foi feita em 4 etapas, assim apresentadas: pastas referência - pastas somente com água e cimento; pasta com 10% de substituição do cimento por lama de Cal; pasta com 10% de substituição do cimento por cinza volante, e pasta com 20% de substituição do cimento, sendo 10% de lama de cal e 10% de cinza volante. Para cada tipo de substituição no caso da lama de cal e da cinza volante, primeiro foram analisadas pastas com LC e CV na forma *in natura*, e depois, pastas com LC e CV moídas por 60 min e por 90 min.

Buscou-se fazer os ensaios rigorosamente conforme um cronograma, evitando assim, interromper as reações de hidratação. Prepararam-se portanto corpos-de-prova para cada tipo de pasta e idade.

DRX das pastas de referência e pastas com LC e CV “in natura”

Pastas de referência - 100% de cimento Portland Tipo V

O difratograma da pasta de referência com cimento Portland Tipo V aos 28 dias de hidratação, é mostrado na Figura 4.29, com os picos dos quais foram identificados seus compostos cristalinos.

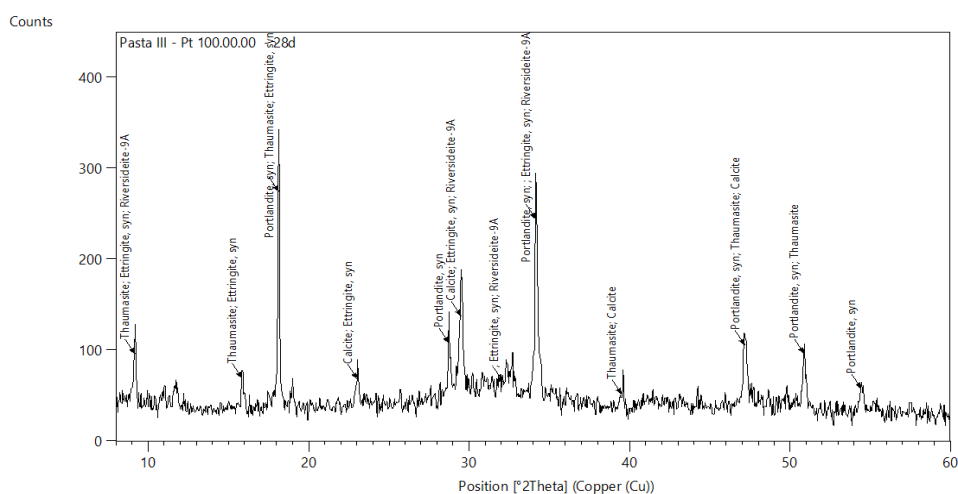


Figura 4.29 – Caracterização mineralógica da amostra, apresentando os principais compostos identificados na caracterização da pasta referência com cimento Portland Tipo V aos 28 dias de idade.

Segue abaixo Tabela 4.7 com os compostos identificados nas pastas de referência nas diferentes idades.

Tabela 4.7 - Compostos cristalinos presentes nas pastas de referência (Pt 100.00.00) nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias.

| Codigo ICCD | Identificação pelo Software | Mineral | Formula Química | 1 dia | 7 dias | 28 dias | 90 dias |
|-------------|--|----------------------------|--------------------------------------|-------|--------|---------|---------|
| 00-013-0342 | Calcium Iron Oxide | nd | Ca4 Fe14 O25 | | X | X | |
| 00-042-1469 | Calcium Aluminum Iron Oxide | nd | Ca2 Al1.38 Fe0.62 O5 | X | | | |
| 00-042-0551 | Calcium Silicate | Alita | Ca3 Si O5 | X | | | |
| 00-049-0442 | Calcium Silicate | Alita | Ca3 Si O5 | X | | | |
| 00-024-0034 | Calcium Silicate | Belita | Ca2 Si O4 | X | | | |
| 00-036-0642 | Calcium Silicate | Belita | Ca2 Si O4 | | | | |
| 00-049-1673 | Calcium Silicate | Belita | Ca2 Si O4 | X | | | |
| 00-030-0226 | Calcium Aluminum Iron Oxide | Brownmillerite (C4AF) | Ca2 (Al , Fe +3)2 O5 | X | X | | |
| 00-024-0027 | Calcium Carbonate | Calcite | Ca C O3 | X | X | X | X |
| 00-038-1429 | Calcium Aluminum Oxide | Celita | Ca3 Al2 O6 | X | | | |
| 00-012-0199 | Calcium Silicate Hydrate | CSH | Ca2 Si O4 10.50 H2 O | | | X | |
| 00-033-0306 | Calcium Silicate Hydrate | CSH | Ca1.5 Si O3.5 !x H2 O | X | | | |
| 00-046-1405 | Calcium Aluminum Silicate Hydrate | CSHA | Ca Al2 Si3 O10 !6 H2 O | | | | X |
| 00-009-0414 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Ettringite | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 !25 H2 O | | | X | |
| 00-041-1451 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Ettringite | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 !26 H2 O | X | | | X |
| 00-046-1475 | Calcium Aluminum Oxide | Grossite | Ca Al4 O7 | | X | | |
| 00-004-0733 | Calcium Hydroxide | Portlandite | Ca (O H)2 | | X | X | |
| 00-044-1481 | Calcium Hydroxide | Portlandite | Ca (O H)2 | X | | | X |
| 00-046-1360 | Calcium Carbonate Silicate Sulfate Hydroxide Hydrate | Thaumasite | Ca3 Si (O H)6 [C O3] !12 H2 O | | | X | X |
| 00-029-0331 | Calcium Hydroxide Silicate Hydrate | Tobermorite = Plombierite | Ca5 Si6 O16 (O H)2 -8 H2 O | | X | | |
| 00-029-0329 | Calcium Silicate Hydroxide | Tobermorite = Riversideite | Ca5 Si6 O16 (O H)2 | X | X | X | |

nd = não discriminado pelo software

A evolução das reações das pastas de referência ao longo de 90 dias é mostrada na Figura 4.30.

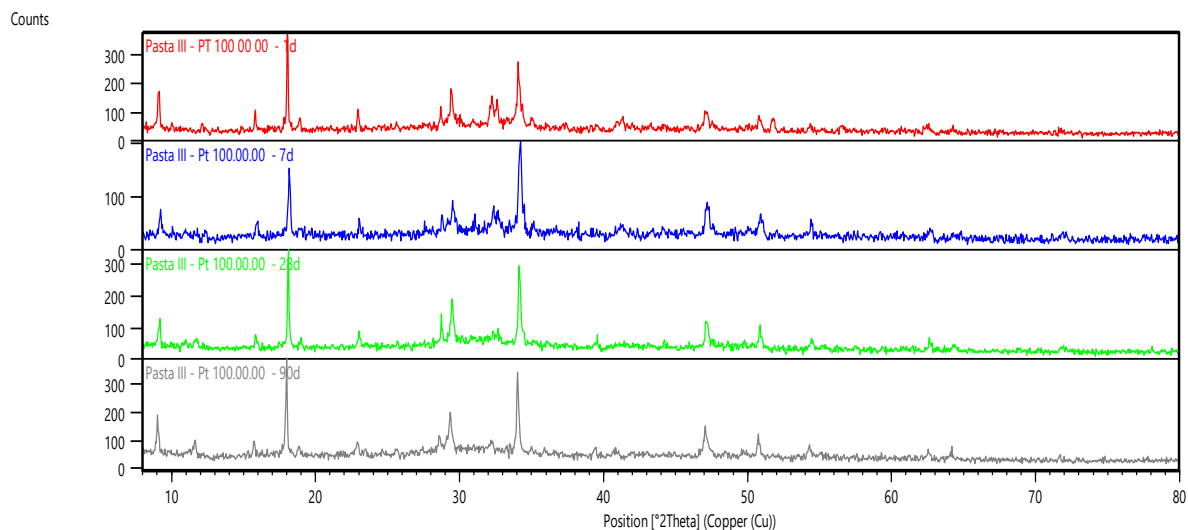


Figura 4.30 - Observa-se o difratograma das pastas com cimento Portland CP V – ARI em idades diferentes (1d, 7d, 28d e 90d).

Conforme Figura 4.30, a diferença na intensidade relativa dos picos de difração encontrados para as diversas amostras indica diferentes proporções das fases encontradas. Essas diferenças entre quantidades dos compostos encontrados podem ser atribuídas aos diferentes compostos consumidos e/ou produzidos ao longo do processo de hidratação do cimento.

Nota-se que não mais foram encontrados compostos anidros do cimento ao longo do tempo, e se sim em pequenas quantidades, com a continuidade das reações de hidratação do cimento. Observa-se a frequência dos principais picos da portlandita e etringita que se mantiveram presentes em todas as idades, havendo porém, variação na sua contagem ao longo do tempo.

Nota-se ainda que foram encontrados compostos originais do cimento após 7 dias em pequenas quantidades, com a hidratação do cimento.

Pelos picos formados podemos observar que com o aumento da idade eles passaram apenas a diferenciar nas suas intensidades, praticamente sendo comum a todos, os compostos presentes.

Conforme as principais reações de hidratação dos componentes do cimento já discutidas no item 2.2, e conforme mostrado na Tabela 4.9 pode-se observar no fim do primeiro dia a existência de compostos ainda não hidratados, tais como alita e belita, celita e brownmillerita, que já não estão mais presentes a partir dos 7 dias. Já a portlandita etringita e calcita estão presentes em todas as idades analisadas. Observa-se desde o primeiro dia formação de fases CSH que com o tempo apresentam-se em diversas formas cristalinas, inclusive aos 90 dias formando fases tipo CSHA.

Pastas de cimento com 10% de Lama de Cal “in natura”

Na Figura 4.31 é apresentada o difratograma da pasta de cimento com substituição de 10% de lama de cal *in natura* aos 28 dias de idade. Podemos observar a presença dos compostos identificados.

A Figura 4.32 mostra difratogramas comparativos das pastas com substituição do cimento por 10% de lama de cal nas idades de 1d, 7d, 28d e 90 dias. Tendo sido identificados Portlandita, Etringita – fase AF_t e AF_m ; C-S-H; mono e hemicarbonatos; além do consumo de Alita e Gipsita.

Tabela 4.8 - Compostos cristalinos presentes nas pastas Pt 90.10.00, antes da moagem nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias.

| Código ICCD | Identificação pelo Software | Mineral | Fórmula Química | 1 dia | 7 dias | 28 dias | 90 dias |
|-------------|--|-------------|--------------------------------------|-------|--------|---------|---------|
| 00-005-0586 | Calcium Carbonate | Calcita | Ca C O3 | | X | X | |
| 00-024-0027 | Calcium Carbonate | Calcita | Ca C O3 | X | X | X | X |
| 00-006-0495 | Aluminum Calcium Oxide | Celita | Ca3 Al2 O6 | X | X | | X |
| 00-003-0594 | Calcium Silicate Hydrate | CSH | Ca2 Si O4 ! H2 O | | | X | X |
| 00-012-0739 | Calcium Hydrogen Silicate | CSH | Ca H4 Si2 O7 | | X | | |
| 00-029-0329 | Calcium Silicate Hydroxide | CSH | Ca5 Si6 O16 (O H)2 | X | X | X | |
| 00-009-0414 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Etringita | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 !25 H2 O | X | X | X | |
| 00-041-1451 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Etringuita | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 !26 H2 O | X | X | X | X |
| 00-014-0083 | Calcium Aluminum Oxide Carbonate Hydrate | nd | Ca4 Al2 C O9 !11 H2 O | | | X | X |
| 00-034-0558 | Calcium Silicate | nd | Ca Si O3 | X | X | | |
| 00-004-0733 | Calcium Hydroxide | Portlandita | Ca (O H)2 | X | X | | |
| 00-044-1481 | Calcium Hydroxide | Portandita | Ca (O H)2 | | X | X | X |

nd = não discriminado pelo software

Pastas de cimento com 10% de Cinza Volante “in natura”

Na Figura 4.33 é apresentada o difratograma da pasta de cimento com substituição de 10% de cinza volante *in natura* ao 28 dias de idade, com identificação dos compostos cristalinos presentes.

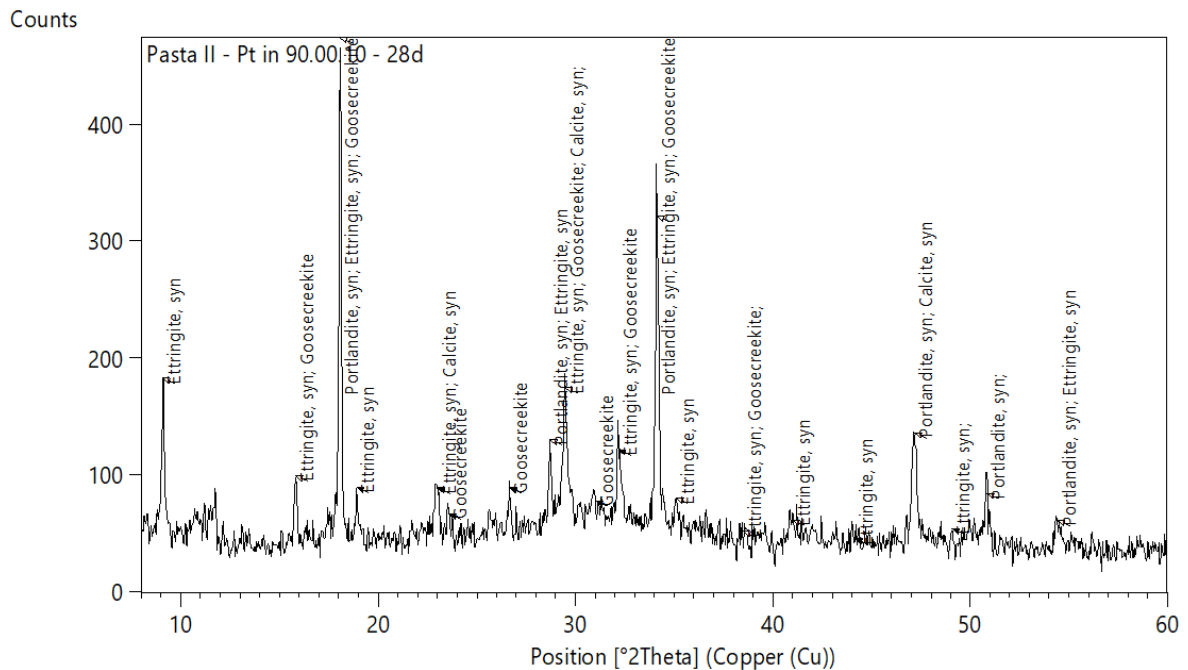


Figura 4.33 – DRX de pasta de cimento com cinza volante antes da moagem aos 28 dias de idade.

A Figura 4.34 mostra a comparação dos difratogramas das pastas com substituição do cimento por 10% de cinza volante nas idades de 1d, 7d, 28d e 90 dias. Tendo sido

identificados Portlandita, Etringita – fase AF_t e AF_m; C-S-H; mono e hemicarbonatos; além do consumo de Alita e Gipsita.

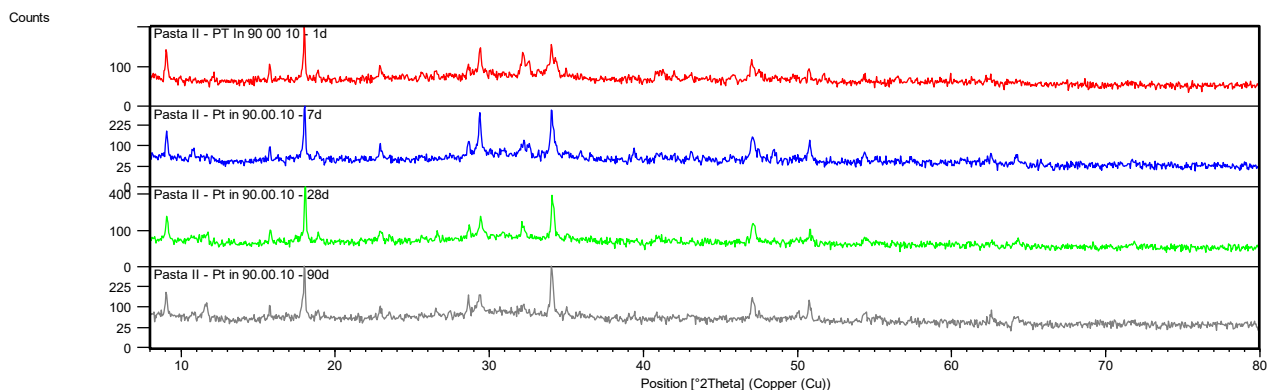


Figura 4.34 - DRX de pasta de cimento com cinza volante antes da moagem nas diferentes idades (1d, 7d, 28d, 90 dias) de idade.

Segue abaixo Tabela 4.9 com os compostos identificados nas pastas com 10% de cinza volante nas diferentes idades.

Tabela 4.9 - Compostos cristalinos presentes nas pastas Pt 90.00.10, antes da moagem nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias.

| Codigo | ICCD | Identificação pelo Software | Mineral | Fórmula Química | 1 dia | 7 dias | 28 dias | 90 dias |
|-------------|--|-----------------------------|--------------------------------------|-----------------|-------|--------|---------|---------|
| 00-014-0693 | Calcium Silicate | Alita | Ca3 Si O5 | | X | | | |
| 01-070-1846 | Calcium Silicate Oxide | Alita | Ca3 (Si O4) O | | X | | | |
| 00-033-0303 | Calcium Silicate | Belita | Ca2 Si O4 | | X | X | | |
| 00-005-0586 | Calcium Carbonate | Calcita | Ca C O3 | | | X | X | X |
| 00-003-0594 | Calcium Silicate Hydrate | CSH | Ca2 Si O4 1 H2 O | | X | X | | |
| 00-012-0739 | Calcium Hydrogen Silicate | CSH | Ca H4 Si2 O7 | | | X | X | |
| 00-042-0538 | Calcium Silicate Hydroxide | CSH | Ca2 (Si O3) (O H)2 | | | X | | |
| 00-035-0469 | Calcium Aluminum Silicate Hydrate | CSHA | Ca Al2 Si6 O16 15 H2 O | | | | X | X |
| 00-002-0059 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Etringuita | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 126 H2 O | | X | | | |
| 00-009-0414 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Etringuita | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 125 H2 O | | X | | | |
| 00-041-1451 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Etringuita | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 126 H2 O | | | X | X | X |
| 00-013-0272 | Calcium Magnesium Aluminum Oxide Silicate | nd | Ca54 Mg Al2 Si16 O90 | | X | | | |
| 00-030-0226 | Calcium Aluminum Iron Oxide | nd | Ca2 (Al , Fe +3)2 O5 | | | X | | |
| 00-044-1481 | Calcium Hydroxide | Portlandita | Ca (O H)2 | | X | X | X | X |
| 01-076-0571 | Calcium Hydroxide | Portlandita | Ca (O H)2 | | X | | | |

nd = não discriminado pelo software

Conforme Tabela 4.10, quanto aos componentes do clínquer alita e belita, celita e brownmillerita etão presentes ainda no primeiro dia, tendo sido identificada presença da belita também aos 7dias provavelmente pela maior ação pozolânica dos componentes da cinza volante. Como nos casos anteriores em todas as idades estão presentes CSH, Portlandita. Decorrente da ação da cinza leve verifica-se a presença de compostos de sua reação pozolânica com a portlandita, tais o silicato e aluminato de cálcio hidratado já aos 28 dias.

Pastas de cimento com 10% Lama de cal e 10% de Cinza Volante “in natura”

Na Figura 4.35 é apresentada o difratograma da pasta de cimento com substituição de 10 de cinza volante *in natura* ao 28 dias de idade. Podemos observar a presença dos compostos identificados.

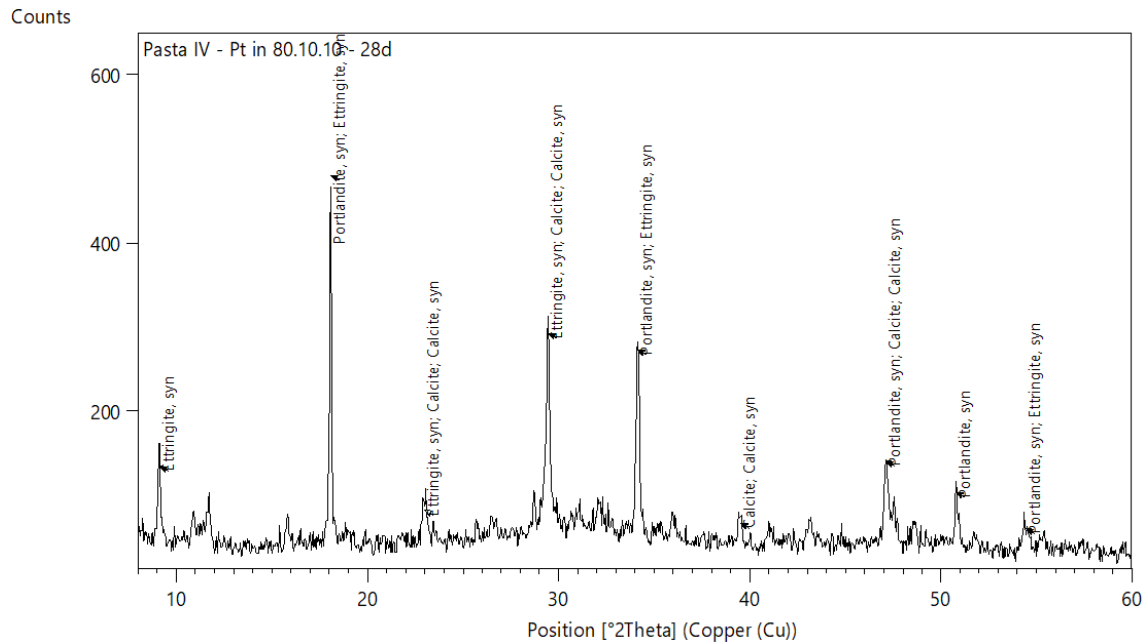


Figura 4.35 - DRX de pasta de cimento com blenda de lama de cal e cinza volante antes da moagem aos 28 dias de idade.

A evolução das reações de hidratação ao longo de 90 dias é mostrada na Figura 4.36.

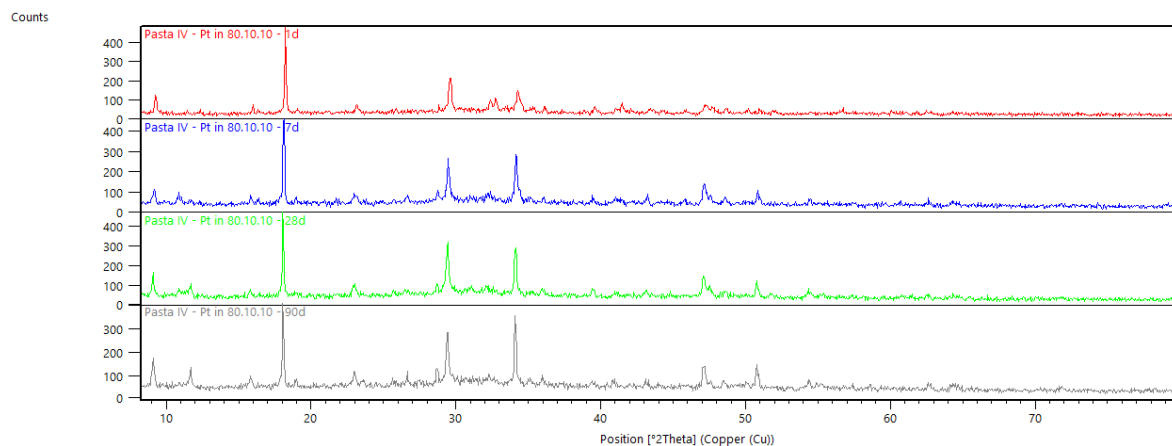


Figura 4.36 - DRX de pasta de cimento com blenda de lama de cal e cinza volante antes da moagem nas diferentes idades (1d, 7d, 28d, 90 dias) de idade.

Segue abaixo Tabela 4.10 com os compostos identificados nas pastas com blenda de lama de cal e de cinza volante nas diferentes idades.

Tabela 4.10 - Compostos cristalinos presentes nas pastas Pt 80.10.10, antes da moagem nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias.

| Código ICCD | Identificação pelo Software | Mineral | Fórmula Química | 1 dia | 7 dias | 28 dias | 90 dias |
|-------------|--|----------------------------|--|-------|--------|---------|---------|
| 00-049-0442 | Calcium Silicate | Alita | Ca ₃ Si O ₅ | | X | | |
| 00-024-0034 | Calcium Silicate | Belita | Ca ₂ Si O ₄ | X | X | | |
| 00-030-0226 | Calcium Aluminum Iron Oxide | Brownmillerite | Ca ₂ (Al , Fe +3) ₂ O ₅ | | X | | |
| 00-024-0027 | Calcium Carbonate | Calcita | Ca C O ₃ | X | X | X | X |
| 00-005-0586 | Calcium Carbonate | Calcite | Ca C O ₃ | | | X | |
| 00-042-0538 | Calcium Silicate Hydroxide | CSH - Hillebrandite | Ca ₂ (Si O ₃) (O H) ₂ | | X | | |
| 00-041-1451 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Ettringite | Ca ₆ Al ₂ (S O ₄) ₃ (O H) ₁₂ ! ₂₆ H ₂ O | | X | X | X |
| 00-007-0324 | Aluminum Hydroxide | Gibbsite | Al (O H) ₃ | X | | | |
| 00-018-0997 | Potassium Calcium Sulfate Hydrate | Gorgeyite | K ₂ Ca ₅ (S O ₄) ₆ ! H ₂ O | | | | X |
| 00-046-1475 | Calcium Aluminum Oxide | Grossite | Ca Al ₄ O ₇ | X | | | |
| 00-013-0272 | Calcium Magnesium Aluminum Oxide Silicate | nd | Ca ₅₄ Mg Al ₂ Si ₁₆ O ₉₀ | | X | | |
| 00-026-0328 | Calcium Sulfate | nd | Ca S O ₄ | X | | | |
| 00-034-0558 | Calcium Silicate | nd | Ca Si O ₃ | | X | | |
| 00-041-0216 | Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate | nd | Ca ₆ Al ₂ O ₆ (O H) ₆ ! ₃₂ H ₂ O | X | | | |
| 00-042-1469 | Calcium Aluminum Iron Oxide | nd | Ca ₂ Al _{1.38} Fe _{0.62} O ₅ | X | X | | |
| 00-004-0733 | Calcium Hydroxide | Portlandite | Ca (O H) ₂ | | X | | X |
| 00-044-1481 | Calcium Hydroxide | Portlandite | Ca (O H) ₂ | X | | X | |
| 00-046-1360 | Calcium Carbo e Silic Sulf Hydrox Hydrate | Thaumasite | Ca ₃ Si (O H) ₆ [C O ₃] [S O ₄] ! ₁₂ H ₂ O | X | | | |
| 00-029-0331 | Calcium Silicate Hydrate | Tobermorite = Plombierite | Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (O H) ₂ ! ₈ H ₂ O | X | X | | |
| 00-029-0329 | Calcium Silicate Hydroxide | Tobermorite = Riversideite | Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (O H) ₂ | X | X | | X |

Conforme Tabela 4.11, observa-se nas primeiras idades e até o sétimo dia a presença ainda de alita, belita. Como novas identificações ocorreram no 1º dia de hidratação a presença de hidróxido de alumínio (gibbsite), e de fases de aluminatos de cálcio , silicato carbonato sulfato de cálcio hidratados muito provavelmente pela presença dos dois resíduos. Em todas as idades foram identificados diversas fases CSH, etringuita portlandita e calcita.

DRX das pastas com 10% LC ou/e 10% CV moídas

A seguir, no item 4.4.2.1 são apresentados, a título de exemplo, os difratogramas de 28 dias de hidratação das pastas Pt 90.10.00, Pt 90.00.10, Pt 80.10.10, preparadas com LC e CV moídas por 60 e 90 minutos, nesta ordem, estando os difratogramas das outras idades mostrados no ANEXO II.

Seguem-se no item 4.4.2.2 tabelas para cada tipo de pasta, mostrando os produtos cristalinos identificados para as diversas idades e tempos de moagem, assim como os produtos identificados nas pastas contendo LC e CV *in natura*, tabelas essas que foram utilizadas para melhor comparação dos diversos casos estudados conforme discussão respectiva apresentada.

Difratogramas típicos de 28 dias de hidratação

Nas Figuras 4.37 a 4.42 são apresentados os difratogramas das pastas Pt 90.10.00, Pt 90.00.10, Pt 80.10.10, preparadas com LC e CV moídas por 60 e 90 minutos, de 28 dias de idade, nesta ordem com respectivos compostos cristalinos identificados.

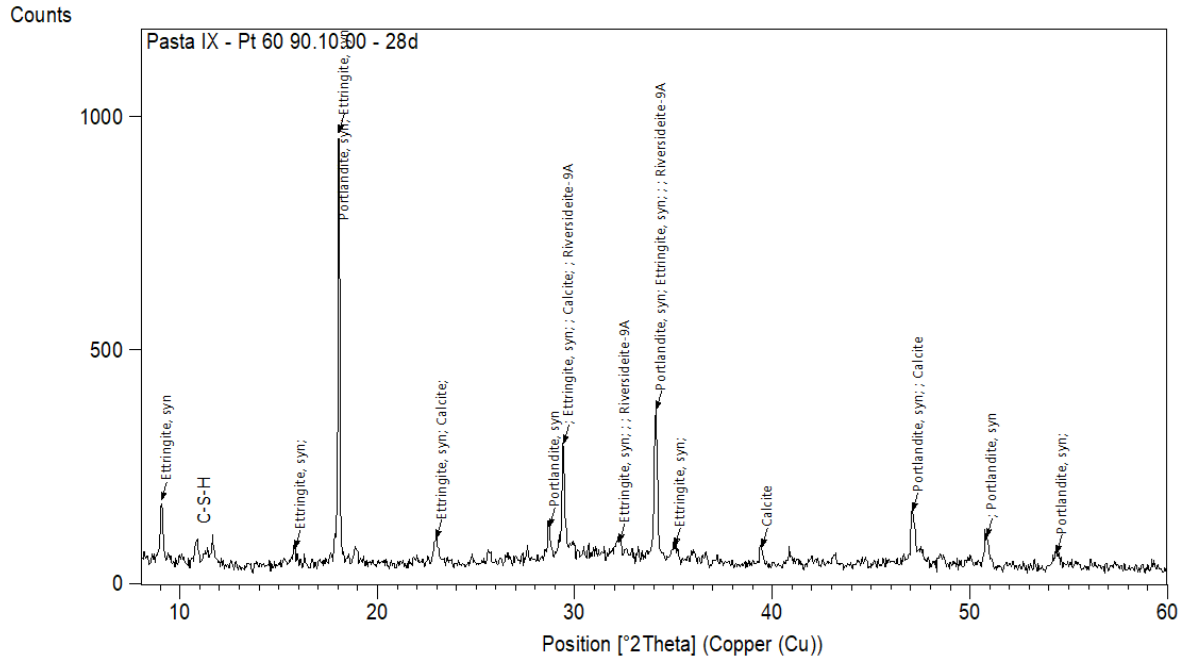


Figura 4.37 – DRX de pasta de cimento com lama de cal após moagem por 60 min aos 28 dias de idade.

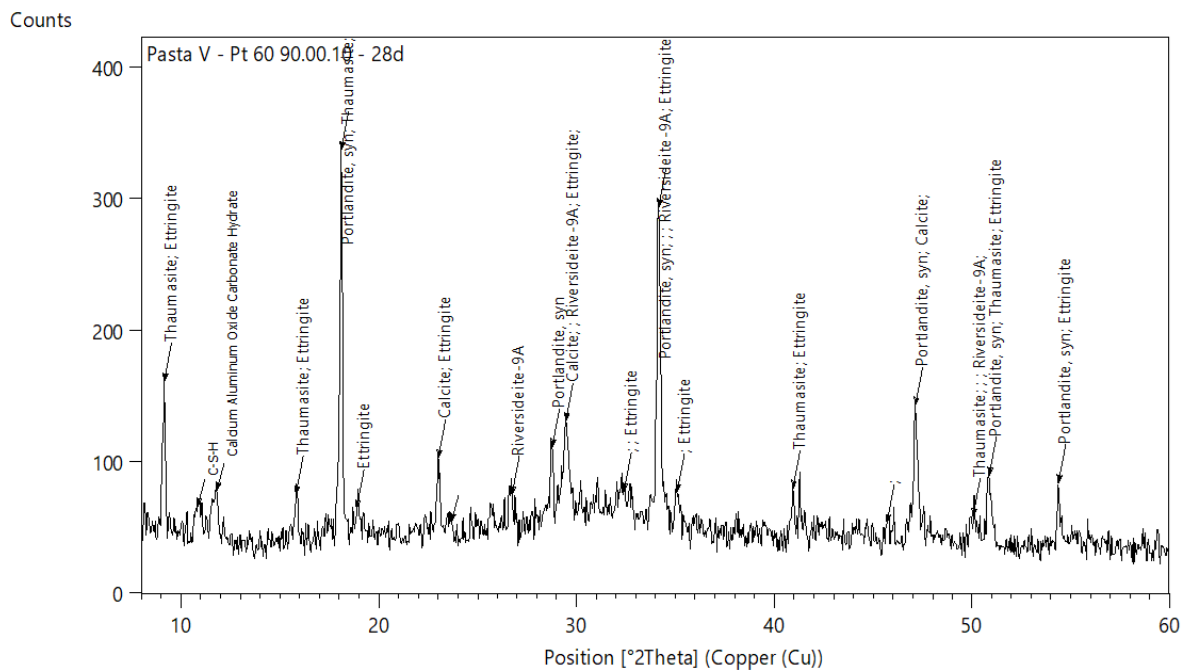


Figura 4.38 – DRX de pasta de cimento com cinza volante após moagem por 60 min aos 28 dias de idade.

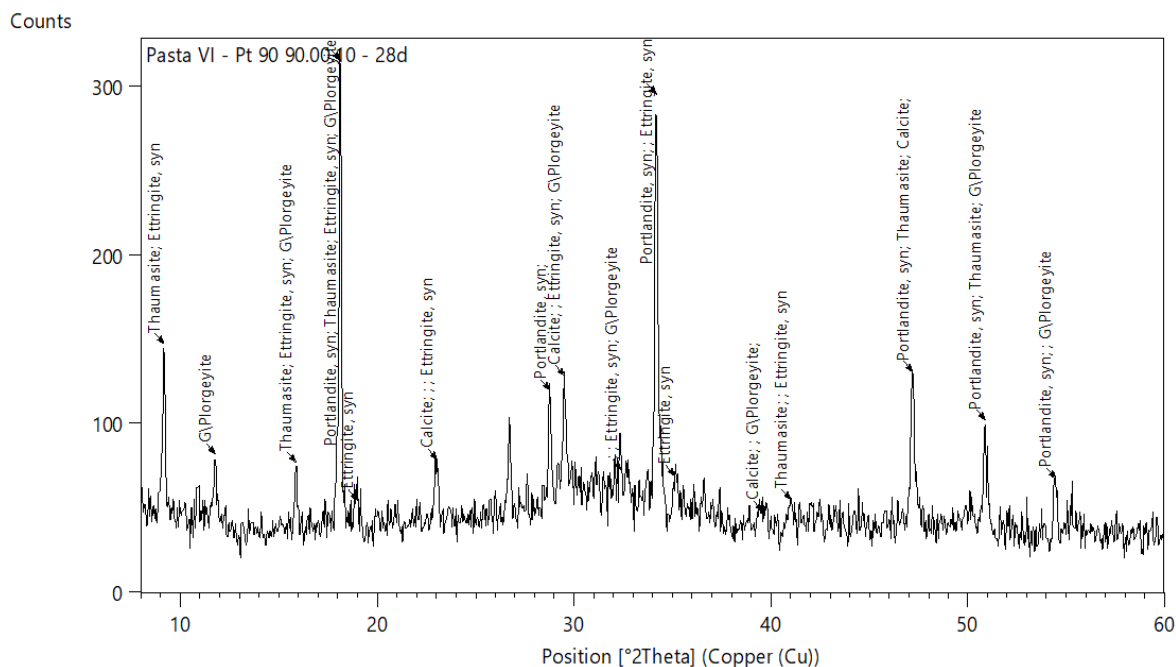


Figura 4.41 – DRX de pasta de cimento com cinza volante após moagem por 90 min aos 28 dias de idade.

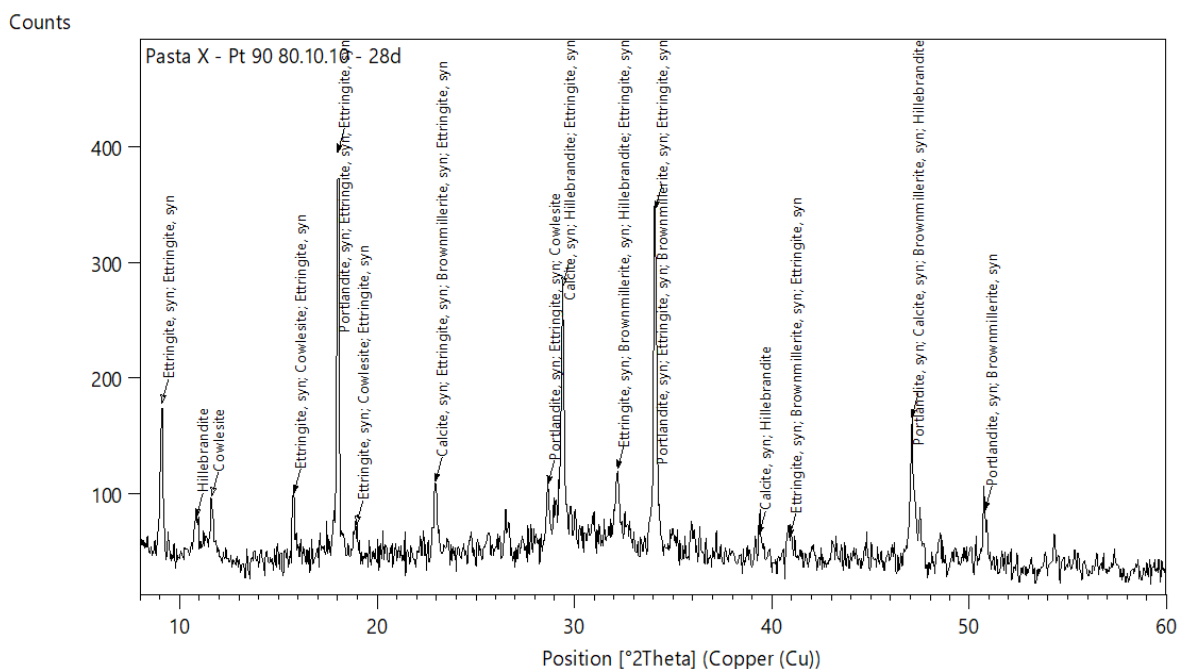


Figura 4.42 – DRX de pasta de cimento com lama de cal e cinza volante após moagem por 90 min aos 28 dias de idade.

Efeitos da moagem dos resíduos na hidratação das pastas.

Na Tabela 4.12 podemos observar os compostos cristalinos presentes nas pastas com substituição de 10% do cimento por lama de cal, nas diferentes idades (1, 7, 28 e 90 dias) após início das reações de hidratação, antes (in natura) e após a moagem por 60 min e 90 min.

Tabela 4.12 – Compostos cristalinos presentes nas pastas Pt 90.10.00, antes e após a moagem por 60 min e 90 min nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias

| Código ICCD | Identificação pelo Software | Mineral | Fórmula Química | 1 dia | 7 dias | 28 dias | 90 dias | Tempo de Moagem |
|-------------|--|------------------------|---|-------|--------|---------|---------|-----------------|
| 00-033-0302 | | | | X | | | | 60 |
| 00-024-0034 | Calcium Silicate | Belita | Ca ₂ Si O ₄ | X | | | | 90 |
| 00-036-0642 | | | | X | | | | 90 |
| 00-006-0495 | Aluminum Calcium Oxide | Célita | Ca ₃ Al ₂ O ₆ | X | X | | X | 0 |
| 00-005-0586 | | | | | X | X | | 0 |
| 00-024-0027 | | | | X | | X | X | 0 |
| 00-005-0586 | Calcium Carbonate | Calcita | Ca C O ₃ | X | X | | X | 60 |
| 00-024-0027 | | | | | | X | | 60 |
| 00-005-0586 | | | | | | | X | 90 |
| 00-024-0027 | | | | X | X | X | | 90 |
| 00-003-0594 | | | Ca ₂ Si O ₄ ! H ₂ O | | | X | X | 0 |
| 00-012-0739 | | | Ca H ₄ Si ₂ O ₇ | | X | | | 0 |
| 00-029-0329 | | | Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (O H) ₂ | X | X | X | | 0 |
| 00-003-0594 | | | Ca ₂ Si O ₄ ! H ₂ O | | | X | X | 60 |
| 00-012-0739 | Calcium Silicate Hydrate | CSH | Ca H ₄ Si ₂ O ₇ | | X | X | | 60 |
| 00-029-0329 | | | Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (O H) ₂ | X | X | X | X | 60 |
| 00-003-0594 | | | Ca ₂ Si O ₄ ! H ₂ O | | | X | | 90 |
| 00-012-0739 | | | Ca H ₄ Si ₂ O ₇ | | X | | | 90 |
| 00-029-0329 | | | Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (O H) ₂ | X | | | X | 90 |
| 00-033-0306 | | | Ca _{1.5} Si O _{3.5} ! x H ₂ O | X | | | | 90 |
| 00-007-0326 | Calcium Aluminum Silicate Hydrate | CSHA | Ca Al ₂ Si ₄ O ₁₂ ! ₂ H ₂ O | | | | X | 90 |
| 00-019-0210 | | | Ca ₂ Al ₂ Si O ₇ ! ₈ H ₂ O | | | X | | 90 |
| 00-009-0414 | | | Ca ₆ Al ₂ (S O ₄) ₃ (O H) ₁₂ ! ₂₅ H ₂ O | X | X | X | | 0 |
| 00-041-1451 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Etringita | Ca ₆ Al ₂ (S O ₄) ₃ (O H) ₁₂ ! ₂₆ H ₂ O | X | X | X | X | 0 |
| 00-009-0414 | | | Ca ₆ Al ₂ (S O ₄) ₃ (O H) ₁₂ ! ₂₅ H ₂ O | | X | X | | 90 |
| 00-041-1451 | | | Ca ₆ Al ₂ (S O ₄) ₃ (O H) ₁₂ ! ₂₆ H ₂ O | X | X | | | 90 |
| 00-004-0733 | | | | X | | X | | 0 |
| 00-044-1481 | | | | | X | X | X | 0 |
| 00-004-0733 | Calcium Hydroxide | Portlandita | Ca (O H) ₂ | | | X | X | 60 |
| 00-044-1481 | | | | X | X | | | 60 |
| 00-004-0733 | | | | | X | | | 90 |
| 00-044-1481 | | | | X | | | | 90 |
| 00-018-0997 | Potassium Calcium Sulfate Hydrate | Gorgeyite / Plorgeyite | K ₂ Ca ₅ (S O ₄) ₆ ! H ₂ O | X | | | X | 60 |
| 00-018-0997 | | | | | X | | X | 90 |
| 00-014-0083 | Calcium Aluminum Oxide Carbonate Hydrate | | Ca ₄ Al ₂ C O ₉ ! ₁₁ H ₂ O | | | X | X | 0 |
| 00-034-0558 | Calcium Silicate | | Ca Si O ₃ | X | | X | | 0 |
| 00-009-0414 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | | Ca ₆ Al ₂ (S O ₄) ₃ (O H) ₁₂ ! ₂₅ H ₂ O | X | X | X | X | 60 |
| 00-013-0272 | Calcium Magnesium Aluminum Oxide Silicate | | Ca ₅ Mg Al ₂ Si ₁₆ O ₉₀ | | | X | X | 60 |
| 00-014-0083 | Calcium Aluminum Oxide Carbonate Hydrate | | Ca ₄ Al ₂ C O ₉ ! ₁₁ H ₂ O | | | | X | 60 |
| 00-031-0251 | Calcium Aluminum Carbon Silic Sulf Hydrox Hydrate | | Ca ₆ Al ₂ (S O ₄ , Si O ₄ , C O ₃) ₃ (O H) ₁₂ ! ₂₆ H ₂ O | X | X | | | 60 |
| 00-036-0129 | Calcium Aluminum Oxide Carbonate Hydrate | | Ca ₈ Al ₄ O ₁₄ C O ₂ ! ₂₄ H ₂ O | | | | X | 60 |
| 00-046-1360 | Calcium Carbonate Silicate Sulfate Hydroxide Hydrate | nd | Ca ₃ Si (O H) ₆ [C O ₃] [S O ₄] ! ₁₂ H ₂ O | | X | | X | 60 |
| 00-006-0495 | Aluminum Calcium Oxide | | Ca ₃ Al ₂ O ₆ | | | X | | 90 |
| 00-013-0272 | Calcium Magnesium Aluminum Oxide Silicate | | Ca ₅ Mg Al ₂ Si ₁₆ O ₉₀ | X | | X | | 90 |
| 00-013-0342 | Calcium Iron Oxide | | Ca ₄ Fe ₁₄ O ₂₅ | | | | X | 90 |
| 00-014-0083 | Calcium Aluminum Oxide Carbonate Hydrate | | Ca ₄ Al ₂ C O ₉ ! ₁₁ H ₂ O | | | X | X | 90 |
| 00-036-0129 | Calcium Aluminum Oxide Carbonate Hydrate | | Ca ₈ Al ₄ O ₁₄ C O ₂ ! ₂₄ H ₂ O | | X | X | | 90 |
| 00-041-0216 | Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate | | Ca ₆ Al ₂ O ₆ (O H) ₆ ! ₃₂ H ₂ O | | X | | X | 90 |
| 00-046-1360 | Calcium Carbonate Silicate Sulfate Hydroxide Hydrate | | Ca ₃ Si (O H) ₆ [C O ₃] [S O ₄] ! ₁₂ H ₂ O | X | X | X | | 90 |

Dos resultados por difração de raios X apresentados na Tabela 4.12 apresentaram mais de uma fase mineral por amostra conforme já era esperado, por se tratar de compósitos de materiais cimentícios, constituídos portanto por diversas fases minerais, a seguir analisadas:

Belita - esta fase original foi apenas identificada na idade de 1 dia nas pastas com a lama de cal moídas por 60 e 90 min, não tendo sido identificada na pasta que utilizou a lama de cal na forma *in natura*.

Alita - este componente do clínquer não foi identificado em nenhuma das pastas com LC, nem antes nem após a moagem o que indica que sua hidratação não foi afetada pela presença da LC.

Celita - esta fase original também do clínquer foi identificada quando a lama de cal foi substituída pelo cimento nas primeiras idades (1 e 7 dias) e aos 90 dias de hidratação.

Calcita, CSH e etringuita - estas fases também foram identificadas para todas as idades e para todos os graus de moagem, pois elas dependeram apenas da presença dos componentes do cimento original.

CSHA - esta fase foi identificada nas idades mais avançadas (28 e 90 dias) somente quando a lama de cal foi moída por 90 min.

Portlandita - foi sempre identificada para as pastas com LC *in natura* e LC 60min moída. Já para as pastas com LC moído por 90 min aos 7, 28 e 90 dias não se identificou sua presença possivelmente por sua maior reatividade estando em granulometria menor, porém em compensação foram identificados novos produtos hidroxilados contendo cálcio e radical hidroxila hidratados, como por exemplo, hidróxido sulfato silicato carbonato de cálcio hidratado ($\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 [\text{CO}_3] [\text{SO}_4] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) assim com hidróxido aluminato de cálcio hidratado ($\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$).

Carbonato aluminato de cálcio hidratado - conforme já identificada sua presença no caso das pastas com LC *in natura*, o mesmo ocorreu nas pastas com LC moído visto que quanto menor a granulometria do carbonato de cálcio em LC maior seria a probabilidade da formação deste composto carbonatado.

Silico aluminato de magnésio e cálcio - este sal misto de magnésio e cálcio formado pela reação de componentes de LC com os do clínquer, foram identificados nos casos de 60 e 90 minutos de moagem em todas as idades.

Na Tabela 4.13 estão apresentados compostos cristalinos presentes nas pastas com substituição de 10% do cimento por cinza volante, nas diferentes idades (1, 7, 28 e 90 dias) após início das reações de hidratação, *in natura* e após a moagem de CV por 60 e 90 min.

Tabela 4.13 – Compostos cristalinos presentes nas pastas Pt 90.00.10, antes e após a moagem por 60 min e 90 min nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias.

| Codigo ICCD | Identificação pelo Software | Mineral | Fórmula Química | 1 dia | 7 dias | 28 dias | 90 dias | Tempo de Moagem | |
|-------------|--|--|---|--------------------------------------|--------|---------|---------|-----------------|---|
| 00-014-0693 | Calcium Silicate | Alita | Ca3 Si O5 | X | | | | 0 | |
| 01-070-1846 | Calcium Silicate Oxide | | | X | | | | 0 | |
| 00-042-0551 | Calcium Silicate | | | X | | | | 90 | |
| 00-033-0303 | Calcium Silicate | Belita | Ca2 Si O4 | X | X | | | 0 | |
| 00-024-0034 | Calcium Silicate | | | X | | | | 60 | |
| 00-024-0034 | Calcium Silicate | | | X | | | | 90 | |
| 00-005-0586 | Calcium Carbonate | Calcita | Ca C O3 | | X | X | X | 0 | |
| 00-024-0027 | Calcium Carbonate | | | X | | X | | 60 | |
| 00-005-0586 | Calcium Carbonate | | | | | | X | 90 | |
| 00-024-0027 | Calcium Carbonate | | | | | X | | 90 | |
| 00-003-0594 | Calcium Silicate Hydrate | CSH | Ca2 Si O4 ! H2 O | X | | X | | 0 | |
| 00-012-0739 | Calcium Hydrogen Silicate | | Ca H4 Si2 O7 | | X | | X | 0 | |
| 00-042-0538 | Calcium Silicate Hydroxide | | Ca2 { Si O3 } (O H)2 | | X | | | 0 | |
| 00-012-0739 | Calcium Hydrogen Silicate | | Ca H4 Si2 O7 | | | X | | 60 | |
| 00-029-0329 | Calcium Silicate Hydroxide | | Ca5 Si6 O16 (O H)2 | | X | X | X | 60 | |
| 00-029-0331 | Calcium Hydroxide Silicate Hydrate | | Ca5 Si6 O16 (O H)2 !8 H2 O | | | | X | 60 | |
| 00-033-0306 | Calcium Silicate Hydrate | | Ca1.5 Si O3.5 !x H2 O | | X | | | 60 | |
| 00-012-0739 | Calcium Hydrogen Silicate | | Ca H4 Si2 O7 | | | X | | 90 | |
| 00-029-0329 | Calcium Silicate Hydroxide | | Ca5 Si6 O16 (O H)2 | | X | X | | 90 | |
| 00-033-0306 | Calcium Silicate Hydrate | | Ca1.5 Si O3.5 !x H2 O | | X | | | 90 | |
| 00-033-0306 | Calcium Silicate Hydrate | | Ca1.5 Si O3.5 !x H2 O | | | X | X | 90 | |
| 00-035-0469 | Calcium Aluminum Silicate Hydrate | | CSHA | Ca Al2 Si6 O16 !5 H2 O | | | X | X | 0 |
| 00-002-0059 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | | Etringuita | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 !26 H2 O | X | | | | 0 |
| 00-009-0414 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | | | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 !25 H2 O | X | | | | 0 |
| 00-041-1451 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | | | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 !26 H2 O | | X | X | X | 0 |
| 00-009-0414 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 !25 H2 O | | | | X | | 90 | |
| 00-044-1481 | Calcium Hydroxide | Portlandita | Ca (O H)2 | X | X | X | X | 0 | |
| 01-076-0571 | Calcium Hydroxide | | | X | | | | 0 | |
| 00-004-0733 | Calcium Hydroxide | | | | X | | | 60 | |
| 00-044-1481 | Calcium Hydroxide | | | | X | X | | 60 | |
| 00-044-1481 | Calcium Hydroxide | | | | X | X | X | 90 | |
| 00-013-0272 | Calcium Magnesium Aluminum Oxide Silicate | nd | Ca54 Mg Al2 Si16 O90 | X | | | | 0 | |
| 00-030-0226 | Calcium Aluminum Iron Oxide | | Ca2 (Al , Fe +3)2 O5 | | X | | | 0 | |
| 00-007-0324 | Aluminum Hydroxide | | Al (O H)3 | | | | X | 60 | |
| 00-013-0272 | Calcium Magnesium Aluminum Oxide Silicate | | Ca54 Mg Al2 Si16 O90 | X | | X | X | 60 | |
| 00-013-0342 | Calcium Iron Oxide | | Ca4 Fe14 O25 | | X | X | X | 60 | |
| 00-014-0083 | Calcium Aluminum Oxide Carbonate Hydrate | | Ca4 Al2 C O9 !11 H2 O | | | X | | 60 | |
| 00-031-0251 | Calcium Aluminum Carbo Silic Sulf Hydrox Hydrate | | Ca6 Al2 (S O4 , Si O4 , C O3)3 (O H)12 !26 H2 O | X | | X | X | 60 | |
| 00-041-0216 | Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate | | Ca6 Al2 O6 (O H)6 !32 H2 O | | | | X | 60 | |
| 00-041-1451 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 !26 H2 O | X | | | | 60 | |
| 00-042-0120 | Sodium Aluminum Silicate Hydrate | | (Na2 O)0.07 (Al2 O3) (Si O2)70 !0.97 H2 O | | X | | | 60 | |
| 00-046-1360 | Calcium Carbonate Silicate Sulfate Hydroxide Hydrate | | Ca3 Si (O H)6 [C O3] [S O4] !12 H2 O | | X | X | X | 60 | |
| 00-050-1799 | Calcium Aluminum Carbonate Silicate | | Ca4 Al6 Si6 O24 C O3 | | | X | | 60 | |
| 00-013-0272 | Calcium Magnesium Aluminum Oxide Silicate | | Ca54 Mg Al2 Si16 O90 | X | X | | | 90 | |
| 00-030-0226 | Calcium Aluminum Iron Oxide | | Ca2 (Al , Fe +3)2 O5 | X | X | | X | 90 | |
| 00-036-0129 | Calcium Aluminum Oxide Carbonate Hydrate | | Ca8 Al4 O14 C O2 !24 H2 O | | X | | | 90 | |
| 00-042-1469 | Calcium Aluminum Iron Oxide | Ca2 Al1.38 Fe0.62 O5 | X | X | | | 90 | | |
| 00-046-1360 | Calcium Carbon Silicate Sulf Hydrox Hydrate | Ca3 Si (O H)6 [C O3] [S O4] !12 H2 O | | | X | | 90 | | |
| 00-050-1799 | Calcium Aluminum Carbonate Silicate | Ca4 Al6 Si6 O24 C O3 | | | X | | 90 | | |

Conforme Tabela 4.13, quanto aos componentes do clínquer alita e belita estão presentes ainda no primeiro dia, tendo sido identificada presença da brownmillerita e belita também aos 7 dias, provavelmente pela maior ação pozolânica dos componentes da cinza volante. Em todas as idades estão presentes CSH, Portlandita . Decorrente da ação da cinza leve verifica-se a presença de compostos de sua reação pozolânica com a portlandita, tais como aluminatos e silicato e aluminato de cálcio hidratado aos 28 e 90 dias. A seguir comentários sobre principais fases identificadas.

Alita - este componente do clínquer foi identificado nas pastas com CV antes e após a moagem por 90 min apenas com 1 dia de hidratação, após moído por 60 min não foi identificada sua presença o que indica que nesse caso, sua presença, não afetou a hidratação.

Belita - esta fase original do clínquer foi identificada no primeiro dia em todos os casos. E no caso da CV antes da moagem, ocorreu sua identificação, também aos 28 dias de hidratação.

Calcita – esteve presente também nas pastas com CV antes e após a moagem, quando *in natura*, foram identificadas nas pastas com 7, 28 e 90 dias. Nas pastas com 60 min foram identificadas aos 7 e 28 dias e quando moídas por 90 min, foram identificadas aos 28 e 90 dias.

CSH e etringuita - esta fases também foram identificadas para todas as idades e para todos os graus de moagem, ela dependeu apenas da presença dos componentes do cimento, exceto para as pastas com CV moídas por 60 min que a etringuita não foi identificada para nenhuma idade.

Portlandita - foi sempre identificada para as pastas com CV *in natura* e CV moídas por 90 min. Já para as pastas com CV moída por 60 min aos 28 dias não se identificou sua presença possivelmente por sua maior reatividade, porém em compensação foram identificados novos produtos hidroxilados contendo cálcio e radical hidroxila hidratados, como por exemplo, hidróxido sulfato silicato carbonato de cálcio hidratado $(Ca_3Si(OH)_6[CO_3][SO_4].12H_2O)$ assim com hidróxido aluminato de cálcio hidratado $(Ca_6Al_2O_6(OH)_6.32H_2O)$.

Na Tabela 4.14 estão mostrados os compostos cristalinos presentes nas pastas com substituição de 20% do cimento por 10% de lama de cal e 10% de cinza volante, nas diferentes idades (1, 7, 28 e 90 dias) após início das reações de hidratação, com LC e CV *in natura* e após sua moagem por 60 e 90 min.

Tabela 4.14 – Compostos cristalinos presentes nas pastas Pt 80.10.10, antes e após a moagem por 60 min e 90 min nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias.

| Código ICCD | Identificação pelo Software | Mineral | Fórmula Química | 1 dia | 7 dias | 28 dias | 90 dias | Tempo de Moagem |
|-------------|---|-----------------------|---|-------------|--------|---------|---------|-----------------|
| 00-049-0442 | Calcium Silicate | Alita | Ca3 Si O5 | | X | | | 0 |
| 00-049-0442 | Calcium Silicate | | | X | | | | 90 |
| 00-024-0034 | Calcium Silicate | Belita | Ca2 Si O4 | X | X | | | 0 |
| 00-024-0034 | Calcium Silicate | | | X | | | | 60 |
| 00-024-0027 | Calcium Carbonate | Calcita | Ca C O3 | X | X | X | X | 0 |
| 00-024-0027 | Calcium Carbonate | | Ca C O3 | | | X | | 60 |
| 00-005-0586 | Calcium Carbonate | | Ca C O3 | | X | X | | 90 |
| 00-024-0027 | Calcium Carbonate | | Ca C O3 | X | X | | | 90 |
| 00-005-0586 | Calcium Carbonate | | Ca C O3 | | | X | | 0 |
| 00-005-0586 | Calcium Carbonate | | Ca C O3 | X | | | X | 60 |
| 00-029-0329 | Calcium Silicate Hydroxide | CSH | Ca5 Si6 O16 (O H)2 | X | X | | X | 0 |
| 00-029-0331 | Calcium Silicate Hydrate | | Ca5 Si6 O16 (O H)2 · 18 H2 O | X | X | | | 0 |
| 00-042-0538 | Calcium Silicate Hydroxide | | Ca2 (Si O3) (O H)2 | | X | X | | 0 |
| 00-029-0329 | Calcium Silicate Hydroxide | | Ca5 Si6 O16 (O H)2 | X | X | X | | 60 |
| 00-043-1488 | Calcium Silicate Hydroxide Hydrate | | Ca4.5 Si6 O15 (O H)3 · 12 H2 O | | | | X | 60 |
| 00-029-0329 | Calcium Silicate Hydroxide | | Ca5 Si6 O16 (O H)2 | X | | | X | 90 |
| 00-046-1405 | Calcium Aluminum Silicate Hydrate | CSHA - Cowlesite | Ca Al2 Si3 O10 · 16 H2 O | | | | X | 60 |
| 00-046-1405 | Calcium Aluminum Silicate Hydrate | | Ca Al2 Si3 O10 · 16 H2 O | | X | X | | 90 |
| 00-041-1451 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Ettringite | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 · 126 H2 O | | X | X | X | 0 |
| 00-041-1451 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 · 126 H2 O | X | | X | X | 60 |
| 00-009-0414 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 · 125 H2 O | | X | X | X | 90 |
| 00-041-1451 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 · 126 H2 O | X | X | X | X | 90 |
| 00-031-0251 | Calcium Aluminum Carbonate Silic Sulfa Hydrox Hydrate | | Ca6 Al2 (S O4 , Si O4 , C O3)3 (O H)12 · 126 H2 O | X | | | | 90 |
| 00-004-0733 | Calcium Hydroxide | | Portlandite | Ca (O H)2 | | X | | X |
| 00-044-1481 | Calcium Hydroxide | Ca (O H)2 | | X | | X | | 0 |
| 00-044-1481 | Calcium Hydroxide | Ca (O H)2 | | X | X | X | X | 60 |
| 00-044-1481 | Calcium Hydroxide | Ca (O H)2 | | X | X | X | X | 90 |
| 00-030-0226 | Calcium Aluminum Iron Oxide | Brownmillerite | Ca2 (Al , Fe +3)2 O5 | | X | | | 0 |
| 00-030-0226 | Calcium Aluminum Iron Oxide | | Ca2 (Al , Fe +3)2 O5 | X | | | X | 60 |
| 00-030-0226 | Calcium Aluminum Iron Oxide | | Ca2 (Al , Fe +3)2 O5 | X | X | X | | 90 |
| 00-007-0324 | Aluminum Hydroxide | Gibbsite | Al (O H)3 | X | | | | 0 |
| 00-007-0324 | Aluminum Hydroxide | | Al (O H)3 | | X | | | 60 |
| 00-035-0469 | Calcium Aluminum Silicate Hydrate | Goosecreekite | Ca Al2 Si6 O16 · 15 H2 O | | | X | | 60 |
| 00-018-0997 | Potassium Calcium Sulfate Hydrate | Gorgeyite | K2 Ca5 (S O4)6 · 1 H2 O | | | | X | 0 |
| 00-018-0997 | Potassium Calcium Sulfate Hydrate | | K2 Ca5 (S O4)6 · 1 H2 O | | X | | | 90 |
| 00-018-0997 | Potassium Calcium Sulfate Hydrate | | K2 Ca5 (S O4)6 · 1 H2 O | | X | X | | 60 |
| 00-046-1475 | Calcium Aluminum Oxide | Grossite | Ca Al4 O7 | X | | | | 0 |
| 00-042-0538 | Calcium Silicate Hydroxide | Hillebrandite | Ca2 (Si O3) (O H)2 | | | X | | 90 |
| 00-030-0222 | Calcium Aluminum Carbonate Hydroxide Hydrate | Paraalumohydrocalcite | Ca Al2 (C O3)2 (O H)4 · 16 H2 O | | | | X | 60 |
| 00-046-1360 | Calcium Carbo e Silic Sulf Hydrox Hydrate | Thaumasite | Ca3 Si (O H)6 [C O3] [S O4] · 112 H2 O | X | | | | 0 |
| 00-046-1360 | Calcium Carbonate Silicate Sulfate Hydroxide Hydrate | | Ca3 Si (O H)6 [C O3] [S O4] · 112 H2 O | | X | | | 60 |
| 00-046-1360 | Calcium Carbonate Silicate Sulfate Hydroxide Hydrate | | Ca3 Si (O H)6 [C O3] [S O4] · 112 H2 O | | X | | | 90 |
| 00-013-0272 | Calcium Magnesium Aluminum Oxide Silicate | nd | Ca54 Mg Al2 Si16 O90 | | X | | | 0 |
| 00-026-0328 | Calcium Sulfate | | Ca S O4 | X | | | | 0 |
| 00-034-0558 | Calcium Silicate | | Ca Si O3 | | X | | | 0 |
| 00-041-0216 | Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate | | Ca6 Al2 O6 (O H)6 · 132 H2 O | X | | | | 0 |
| 00-042-1469 | Calcium Aluminum Iron Oxide | | Ca2 Al1.38 Fe0.62 O5 | X | X | | | 0 |
| 00-014-0083 | Calcium Aluminum Oxide Carbonate Hydrate | | Ca4 Al2 C O9 · 11 H2 O | | | X | | 60 |
| 00-041-0216 | Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate | | Ca6 Al2 O6 (O H)6 · 132 H2 O | | X | | | 60 |
| 00-042-1469 | Calcium Aluminum Iron Oxide | | Ca2 Al1.38 Fe0.62 O5 | X | | | | 60 |
| 00-013-0272 | Calcium Magnesium Aluminum Oxide Silicate | | Ca54 Mg Al2 Si16 O90 | X | | | | 90 |
| 00-024-0034 | Calcium Silicate | | Ca2 Si O4 | X | | | | 90 |
| 00-036-0129 | Calcium Aluminum Oxide Carbonate Hydrate | | Ca8 Al4 O14 C O2 · 124 H2 O | | X | | | 90 |

Conforme Tabela 4.14, nas primeiras idades observa-se até o sétimo dia a presença ainda de alita, belita. Como novas identificações ocorreram no 1º dia de hidratação a presença de hidróxido de alumínio (gíbsita), e de fases de aluminatos de cálcio, silicato carbonato sulfato de cálcio hidratados muito provavelmente pela presença dos dois resíduos. Em todas as idades foram identificados diversas fases CSH, etringuita portlandita e calcita.

Belita - esta fase original foi apenas identificada na idade de 1 dia nas pastas com a CV antes e após moídas por 60 min, não tendo sido identificada na pasta que utilizou a cinza volante moídas por 90 min.

Alita - este componente do clínquer foi identificado apenas aos 7 dias do início da hidratação em pastas com a CV moídas por 60 min.

Celita – não foi identificada em nenhum caso.

Calcita – em decorrência do maior teor de carbonato de cálcio presente nestas pastas pela presença da LC em conjunto com a CV, para todas as idades ela foi identificada antes e após moagem por 60min. No caso da moagem por 90 min e 90 dias de idade não se observou mais a presença de calcita, em função de sua maior reatividade e maior tempo de ação na formação de compostos carbonatados, confirmando que este tipo de reação é muito lenta conforme a literatura (SCRIVENER, 1999).

CSH e etringuita - estas fases também foram identificadas para todas as idades e para todos os graus de moagem.

CSHA - esta fase foi identificada na idade mais avançadas de 90 dias para as pastas com resíduos moídos por 90 min e para pastas com 7 e 28 dias nas quando os resíduos foram moídos por 90 min mostrando que formam-se também compostos alumino-silicatados em idades de hidratação maiores, a exemplo até das pastas que continham os resíduos *in natura* o que indica a baixa taxa de reações que formam esses tipos de compostos.

Portlandita - foi sempre identificada para as pastas quando a LC e a CV foram utilizadas antes e após moídos por 90 min. Já para as pastas com LC e CV moídos por 60 min aos 7 dias não se identificou sua presença possivelmente por sua maior reatividade, porém em compensação foram identificados novos produtos hidroxilados contendo cálcio e radical hidroxila hidratados, **como por exemplo**, hidróxido aluminato de cálcio hidratado ($\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) na idade de 7 dias.

Gorgeyite/Plorgeyte – este sal duplo de potássio e cálcio presente nas pastas pode ter sido originado de contaminantes presentes na lama de cal

Carbonato aluminato de cálcio hidratado - conforme já identificada sua presença no caso das pastas com LC, o mesmo ocorreu nas pastas com blenda utilizando LC e CV moídos visto que quanto menor a granulometria do carbonato de cálcio em LC maior seria a probabilidade da formação deste composto carbonatado.

Silico aluminato de magnésio e cálcio este sal misto de magnésio e cálcio formado pela reação de componentes de LC com os da cinza volante, foram identificados nos casos in natura aos 7 dias e no caso após moídos por 90 min. Este fato, mostra que as pastas com as blendas propiciam a formação deste tipo de composto, o que foi favorecido também pelo menor tamanho de partículas após 90 dias.

4.11 Comportamento das pastas sob compressão axial

Na Figura 4.43 observamos a variação de resistência à compressão dos corpo-de-prova das amostras de pastas com lama de cal submetidas aos ensaios de compressão axial. Os resultados individuais e médios de resistência à compressão para todas as amostras das pastas de referência e com lama de cal antes e após a moagem, bem como o desvio padrão e o coeficiente de variação, após 7, 28 e 90 dias do início da hidratação estão apresentados na Tabela 4.15.

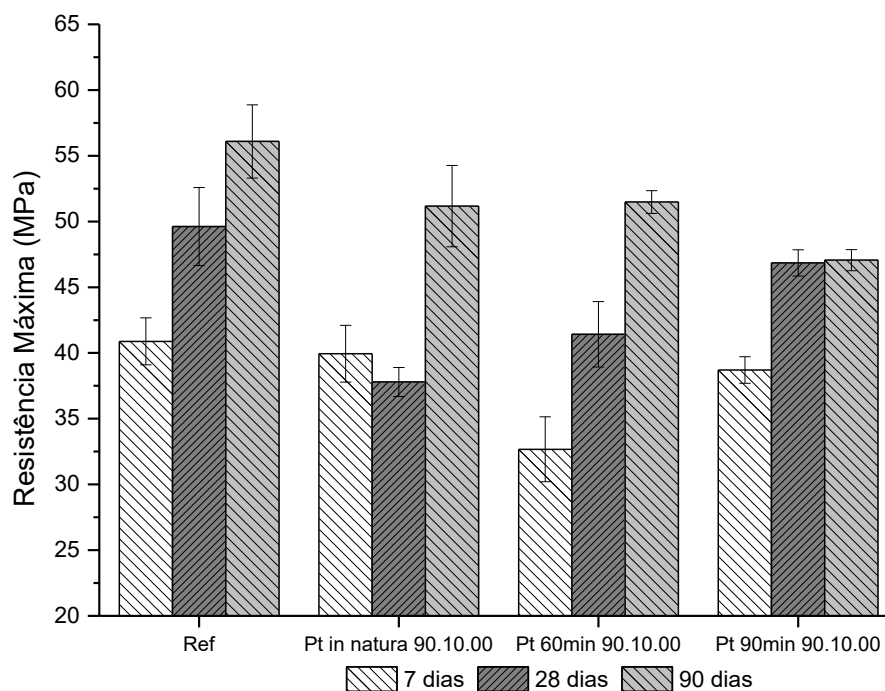


Figura 4.43 – Resultados dos ensaios mecânicos das pastas de referência e com lama de cal antes e após a moagem por 60 e 90 min.

Tabela 4.15 – Tensões de ruptura individuais e médias das pastas de referência e com lama de cal antes e após a moagem nas idades de 7, 28 e 90 dias (MPa).

| Idade | Amostra | Pt 100.00.00 | Pt in natura 90.10.00 | Pt 60 min 90.10.00 | Pt 90 min 90.10.00 |
|---------|-------------------|--------------|-----------------------|--------------------|--------------------|
| 7 dias | Amostra 01 | 39,04 | 40,96 | 35,21 | 40,03 |
| | Amostra 02 | 40,56 | 40,00 | 30,58 | 38,97 |
| | Amostra 03 | 43,34 | 41,88 | 30,52 | 37,99 |
| | Amostra 04 | 40,56 | 36,90 | 34,37 | 37,84 |
| | Media | 40,88 | 39,94 | 32,67 | 38,71 |
| | Desvio Padrão | 1,79 | 2,16 | 2,47 | 1,01 |
| | Coef. de Variação | 4,39 | 5,42 | 7,57 | 2,62 |
| 28 dias | Amostra 01 | 52,62 | 37,93 | 42,21 | 47,99 |
| | Amostra 02 | 47,55 | 39,00 | 44,57 | 46,35 |
| | Amostra 03 | 46,62 | 37,91 | 39,03 | 45,73 |
| | Amostra 04 | 51,67 | 36,32 | 39,87 | 47,31 |
| | Media | 49,62 | 37,79 | 41,42 | 46,85 |
| | Desvio Padrão | 2,97 | 1,10 | 2,49 | 1,00 |
| | Coef. de Variação | 5,99 | 2,92 | 6,02 | 2,14 |
| 90 dias | Amostra 01 | 59,27 | 52,79 | 51,58 | 48,19 |
| | Amostra 02 | 55,24 | 46,59 | 52,64 | 46,43 |
| | Amostra 03 | 52,72 | 52,03 | 50,61 | 46,56 |
| | Amostra 04 | 57,13 | 53,25 | 51,07 | 47,06 |
| | Media | 56,09 | 51,17 | 51,48 | 47,06 |
| | Desvio Padrão | 2,79 | 3,09 | 0,87 | 0,80 |
| | Coef. de Variação | 4,97 | 6,04 | 1,69 | 1,70 |

Quando no estado natural, a lama de cal utilizada em substituição ao cimento, nas primeiras idades apresentou um resistência quase que semelhante ao da referência, porém com o tempo, essa resistência não acompanhou a mesma evolução, ficando com 28 dias 23,83% menor. Porém com o aumento da idade, ao atingir 90 dias, sua resistência teve um ganho ficando apenas 8,78% menor do que em relação à referência.

Foi observado também que a redução da granulometria, mesmo tornando-a ultrafino, não favoreceu a resistência mecânica das pastas com lama de cal, pois em nenhum caso a resistência mecânica superou a referência. Podemos notar também que com 7 dias de idade, as pastas *in natura* e moídas por 90 min apresentaram as resistências mais próximas da referência com a mesma idade (97,70 e 94,70% da referência). Apenas as misturas contendo lama de cal moída por 60min apresentaram um gradual incremento de resistência quando correlacionada essa mesma pasta com as idades diferentes de 7, 28 e 90 dias.

Portanto, as pastas de referência apresentaram resistências à compressão sempre superiores em todos os casos, em relação ao uso das pastas contendo apenas lama de cal. A adição da lama de cal residual da indústria de papel e celulose não resultou em ganho de resistência quando utilizada em substituição ao cimento, mesmo quando cominuída por 60 e 90 min quando sendo “ultrafinas” apenas favoreceram a aceleração da formação de CSH acelerando a resistência mecânica a baixas idades

No caso da lama de cal seus grãos não apresentavam granulometria muito diferente da do cimento, a moagem favoreceu a mesma em função de ter diminuído sua granulometria a valores inferiores a do cimento, ficando menores do que 8 micras, isso deve ter favorecido um processo de empacotamento dos grãos com maior preenchimento dos vazios na pasta, contribuindo com a resistência ao longo do tempo, somando ao seu efeito nucleador. Porém, conforme visto nos resultados por DRX, a substituição do cimento por lama de cal e o efeito de sua moagem em todas as pastas, prejudicou a resistência mecânica aos 28 e 90 dias, em função dos diversos sais carbonatados hidratados presentes nessas pastas, os quais se formaram em decorrência à maior área específica das partículas ultrafinas de carbonato de cálcio e maior tempo de reação.

Na Figura 4.44 observamos a variação de resistência dos corpo-de-prova das amostras somente com cinza volante, nas diferentes condições submetidas aos ensaios de compressão axial.

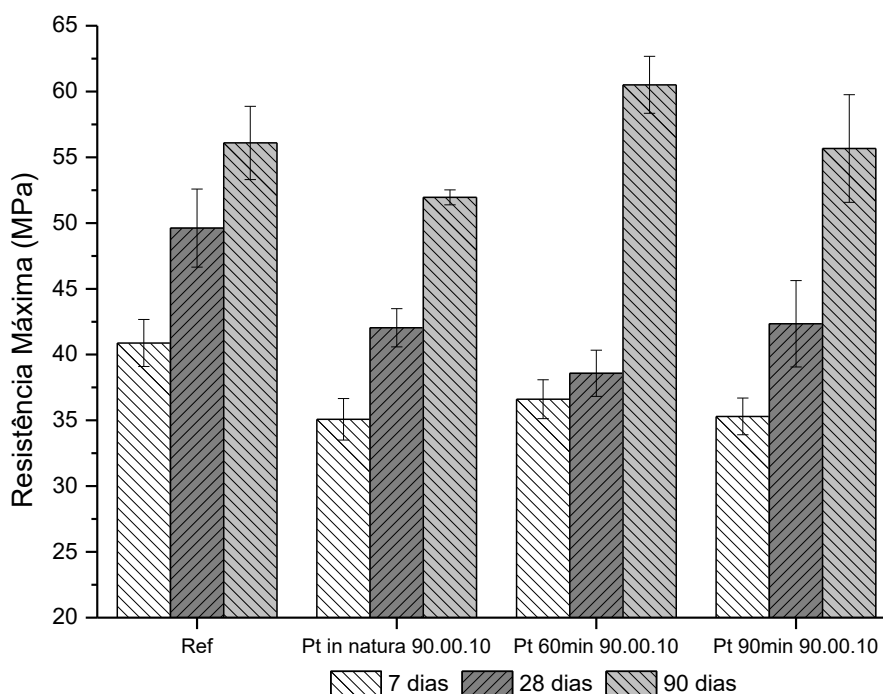


Figura 4.44 - Resultados dos ensaios mecânicos das pastas de referência e com *cinza volante* antes e após a moagem por 60 e 90 min.

Os resultados médios de resistência à compressão para as pastas de referência e com cinza volante após 7, 28 e 90 dias do início da hidratação estão apresentados na Tabela 4.16.

Conforme resultados apresentados, a adição da cinza volante oriunda da queima de carvão mineral em termoeétrica apresentou um gradual incremento de resistência nas

diferentes idades estudadas, apresentando ganho de resistência maior que a referência quando moída por 60min aos 90 dias.

A substituição do cimento por esse resíduo que apresenta uma atividade pozolânica que requer tempo para sua interação, mostra que a ação pozolânica foi gradual e lenta com a idade desse resíduo na pasta, porém também mostra que a moagem da cinza volante foi fundamental para se conseguir um aumento de resistência mecânica, cabendo notar que este aumento ocorreu com 10% de grau de substituição do cimento, o que sugere para próximas pesquisas verificar sua ação em maior grau de substituição.

Tabela 4.16 – Tensões de ruptura individuais e médias das pastas de referência e com cinza volante antes e após a moagem nas idades de 7, 28 e 90 dias (MPa).

| Idade | Amostra | Pt 100.00.00 | Pt in natura 90.00.10 | Pt 60 min 90.00.10 | Pt 90 min 90.00.10 |
|---------|-------------------|--------------|-----------------------|--------------------|--------------------|
| 7 dias | Amostra 01 | 39,04 | 36,37 | 36,59 | 33,44 |
| | Amostra 02 | 40,56 | 34,77 | 37,32 | 36,30 |
| | Amostra 03 | 43,34 | 36,21 | 34,56 | 36,45 |
| | Amostra 04 | 40,56 | 32,97 | 37,98 | 35,02 |
| | Media | 40,88 | 35,08 | 36,61 | 35,30 |
| | Desvio Padrão | 1,79 | 1,58 | 1,48 | 1,40 |
| | Coef. de Variação | 4,39 | 4,50 | 4,05 | 3,96 |
| 28 dias | Amostra 01 | 52,62 | 43,65 | 39,78 | 42,54 |
| | Amostra 02 | 47,55 | 41,81 | 39,56 | 37,92 |
| | Amostra 03 | 46,62 | 42,50 | 38,98 | 43,06 |
| | Amostra 04 | 51,67 | 40,19 | 35,98 | 45,82 |
| | Media | 49,62 | 42,04 | 38,58 | 42,34 |
| | Desvio Padrão | 2,97 | 1,45 | 1,76 | 3,28 |
| | Coef. de Variação | 5,99 | 3,44 | 4,57 | 7,74 |
| 90 dias | Amostra 01 | 59,27 | 51,94 | 63,06 | 61,36 |
| | Amostra 02 | 55,24 | 51,16 | 58,13 | 55,04 |
| | Amostra 03 | 52,72 | 52,23 | 59,45 | 51,62 |
| | Amostra 04 | 57,13 | 52,46 | 61,40 | 54,66 |
| | Media | 56,09 | 51,95 | 60,51 | 55,67 |
| | Desvio Padrão | 2,79 | 0,57 | 2,17 | 4,09 |
| | Coef. de Variação | 4,97 | 1,09 | 3,58 | 7,35 |

A substituição por cinza volante apresentou maior melhoria quando cominuído por 60 min, provavelmente justificada pela sua distribuição granulométrica que provocou maior compactação nas estruturas de poro das pastas e também pela sua ação pozolânica.

No caso da cinza volante seus grãos no estado natural, apresentavam granulometria maiores do que a do cimento, a moagem favoreceu a mesma em função de ter diminuído sua granulometria a valores semelhantes ao do cimento, ficando menores do que 8 μ .

Por outro lado estes fatos demostram que a adição da cinza volante, favoreceu mais em termos de resistência mecânica em relação a lama de cal, quando usadas separadamente.

Nas Figura 4.45 observamos a variação de resistência à compressão dos corpo-de-prova das blendas de lama de cal e cinza volante utilizadas cada uma em 10% de substituição ao cimento.

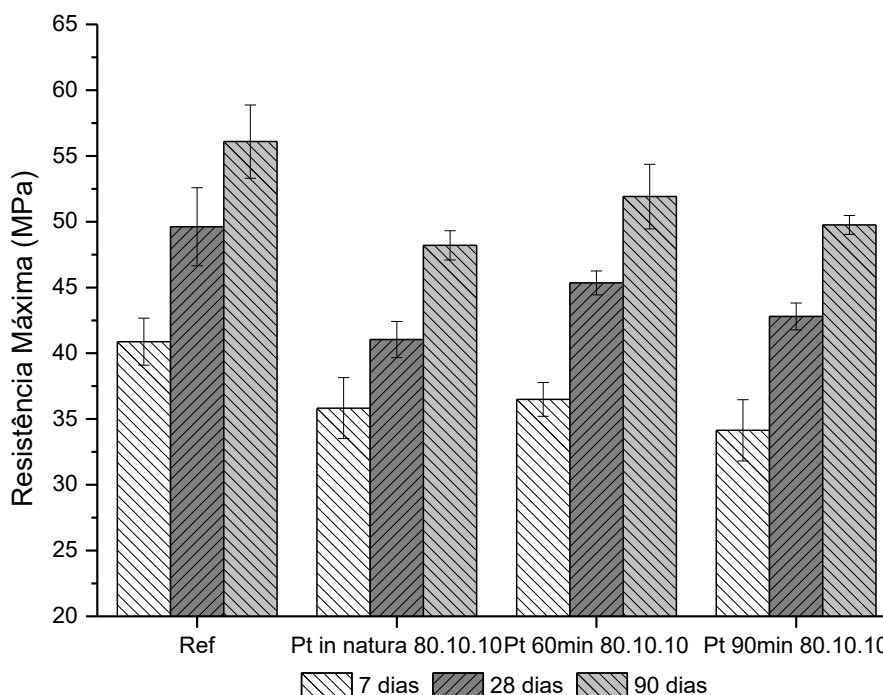


Figura 4.45 – Resultados dos ensaios mecânicos das pastas de referência e com blenda - 10% de lama de cal e 10% de cinza volante, antes e após a moagem por 60 e 90 min.

Os resultados médios de resistência à compressão para as pastas de referência e com blenda de lama de cal e cinza volante antes e após a moagem e em idades diferentes de 7, 28 e 90 dias do início da hidratação estão apresentados na Tabela 4.17.

A adição dos dois resíduos simultaneamente, em substituição ao cimento apresentou um regular e gradual incremento de resistência quando correlacionada entre idades diferentes (7, 28 e 90 dias), com ganho de resistência quando comparados às idades anteriores, porém em nenhum caso a resistência mecânica da referência foi superada.

Tudo indica que a ação pozolânica da cinza volante não foi suficiente nessas condições de ter uma ação satisfatória, muito provavelmente pela presença da lama de cal, que por si só, não resulta na formação de produtos de maior resistência, a exemplo do carbonato silicato aluminato de cálcio hidratado identificado nas pastas em que estava presente sobretudo quando moído.

Tabela 4.16 – Tensões de ruptura individuais e médias das pastas de referência e com blenda – lama de cal e cinza volante, antes e após a moagem nas idades de 7, 28 e 90 dias (MPa).

| Idade | Amostra | Pt 100.00.00 | Pt in natura 80.10.10 | Pt 60 min 80.10.10 | Pt 90 min 80.10.10 |
|---------|-------------------|--------------|-----------------------|--------------------|--------------------|
| 7 dias | Amostra 01 | 39,04 | 33,03 | 35,40 | 35,43 |
| | Amostra 02 | 40,56 | 35,57 | 37,93 | 33,78 |
| | Amostra 03 | 43,34 | 36,03 | 37,22 | 31,02 |
| | Amostra 04 | 40,56 | 38,70 | 35,40 | 36,32 |
| | Media | 40,88 | 35,83 | 36,49 | 34,14 |
| | Desvio Padrão | 1,79 | 2,32 | 1,29 | 2,33 |
| | Coef. de Variação | 4,39 | 6,48 | 3,53 | 6,82 |
| 28 dias | Amostra 01 | 52,62 | 40,18 | 45,12 | 42,04 |
| | Amostra 02 | 47,55 | 40,34 | 46,18 | 43,25 |
| | Amostra 03 | 46,62 | 43,10 | 45,92 | 44,02 |
| | Amostra 04 | 51,67 | 40,53 | 44,17 | 41,89 |
| | Media | 49,62 | 41,04 | 45,35 | 42,80 |
| | Desvio Padrão | 2,97 | 1,38 | 0,91 | 1,02 |
| | Coef. de Variação | 5,99 | 3,37 | 2,00 | 2,37 |
| 90 dias | Amostra 01 | 59,27 | 46,68 | 50,71 | 50,81 |
| | Amostra 02 | 55,24 | 49,33 | 54,49 | 49,49 |
| | Amostra 03 | 52,72 | 48,45 | 49,08 | 49,19 |
| | Amostra 04 | 57,13 | 48,32 | 53,35 | 49,55 |
| | Media | 56,09 | 48,20 | 51,91 | 49,76 |
| | Desvio Padrão | 2,79 | 1,11 | 2,46 | 0,72 |
| | Coef. de Variação | 4,97 | 2,29 | 4,74 | 1,44 |

A ação pozolânica das partículas de cinza volante ficou prejudicada pela presença da lama de cal, que sobretudo nas pastas com os agregados moídos favoreceu também a formação dos sais carbonatados, conseqüentemente prejudicando a resistência mecânica final das respectivas pastas.

4.12 ANÁLISE DO TIPO DE RUPTURA NA COMPRESSÃO AXIAL

A Figura 4.46 apresenta o resultado do ensaio de resistência à compressão uniaxial dos corpos-de-prova cilíndricos das pastas ensaiadas.



a) Ruptura da pasta Pt 100.00.00



b) Ruptura da pasta Pt 90.10.00



c) Ruptura da pasta Pt 00.10.00



d) Ruptura da pasta Pt 80.10.10

Figura 4.46 – Tipos de ruptura dos compósitos na compressão axial,

Dos ensaios de compressão axial realizados, verifica-se na Figura 4.58, que o modo de ruptura do corpo-de-prova das pastas manteve a mesma tendência semelhante ao do concreto, que segundo a ABNT NBR 5739:2007, é do Tipo A – cônica.

5 CONCLUSÕES

Os resultados da pesquisa, permitem concluir que:

- A pesquisa realizada permitiu verificar a influência da presença de lama de cal e cinza volante no processo de hidratação das pastas feitas com Cimento Tipo V de Alta Resistência Inicial, em função do tempo de moagem dos resíduos e do tempo de hidratação das pastas;
- De uma forma geral a lama de cal e a cinza volante estudadas, provenientes respectivamente da indústria de papel e celulose e da usina geradora de energia a carvão mineral, podem ser usadas como substitutos ao cimento na formulação de pastas após moagem.
- Pelos resultados obtidos nas condições de moagem utilizadas tudo indica que maiores tempos de moagem da cinza volante devem dar melhores resultados, assim como o teor de lama de cal deve ser diminuído para afetar menos o processo de hidratação e as propriedades mecânicas finais das pastas.
- O efeito físico de nucleação da lama de cal aumenta quanto mais moída em baixas idades, diminuindo seu efeito retardante no processo de hidratação inicial.
- Já para idades maiores a lama de cal promove formação de carbo-aluminatos que levam à diminuição das resistências mecânicas quando comparadas com as da referência nas mesmas idades de hidratação, tem como aspecto negativo uma aceleração do processo de carbonatação das mesmas, também agindo negativamente e diminuindo ainda mais sua resistência mecânica.
- A substituição do cimento por lama de cal e o efeito de sua moagem que a tornou com granulometria ultrafina em todas as pastas, prejudicou a resistência mecânica aos 28 e 90 dias, em função dos diversos sais carbonatados hidratados presentes nessas pastas, os quais se formaram em decorrência à maior área específica das partículas ultrafinas de carbonato de cálcio e maior tempo de reação.
- Já a cinza volante originada na combustão de carvão acelera o processo inicial de hidratação que aumenta quanto mais moída é antes de ser adicionada em substituição ao cimento. Em consequência, também apresenta maior ação pozolânica quanto maior é seu tempo de moagem que aumenta sua área

superficial, assim como essa moagem promove uma melhor resistência mecânica final.

- Entretanto esta resistência é diminuída para um mesmo grau de moagem quando é feita blenda com substituição simultânea de cimento por carbonato de cálcio nos teores utilizados de substituição, visto a formação de sais complexos de carbonato silicato sulfatos de cálcio durante o processo de hidratação.
- A adição da cinza volante oriunda da queima de carvão mineral em termoelétrica apresentou um gradual incremento de resistência nas diferentes idades estudadas, apresentando ganho de resistência maior que a referência quando moída por 60min aos 90 dias.
- A ação pozolânica das partículas de cinza volante ficou prejudicada pela presença da lama de cal nas pastas com blenda, que sobretudo nas pastas com os agregados moídos favoreceu também a formação dos sais carbonatados, conseqüentemente prejudicando a resistência mecânica final dessas pastas.

6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

A partir da pesquisa realizada sugere-se os seguintes tópicos para estudos futuros:

- Distinguir através de outros métodos dos aqui estudados, por exemplo, através de quantificação dos compostos formados através de refinamento do DRX (método de Ritvelt) e de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a influência efetiva dessas substituições na cinética das reações de hidratação, bem como na durabilidade dos compósitos produzidos;
- Fazer estudo de durabilidade através de ataques por ácido, carbonatação acelerada e por estudo da estrutura de poros - porosimetria por intrusão de mercúrio, contribuindo para o estudo da incorporação destes materiais na indústria cimenteira, de concreto e/ou de artefatos;
- Fazer estudo da reologia de pastas e/ou concretos com esses resíduos incorporados;
- Estudo das propriedades de pastas e/ou concretos à longa duração;
- Aproveitamento dos resíduos aqui utilizados para produção de concretos e artefatos, contribuindo na eliminação dos problemas ambientais de disposição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – NBR – 5739/1994 - concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos

ADRIANO, D.C.. Utilization and disposal of fly ash and other coal residues in terrestrial ecosystems: a review. *Journal of Environmental Quality*. v.9, n.3, p.33-344, 1980.

ALIGIZAKI, K. K., 2006, “Poro structure of cement-based materials: Testing, interpretation and requirements”. In: *Modern concrete technology series*, v. 12, cap. Mercury intrusion porosimetry. Taylor & Francis, London and New York.

ANDRADE, A., 1995. Caracterização das cinzas volantes do carvão de Candiota. Master’s thesis, Federal University of Rio Grande do Sul, Brazil.

ANGULO, S. C., GUILGE, M. S., QUARCIONI, V. A., SILVA, R. B., CINCOTTO, M. A., 2015, “Rehydration of cement fines: a TG / calorimetry study”. In: *Progress of recycle in the built environment conference*, São Paulo. RILEM Proceedings PRO 101, ISBN: 9781510822504.

ANJOS, M. A. MARTINELLI, A. E., 2008 “Caracterização do resíduo da biomassa da cana-de-açúcar para aplicação em pastas cimentícias”, 18º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas - PE: CEBECiMat .

ANTONI, M.; ROSSEN, J.; MARTIRENA, F.; SCRIVENER, K.L.. 2012. Cement. Substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cement and Concrete Research*. V. 42. P. 1579-1589.

ARLIGUIE, G., OLLIVIER, J.P., GRANDET, J., 1982 “Etude de l’effet retardateur du zinc sur l’hydratation de la pate de ciment Portland”, *Cement and Concrete Research*, v. 12, pp. 79–86.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, “Cimento Portland – Determinação da perda ao fogo”: NBR 5743. Rio de Janeiro, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1996 , “Cimento Portland – Determinação da Resistência à Compressão – Método de Ensaio”: NBR 7215, Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1996 , “Cimento Portland – Determinação da Resistência à Compressão – Método de Ensaio”: NBR 7215, Rio de Janeiro.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 1992. “Materiais – Pozolânicos”. NBR – 12653, Rio de Janeiro.

ATAHAN, H. N., OKTAR, O. N. TAŞDEMİR, M. A., 2009 “Effects of water–cement ratio and curing time on the critical pore width of hardened cement paste”, *Construction and Building Materials*, v. 23, n. 3, pp. 1196–1200.

BANFILL, P., FRIAS, M., 2007 “Rheology and conduction calorimetry of cement modified with calcined paper sludge”. *Cement and Concrete Research*, v.37, pp. 184–190.

BATAYNEH, M., MARIE, I., ASI, I., 2007 “Use of selected waste materials in concrete mixes”, *Waste Management*, v.27 ,pp: 1870–1876.

BEDERINA, M.; MAKHLOUFI, Z.; BOUZIANI, T.. Effect of limestone fillers the physic-mechanical properties of limestone concret. *Physics Procedia*. 21(2011) 28-34.

BENTZ, D.,P., 2007 “Transient plane source measurements of the thermal properties of hydrating cement paste”, *Materials and Structures / Materiaux et Constructions*, v.40, n,10, pp:1073-1080.

BERODIER, E., M., J., 2015 “Impact of the Supplementary Cementitious Materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration”, Thèse D.Sc n° 6417, École Polytechnique Fédérale de Lausanne EPFL.

BERODIER, E., SCRIVENER, K., 2015 “Evolution of pore structure in blended systems”, *Cement and Concrete Research*”, v. 73, pp. 25-35.

BERRY, E.E., HEMMINGS, R.T., ZHANG, MIN-HONG, CORNELIUS, B.J., GOLDEN, D.M., “Hidratation in high-volume fly ash concrete binders”, *ACI Materials Journal*, v 91, n° 4, p, 382 – 389, 1994

BETIOLI, A.M. “Influência dos Polímeros MHEC e EVA na Hidratação e Comportamento Reológico de Pastas de Cimento Portland”. 2007 Tese de D.Sc. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.

BLEZARD, R.G., “Reflections on the history of the chemistry of cement”, 1998, SCI Electronic Lecture Paper Series, Society of Chemical Industry, London, U.K, ISSN 1353-114X.

BONAVETTI, V., DONZA, H., RAHHAL, V., IRASSAR, E., “Influence of initial curing on the properties of concrete containing limestone blended cement”, Cement and Concrete Research, v. 30, n.5 , pp. 703–708, 2000.

BRACELPA – Associação Brasileira de Celulose e Papel, Disponível em: <http://www,bracelpa, org, br>, Acesso em: 25 /03/ 2015.

BULENT, Y.; OLGUN, A., 2008 “Studies on cement and mortar containing low-calcium fly ash, limestone, and dolomitic limestone”, Cement & Concrete Composites, v. 30 ,pp. 194–201

BULLARD, J.W., JENNINGS, H.M., LIVINGSTON, R.A., NONAT, A., SCHERER, G.W., SCHWEITZER, J.S., SCRIVENER, K.L., THOMAS, J.J., 2011 “Mechanisms of cement hydration”, Cement and Concrete Research, v.41, n. 12, pp:1208-1223.

BYE, G.C., 1999 “Portland cement: Composition, production and properties”, 2nd ed. , Published by Thomas Telford, 1999, London , ISBN-10:0080299644.

CALLISTER Jr, W.D., RETHWISCH, D.G., 2007 “Materials science and engineering an introduction”, Eighter Edition, Published by John Wiley & Sons, Ltd, ISBN-10:0470419970.

CARVALHO, A.L., 2006 “Avaliação das propriedades mecânicas da argamassa contendo adição de resíduo de carbonato de cálcio gerado na fabricação de celulose”, Dissertação de Mestrado, Prog. de Pós-graduação em Engenharia Civil ,Universidade Federal da Bahia, 125 pp.

CASTILHO J, A. B., 1996, “Diagnóstico de resíduos sólidos industriais em Santa Catarina: perspectivas de valorização na construção civil”, In: Workshop reciclagem e reutilização de resíduos como materiais de construção civil, Anais, São Paulo, pp: 71-78.

CHEREM DA CUNHA, A.L., GONÇALVES, J.P., BÜCHLER, P.M., DWECK, J., 2008 “Effect of metakaolin pozzolanic activity in the early stages of cement type ii paste and mortar hydration”, J. Therm. Anal. Calorim., v. 92 n. 1, pp:115–119.

CHERIAF, M., ROCHA, J. C., 1997 “ Caracterização dos resíduos industriais do estado de Santa Catarina e as possibilidades de valorização na construção civil”, In: Encontro Nacional sobre Edificações e Comunidades Sustentáveis, Canela, Rio Grande do Sul, 1º Anais pp: 81-92.

CHOUDHARY, A.; SHAH, V.; BISHNOI, S.. Effect of low cost fillers on cement hydration. *Construction and Building Materials*. 124 (2016) 533-534.

CORDEIRO, G. C. ; BARROSO, T. R. ; TOLEDO FILHO, R. D. 2017. Enhancement the properties of Sugar Cane Bagasse Ash with high carbon content by a controlled re-calcination process. *KSCE Journal of Civil Engineering*.

CORDEIRO, G. C. ; TOLEDO FILHO, R. D. ; Fairbairn, E. M. R.. 2010. Ultrafine sugar cane bagasse ash: high potential pozzolanic material for tropical countries. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, v. 3, p. 50-58.

CORDEIRO, G. C. ; TOLEDO FILHO, R. D. ; TAVARES, L. M. ; FAIRBAIRN, E. M. R., HEMPEL, S.. 2011. Influence of particle size and specific surface area on the pozzolanic activity of residual rice husk ash. *Cement & Concrete Composites*, v. 33, p. 529-534.

CORDEIRO, G. C. ; TOLEDO FILHO, R. D. ; TAVARES, L. M. M. ; FAIRBAIRN, E. M. R.. 2009. Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture. *Cement and Concrete Research*, v. 39, p. 110-115.

CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. M. R, TAVARES, L. M., OLIVEIRA, C. H. 2004. “Influence of Mechanical Grinding on the Pozzolanic Activity of Residual Sugarcane Bagasse Ash”, In: International RILEM Conference on the use of Recycled Materials in Building Structures, n. 18.

CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E. M. R.. 2009. “Pozzolanic Activity and Filler Effect of Sugar Cane Bagasse Ash in Portland Cement And Lime Mortars”, *Cement & Concrete Composites*, v. 30, pp. 410–418.

CORDEIRO, G. C.. 2006. Utilização de Cinzas Ultrafinas do Bagaço de Cana-De-Açúcar e da Casca de Arroz Como Aditivos Minerais em Concreto, Tese de D.Sc., UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

CORDEIRO, G.C. ; TAVARES, L.M. ; TOLEDO FILHO, R.D. 2016. Improved pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash by selective grinding and classification. *Cement and Concrete Research*, v. 89, p. 269-275.

CORDEIRO, G.C., 2006 “Utilização de Cinzas Ultrafinas do Bagaço de Cana-de-Açúcar e da Casca de Arroz como aditivos minerais em concreto”, Tese de D.Sc. , Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

CORDEIRO, G.C., TOLEDO-FILHO, R.D., FAIRBAIRN, E.M.R., 2009-a, “Effect of Calcination Temperature on the Pozzolanic Activity of Sugar Cane Bagasse Ash”, *Construction and Building Materials*, v. 23, n, 10, pp: 3301-3303.

CORDEIRO, G.C., TOLEDO-FILHO, R.D., FAIRBAIRN, E.M.R., 2010 “Cinza Ultrafina do Bagaço de Cana-de-açúcar: Material Pozolânico de Alto Potencial para Países Tropicais”, *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, v. 3, n.1, pp: 50–67.

CORDEIRO, G.C., TOLEDO-FILHO, R.D., FAIRBAIRN, E.M.R., TAVARES, L. M., OLIVEIRA, C.H., 2004 “Influence of Mechanical Grinding on the Pozzolanic Activity of Residual Sugarcane Bagasse Ash”, In: International RILEM Conference on the use of Recycled Materials in Building Structures, Japan, 2004.

CORDEIRO, G.C., TOLEDO-FILHO, R.D., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E.M.R., 2008 “Pozzolanic Activity and Filler Effect of Sugar Cane Bagasse Ash in Portland Cement And Lime Mortars”, *Cement & Concrete Composites*, v. 30, pp: 410–418.

CORDEIRO, G.C., TOLEDO-FILHO, R.D., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E.M.R., 2009-b “Ultrafine Grinding of Sugar Cane Bagasse Ash for Application as Pozzolanic Admixture in Concrete”, *Cement and Concrete Research*, v. 39, n. 2, pp: 110-115.

CORDEIRO, G.C., TOLEDO-FILHO, R.D., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E.M.R., 2012 “Experimental characterization of binary and ternary blended-cement concretes containing ultrafine residual rice husk and sugar cane bagasse ashes”. *Construction and Building Materials*, v. 29, pp: 641-646.

CORDEIRO, L.N. P., 2009 “Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica”, Dissertação de M,Sc, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009,

CUNHA, A. L. C.; LEMOS, M.S.; METH, S.; GONCALVES, J. P.; DWECK, J. 2011. A study of the particle size effect on the pozzolanic activity of an equilibrium catalyst. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* , v.106, p.805 - 809.

CUNHA, A. L. C.; Lemos, M.S.; METH, S.; GONCALVES, J. P.; DWECK, J. 2011. A study of the particle size effect on the pozzolanic activity of an equilibrium catalyst. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* v.106, p.805 – 809.

CUNHA, A.L.C.; GONÇALVES, J.P.; DWECK, J. Evaluating the Pozzolanic Activity of Spent Catalyst Partially Substituting Type II Portland Cement. 2014. *Key Engineering Materials.* v.634, p.131 - 138.

CYR, M., LAWRENCE, P., RINGOT, E., 2005 “Mineral admixtures in mortars, Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration”, *Cement and Concrete Research*, v, 35, n. 4, pp: 719 -730.

DESCHNER, F., WINNEFELD, F., LOTHENBACH, B., SEUFERT, S., et. al. “Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash”, *Cement and Concrete Research*, v. 42, pp. 1389–1400, 2012.

DWECK J, LEONARDO, R S, CARTLEDGE, F K, REALES, O A M, TOLEDO FILHO, R D. 2016a. Gypsum content determination in Portland cements by thermogravimetry, *J Therm Anal Calorim* v.123, p.1053 – 1062.

DWECK, J BÜCHLER, P. M., COELHO, A.C.V., CARTLEDGEC, F.K., 2000 “Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate”, *Thermochimica Acta* v.346 , pp: 105 – 113.

DWECK, J., CHEREM DA CUNHA, A.L., PINTO, C.A., GONÇALVES, J.P., BÜCHLER, P.M., 2009 “Thermogravimetry on calcined mass basis – Hydrated cement phases and pozzolanic activity quantitative analysis”, *J. Therm. Anal. Calorim.*; v.97,pp: 85 – 89.

DWECK, J.; LEONARDO, R.S.; CARTLEDGE, F.K.; REALES, O. A. M.; TOLEDO FILHO, R. D.. Gypsum content determination in Portland cements by thermogravimetry. *J. Therm Anal Calorim* (2016) 123:1053–1062.

DWECK, J.; MELCHERT, M. B. M.; CARTLEDGE, F. K.; LEONARDO, R. S.; TOLEDO FILHO, R. D. A.. 2016b. comparative study of hydration kinetics of different

cements by thermogravimetry on calcined mass basis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.128, p.1335 – 1342.

DWECK, J.; MELCHERT, M. B. M.; VIANA, M. M.; CARTLEDGE, F. K.; BÜCHLER, P. M. 2013. Importance of quantitative thermogravimetry on initial cement mass basis to evaluate the hydration of cement pastes and mortars. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. v.113, p.1481 – 1490.

DWECK, J.; MELCHERT, M. B. M.; VIANA, M. M.; CARTLEDGE, F. K.; BÜCHLER, P. M., 2013 “Importance of quantitative thermogravimetry on initial cement mass basis to evaluate the hydration of cement pastes and mortars”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, v.113, pp: 1481-1490.

FAIRBAIRN, E.M. R. ; PAULA T.P. ; CORDEIRO, G.C. ; AMERICANO, B. B. ; TOLEDO FILHO, R. D. . 2012. Avaliação da substituição parcial de clínquer por cinza de bagaço de cana: redução de emissão de CO₂ e potencial de créditos de carbono. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, v. 5, p. 229-251.

FAIRBAIRN, E.M.R. ; AMERICANO, B.B. ; CORDEIRO, G.C. ; PAULA, T.P. ; TOLEDO FILHO, R.D. ; SILVOSO, M.M. 2010. Cement replacement by sugar cane bagasse ash: CO₂ emissions reduction and potential for carbon credits. *Journal of Environmental Management*, v. 91, p. 1864-1871.

FERRETE, L. S., 2004 “Zeólitas de cinzas de carvão: Síntese e Uso”, Tese de D.Sc.. Programa de pós-graduação em engenharia de minas, metalurgia e de materiais. Escola de engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

FONTES, C. M.A. 2003. Potencialidades da cinza de lodo de estações de tratamento de esgotos como material suplementar para a produção de concretos com cimento Portland. Tese de D.Sc., UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FONTES, C.M.A. ; Toledo Filho, R.D. ; BARBOSA, M. C. . 2016. Sewage sludge ash (SSA) in high performance concrete: characterization and application. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, v. 9, p. 989-1006.

FRAAY, A.L.A., BIJEN, J.M., de HANNA, Y. M., 1989 “The reaction of fly ash in concrete, A critical examination, *Cement and Concrete Research*”, v.19, n. 2, pp:, 235 -246.

FRÍAS, M., VILLAR, E., SAVASTANO, H. 2011. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. *Cement and Concrete Composites* V. 33, Pages 490-496.

GARCÉS, P., PÉREZ, M., CARRIÓN, P., GARCÍA-ALCOCEL, E., PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M.V. 2008. Mechanical and physical properties of cement blended with sewage sludge ash. *Waste Management*. Volume 28, Issue 12, Pages 2495-2502.

GENAZZINI, C., GIACCIO, G., RONCO, A., ZERBINO, R., 2005 “Cement-based materials as containment systems for ash from hospital waste incineration”, *Waste Management* , v.25 pp: 649–654.

GLASSER, F.P., 1989 “Chemical, mineralogical and micro structural changes occurring in hydrated slag cement blends”, In: Skalny J, Mindess S, Eds, *Materials Science of Concrete*, American Ceramic Society, v. II, pp:41 – 81.

GONÇALVES, J. P ; TAVARES, L. M. M. ; TOLEDO FILHO, R. D. ; FAIRBAIRN, E. M. R. . 2009. Performance evaluation of cement mortars modified with metakaolin or ground brick. *Construction & Building Materials*, v. 23, p. 1971-1979.

GONÇALVES, J. P ; TOLEDO FILHO, R. D. ; FAIRBAIRN, E. M. R. 2006. Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland contendo resíduo cerâmico por meio de análise térmica. *Ambiente Construído (São Paulo)*, v. 6, p. 83-94.

GUTTERIDGE, W.A., DALZIEL, J.A., 1990 “Filer cement: The effect of the secondary component on the hydration of Portland cement. Part I. A fine non-hydraulic filer”, *Cement and Concrete Research.*, v.20, pp: 778-782.

HAWKINS P, TENNIS PD, DETWILER RJ. The use of limestone in Portland cement a state-of the art review. Illinois: Portland Cement Association; 2003. p. 7.

HOPPE FILHO, J., 2008 “Sistema cimento, cinza volante e cal hidratada: Mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto”, Tese de D.Sc., Departamento de Engenharia da construção civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

HOPPE FILHO, J., MEDEIROS, M.H.F., PEREIRA, E., HELENE, P., ISAIA, G.C. , 2013 “High-Volume Fly Ash Concrete with and without Hydrated Lime: Chloride

Diffusion Coefficient from Accelerated Test”, Journal of Materials in Civil Engineering, v. 25, pp. 411-418.

<http://www.cientec.rs.gov.br/index.php?model=busca&palavraChave=cimento+Portland&dataInicio=&dataFim=> Publicação 09/04/2012 às 13:08:00 (CIENTEC)

IZIDORO, J.C., 2013 “Síntese e caracterização de zeólitas pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão”, Tese de D.Sc., Instituto de pesquisa energéticas e nucleares, IPEN/USP.

KADA-BENAMEUR, H., WIRQUIN, E., DUTHOIT, B., 2000 “Determination of apparent activation energy of concrete by isothermal calorimetry”, Cement and Concrete Research, v.30, n. 2, pp:301-305.

KAKALI, G., TSIVILIS, S., AGGELI, E., BATI, M., 2000 “Hydratation products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO₃”, Cement and Concrete Research, v.30, n.7, pp, 1073 -77.

KIHARA, Y.; SHUKUZAWA, J.K. (1984). Estudo Mineralogico de Pozolanas de Cinzas Volantes por Difrtometria de Raios X. Ceramica, v. 30, n. 171, p. 87-93.

KOKABA, V., GALLUCCI, E., SCRIVENER, K.L., 2012 “ Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes. Cement and Concrete Research., v.42 ,pp: 511–525.

KOSMATKA, S.H., KERKHOFF, B., PARANESE, W.C., MACLEOD, N.F., MCGRATH, R.J., 2002 “Design and control of concrete mixtures”, EB101, 7th, edition, Cement ssociation of Canada, Ottawa, Ontario, Canada, pp:368 .

LÉBEIS, V.D.L., 2002 “Viabilidade do uso do resíduo da fabricação do papel em argamassa”, 96p, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

LEI 12.305/2010 – Política Nacional de Resíduos Sólidos

LEMOS, M. S.; CUNHA, A. L. C.; DWECK, J.. 2017. A study of cement type I hydration partially substituted by Brazilian spent cracking catalyst fines. JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY. , v.1, p.1 – 8.

LEMOS, M. S.; CUNHA, A. L. C.; Dweck, J.. A study of cement Type II hydration partially substituted by Brazilian spent cracking catalyst fines. *JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY.* , v.1, p.1 - 14.

LEVANDOWSKI, J., KALKREUTH, W., 2009 “Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant”, Paraná, Brasil, *International Journal of coal geology*,v. 77, pp. 269-281.

LIN, K.L., 2005 “The influence of municipal solid waste incinerator fly ash slag blended in cement pastes”, *Cement and Concrete Research*, v. 35, pp: 979–986.

LIU, Z. & WINSLOW, D., 1995 “Sub-distributions of pore size: A new approach to correlate pore structure with permeability”, *Cement and Concrete Research*, v. 25, n. 4, pp. 769–778.

LOHTIA, R. P. e JOSHI, R. C., “Mineral Admixtures”. In: RAMACHANDRAN, V. S. (ed), *Concrete Admixture Handbook - Properties, Science, and Technology*, 2nd ed., chapter 10, United States of America, Noyes Publications, pp. 657 – 739, 1995.

LOO, S.V. & KOPPEJAN, J., 2003 “Handbook of Biomass Combustion and Co-firing”, Twente University Press, The Netherlands.

LOTHENBACH B, SAOUT GL, GALLUCCI E, SCRIVENER K. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cem Concr Res.* 2008;38:848–60.

LOTHENBACH, B., SCRIVENER, K.L., HOOTON, R.D., 2011 “Supplementary Cementitious Materials”, *Cement and Concrete Research*, v. 41, pp: 1244–1256.

MALEK, B., IQBAL, M, IBRAHIM, A., Use of selected waste materials in concrete mixes, *Waste Management* 27 (2007) 1870–1876.

MARTIN, L. H. J.; WINNEFELD, F.; TSCHOPP, E.; MULLER, C. J.; LOUTHENBACH, B. Influence of fly ash on the hydratation of calcium sulfoaluminate cement. Volume 95, Maio 2017, pg. 152-163.

MASSAZZA, F. Pozzolana and pozzolannic cements. IN: *Lea’s chemistry of cement and concrete*. Edited by Peter C Hewlett. Fourth Edition. 1998.

MEHTA, P.K., MONTEIRO, P.J.M., 2008 “ *Concreto Microestrutura, Propriedades e Materias*”, 2ª Ed, 2008 - Editora Ibracon.

MELCHERT, M. B. M.; VIANA, M.M.; LEMOS, M.S.; DWECK, J.; BÜCHLER, P. M.. 2011. Simultaneous solidification of two catalyst wastes and their effect on the early stages of cement hydration. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.105, p.625 – 633.

MELCHERT, M.B.M., VIANA, M.M., LEMOS, M.S., DWECK, J., BUCHLER, P.M.; 2011 “Simultaneous solidification of two catalyst wastes and their effect on the early stages of cement hydration”, *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 105, pp:625–633.

MELCHERT, MAURA BERGER MALTEZ; VIANA, MARCELO MENDES; DWECK, J. 2017. Simultaneous Use of Two Catalytic Wastes to Cement in Sustainable Construction Materials. *Key Engineering Materials*. v.634, p.121 - 130, 2014.

MÉNDEZ, R., BORRACHERO, M.V., PAYÁ, J., MONZÓ, J. 2012. Mechanical strength of lime-rice husk ash mortars: a preliminary study. *Key Engineering Materials*. V. 517, pp. 495-499.

MENÉNDEZ, G., BONAVENTI, V., IRASSAR, E.F., 2003 “Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag”, *Cement & Concrete Composites*, v. 25, pp: 61–67.

MODOLO, R., SENF, F.L., FERREIRA, V.M., LABRINCHA, J.A., TARELHO, L.A., 2006 “Lime-mud from pulp and paper mills effects in cement based materials”, Department of Civil Engineering/CICECO, University of Aveiro (UA), Aveiro, Portugal.

MOESGAARD, M., HERFORT, D., STEENBERG, M., KIRKEGAARD, L.F., YUE, Y, 2011 “Physical performances of blended cements containing calcium aluminosilicate glass powder and limestone”, *Cement and Concrete Research* , v.41 ,pp: 359–364.

MOISÉS, F., VILLAR-COCINÃ, E., SÁNCHEZ DE ROJAS, MI, VALENCIA-MORALES, V. 2005. The effect that different pozzolanic activity methods has on the kinetic constants of the pozzolanic reaction in sugar cane straw-clay ash/lime systems: Application of a kinetic–diffusive model. *Cement and Concrete Research*. V. 35, 2137 – 2142.

MOSTAFA, N.Y., BROWN, P.W., 2005 “Heat of hydratation of high reactive pozzolans in blended cements: isothermal conduction calorimetry”, *Termochimica Acta*, v. 435, n. 2, pp: 162 – 167.

MULLICK, A.K., 2007. "Performance of concrete with binary and ternary cement blends", *The Indian concrete journal*, v.81,n.1, pp:15 – 22.

NEVES JUNIOR, A ; LEMOS, M. S. ; TOLEDO FILHO, R. DIAS; DWECK, J.; FAIRBAIRN, E. M. R. 2013. Early stages hydration of high initial strength Portland cement. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 113, p. 659-665.

NEVES JUNIOR, A. ; VIANA, M. M.; MAZZA, S. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; DWECK, Jo. 2017. A study by NCDTA and TG of a coal power unit waste effects on the early hydration stages of Type II Portland cement. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 127.

NEVES JUNIOR, A., TOLEDO-FILHO, R.D. ; FAIRBAIRN, E. M. R.; DWECK, J., 2013 "CO₂ sequestration by high initial strength Portland cement pastes", *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 112, pp: 1-8.

NEVES JUNIOR, A.; TOLEDO FILHO, R. DIAS; DWECK, J.; FAIRBAIRN, E. M. R. 2017. A study of CO₂ capture by high initial strength Portland cement pastes at early curing stages by new non-conventional thermogravimetry and non-conventional differential thermal analysis. *JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY.* , v.1, p.1 - 12.

NEVES JUNIOR, A.; TOLEDO FILHO, R. DIAS; DWECK, J.; FAIRBAIRN, E. M. R.. 2013. CO₂ sequestration by high initial strength Portland cement pastes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* , v.112, p.1 - 8.

NEVES JUNIOR, A.; TOLEDO FILHO, R. DIAS; DWECK, J.; FAIRBAIRN, E. M. R.. 2014. A study of the carbonation profile of cement pastes by thermogravimetry and its effect on the compressive strength. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* , v.116, p.69 - 76.

NEVES JUNIOR, A.; TOLEDO FILHO, R. DIAS; DWECK, J.; FAIRBAIRN, E. M. R.. 2015. The effects of the early carbonation curing on the mechanical and porosity properties of high initial strength Portland cement pastes. *Construction & Building Materials. Fator de Impacto(2016 JCR): 3,1690*, v.77, p.448 - 454.

NEVES JUNIOR, A.; TOLEDO FILHO, R. DIAS; DWECK, J.; FAIRBAIRN, E. M. R.. 2017. A study by NCDTA and TG of a coal power unit waste effects on the early

hydration stages of Type II Portland cement. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.129, p.85 - 102.

NEVILLE, A.M., 2000 “Properties of Concrete”, 4th edition, Pearson Education Asia, England, Indian Reprint.

NORTON, F.H., 1973. “Introdução a Tecnologia Cerâmica”, Editora Edgard Blucher Ltda.

OBERNBERGER, I., BIEDERMANN, F., WIDMANN, W., RIEDL, R., 1997 “Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions”, *Biomass and Bioenergy*, v 12, pp: 211–224.

ODLER, I., 1998 Capítulo 6: “Hydration, setting and hardening of Portland cement”. In: *Lea’s chemistry of cement and concrete*, Peter C. Hewlett (ed), Arnold, London, pp. 241-297, 2004.

OEY, T., KUMAR, A., BULLARD, J.W., NEITHALATH, N., SANT, G., 2013 “The Filer Effect: The Influence of Filer Content and Surface Area on Cementitious Reaction Rates”, *Journal of the American Ceramic Society*. v.96 , pp:1978-1990.

OUYANG, X.; KOLEVA, D.A.; BRUEGEL, K..Understanding the adhesion mechanisms between C-S-H and filers. *Cement and Concrete Research*. Volume 100, October 2017, Pg. 275-283.

PAIVA, O., A. 2016. Durabilidade de concretos contendo cinza do bagaço da cana-de-açúcar. Tese de D.Sc., COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

PANE, I., HANSEN, W., 2005 “Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis”, *Cement and Concrete Research*, v. 35, pp:1155–1164.

PANG, X., BENTZ, D.P., MEYER, C., FUNKHOUSER, G.P., DARBE, R., 2013 “A Comparison Study of Portland Cement Hydration Kinetics as Measured by Chemical Shrinkage and Isothermal Calorimetry” *Cement and Concrete Composites*. v.39, pp: 23–32.

PATEL, J.D., SHETH, A.J, 2014 “High performance concrete using quaternary blend”, *International journal of innovative researche in advanced engineering (IJIRAE)* ISSN: 2349-2163, v.1 , n. 5 .

PAYÁ J, MONZÓ J, BORRACHERO MV, VELÁZQUEZ S. 2007. The chemical activation of pozzolanic reaction of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) in lime pastes. *Advances in Cement Research*; V. 19:9–16.

PAYÁ J., MONZÓ J., BORRACHERO M.V., VELÁZQUEZ S. 2004. Chemical activation of pozzolanic reaction of fluid catalytic cracking residue (FC3R) in lime pastes. Part I: thermal analysis. *Advances in Cement Research*; V. 16. Pp 123–30.

PAYÁ, J., MONZO, J., BORRACHERO, M. V. 2002. “Sugar-Cane Bagasse Ash (SCBA): Studies on Its Properties for Reusing in Concrete Production”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 77, n. 3, pp. 321-325.

PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, V. 1999. Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) An excellent mineral by-product for improving early-strength development of cement mixtures. *Cement and Concrete Research*. V. 29, pp. 1773-1779.

PINHEIRO, R.M., VIEIRA, C.M.F., SÁNCHEZ, R., MONTEIRO, S.N., 2007. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, Caracterização de resíduo de papel, 51º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2007,

Pinheiro, S.C. 2015. 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 de D.Sc., COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

PINHEIRO, S.C., 2015 “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 de D.Sc. , Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

POPPE, ANNE-MIEKE & GEERT DE SCHUTTER, 2005 “Modelling of the Heat Development During Cement Hydration in Self-compacting Concrete”, *The Second North American Conference on the Design and Use of Self-Consolidating Concrete (SCC) and the Fourth International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete*, Ed, S Shah, 2005, 271–277, Print.

QUARCIONI, V.A., 2008 “Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento portland : estudo em pasta. Tese de D.Sc., Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Construção Civil.

QUEROL, X.; FERNÁNDEZ-TURIEL, J.L; LÓPEZ-SOLER, A. (1995) Trace elements in coal and their behavior during combustion in a large power station. *Fuel*, 74 (3): 331-343.

QUINA, M.J., BORDADO, J.C., QUINTA-FERREIRA, R.M., 2008 “Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: an overview, *Waste Management*, v.2, pp:2097–2121,

QUINA, M.J.; SANTOS, R.C.; BORDADO, J.C.; QUINTA-FERREIRA, R.M., 2008 “Characterization of air pollution control residues produced in a municipal solid waste incinerator in Portugal”. *Journal of Hazardous Materials*.v.152, n.2, pp: 853–869.

RAJAMMA, R., BALL, R.J., TARELHO, L.A.C., ALLEN, G.C., LABRINCHA, J.A., FERREIRA, V.M, 2009 “Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials”, *Journal of Hazardous Materials*,v.172, pp: 1049–1060.

RAMACHANDRAN, V.S., 2001 “Thermal Analysis”, In: Ramachandran, V. S., Beaudoin, J. J. (eds), *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology – Principles, Techniques, and Application*, 1 ed., Capitulo 4, Noyes Publications, New Jersey, pp:127-169.

RANGEL, B.F., VIANA, M.M., FONSECA, M.V.A., DWECK, J., TAVARES, L.M., 2015 “Thermal characterization of a new green ceramic material by heating microscopy, thermogravimetry and differential thermal analysis”, *J. Therm. Anal. Calorim.* v.121, pp:115–125.

REJINI R., BALL, R.J., TARELHOC, L.A.C., ALLENB, G.A., LABRINCHAD, J.A, FERREIRA, V.A, Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 1049–1060.

ROHDE, G. M., ZWONOK, O., CHIES, F., SILVA, N.I.W., 2006 “ Cinzas de carvão fóssil no Brasil – Aspectos técnicos e ambientais”, Porto Alegre: CIENTEC, V, 1(202P), 2006,

ROSSLER, M., ODLER, I., 1985 “Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated Portland cement pastes. I – Effect of porosity”, *Cement and Concrete Research*, v. 15, n. 2, pp:. 320-330.

ROSSLER, M., ODLER, I., 1985 “Investigations on the relationship between porosity, structure and strength of hydrated Portland cement pastes. II – Effect of pore

structure and the degree of hydrated”, *Cement and Concrete Research*, v. 15, n. 32, pp: 401-410.

SABEDOT, S.; SUNDSTRON, M. G.; BÖER, S. C.; SAMPAIO, C. H.; DIAS, R. G. O., RAMOS, C. G. 2011. Caracterização e aproveitamento de cinzas da combustão de carvão mineral geradas em usinas termelétricas. In: *Anais do III Congresso de Carvão Mineral*.

SABIR, B.B., WILD, S., . BAI, J., 2001 “Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: review”, *Cement and Concrete Composites*, v..23, pp:441-454.

SABIR, B.B., WILD, S., . BAI, J., 2001. “Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: review”, *Cement and Concrete Composites*, v..23, pp: 441-454.

SANTOS, P.S., 1989 “ *Ciencia e Tecnologia das Argilas*”. 2ª Edição, Revisada e Ampliada. Vol. 01. Editora Edgard Blucher Ltda. 1989.

SCRIVENER, K.L. & KIRKPATRICK, R.J., 2008 "Innovation in use and Research on Cementitious Material”, *Cement and Concrete Research*, v.38, pp:128–136.

SCRIVENER, K.L., 2009 “Nanotechnology and Cementitious Materials”, In: Bittnar, Z.; Bartos, P,J,M.; Nemecek, J.; Smilauer, V.; Zeman, J., editors, *Proceedings of the NICOM3, Nanotechnology in Construction 3, XIV*, pp, 37-47, 2009,

SCRIVENER, K.L., CABIRON, J.L., LETOURNEUX, R., 1999 “High-performance concretes from calcium aluminate cements”. *Cement and Concrete Research*, v. 29, pp: 1215–1223.

SCRIVENER, K.L., FÜLLMANN, T., GALLUCCI, E., WALENTA, G. BERMEJO, F., 2004 “Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods”, *Cement and Concrete Research*,v. 34, pp: 1541–1547.

SCRIVENER, K.L., NONAT, A., 2011 “Hydration of Cementitious Materials, Present and Future”, *Cement and Concrete Research*, v. 41, pp:651–665.

SILVA, N.I.W.J.R., CHIES, F., ZZWONOK, O.,1997 “Uso de cinzas de carvão na Construção Civil, I Encontro nacional sobre edificações e comunidades sustentáveis, *Anais, Canela – RS*, pp: 15 – 20.

SILVA, R. B. ; FONTES, C. M. A. ; LIMA, P. R. L. ; GOMES, O. F. M. ; LIMA, L.G.L.M. ; MOURA, R. C. A.; Toledo Filho, R. D. 2015. Cinzas de biomassa geradas na

agroindústria do cacau: caracterização e uso em substituição ao cimento. *Ambiente Construído (Online)*, v. 15, p. 321-334.

SILVA, F. G. S.; JUNIOR, R. A. F.; SILVA, J. S.; PINTO, K. W.; ANDRADE, H. M. C.; DWECK, J; GONÇALVES, J. P. 2015. Hydration of the equilibrium catalyst (Ecat) calcium hydroxide system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* , v.120, p.1089 – 1098.

SINGH, N.B., SINGH, V.D., RAI, S., 2000 “Hydration of bagasse ash-blended Portland cement”, *Cement and Concrete Research*, v.30, pp: 1485–1488.

SIQUEIRA, I. S., 2014, “Influência da Adição de Polpas Celulósicas de Pinho e Eucalipto na Hidratação e Comportamento Mecânico de Pastas de Cimento”, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.

SOUZA, L. M. S.; FAIRBAIRN, E. M. R. ; TOLEDO FILHO, R. D. ; Cordeiro, G. C.. 2014, Influence of initial CaO/SiO₂ ratio on the hydration of rice husk ash-Ca(OH)₂ and sugar cane bagasse ash-Ca(OH)₂ pastes. *Química Nova (Impresso)*, v. 1, p. 1.

SOUZA, P. S. L.; DAL MOLIN, D. C. C.. Estudo da Viabilidade do Uso de Argilas Calcinadas, como Pozolanas de Alta Reatividade. IX Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído. Foz do Iguaçu – Paraná – Brasil.

STARK, J., MÖSER, B., BELLMANN, F., 2007 “Nucleation and growth of C-S-H phases on mineral admixtures”. *Advances in Construction Materials 2007*, pp 531-538.

TAYLOR, H,F,W, 1997 “Cement Chemistry”, 2 ed. London: Telford Publishing, ISBN-10: 0727725920

TAYLOR, H.F.W, 1950 “Hydrated Calcium Silicates, Part I, Compound Formation at Ordinary Temperatures”, *Journal of the Chemistry Society*, pp: 3682-3690.

TIMOSHENKO, S,P,, GOODIER, J,N,, *Theory of Elasticity*, 1980,

TOLEDO FILHO, R. D.; GONÇALVES, J. P ; AMERICANO, B. B. ; FAIRBAIRN, E. M. R. 2007. Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in Brazil. *Cement and Concrete Research*, v. 37, p. 1357-1365.

TOLEDO-FILHO R.D., GONÇALVES, J.P., AMERICANO, B.B., FAIRBAIRN, E.M.R., 2007 “ Potential for use of crushed waste calcined-clay brick as a supplementary cementitious material in Brazil”, *Cement and Concrete Research*, v. 37, pp:1357–1365.

WANG, S., MILLER, A., LLAMAZOS, L., FONSECA, F., BAXTER, F., 2008 “Biomass fly ash in concrete: mixture proportioning and mechanical properties”, *Fuel*,v.87, pp:365–371.

WARPECHOWSKI DA SILVA, N. I.; CALARGE, L.M.; CHIES, F.; MALLMANN, J. E., C.; ZWONOK, O. (1999). Caraterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. *Cerâmica*, São Paulo, v. 45, n. 296, p. 184-187.

WEERACHART, T., TIRASIT, S., CHAI, J., KRAIWOOD, K., ANEK, S., 2007 “Use of waste ash from palm oil industry in concrete”, *Waste Management*, v. 27, pp: 81–88.

WEERDT, K., HAHA, M.B., SAOUT, G.L., KJELLSSEN, K.O., JUSTNES, H., LOTHENBACH, B., 2011 “Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash, *Cement and Concrete Research* , v.41, pp: 279–291.

WOLF, E., 2008 “O uso do lodo de estação de tratamento de água e resíduos da indústria de celulose (dregs, grits e lama de cal) na produção de cerâmica vermelha”, Tese de D.Sc. , Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais.

WOLF, J., 2010, “Influencia do teor de calcário na carbonatação de argamassas de cimento branco”, Tese de D.Sc., Programa de Pós-Graduação de em Engenharia Civil, Escola de Engenharia, Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

XU, G.; TIAN, Q.; MIAO, J.; LIU, J.. Early-age hydratio and mechanical of high volume slag and fly ash concrete at diferente curing temperatures. *Construction and Building Materials*. 149 (2017) 367-377.

ANEXO I

As Figuras abaixo mostram os gráficos aquisitados das análises térmicas das diferentes pastas nas idades de 4h, 12h e 24 horas, e nas idades de 7d, 28d e 90 dias.

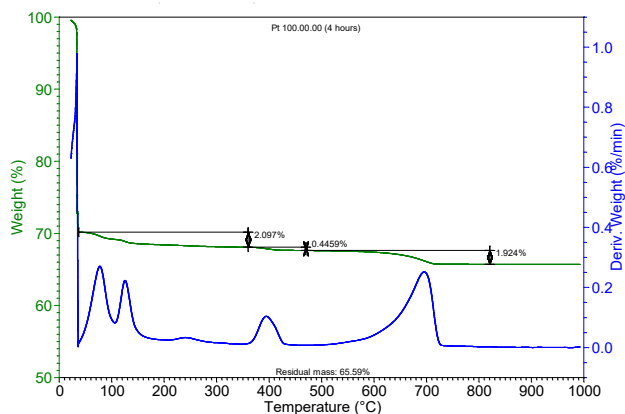


Figura A.1 – Curva TG e DTG das pastas de referencia (Pt 100.00.00) com 4 horas.

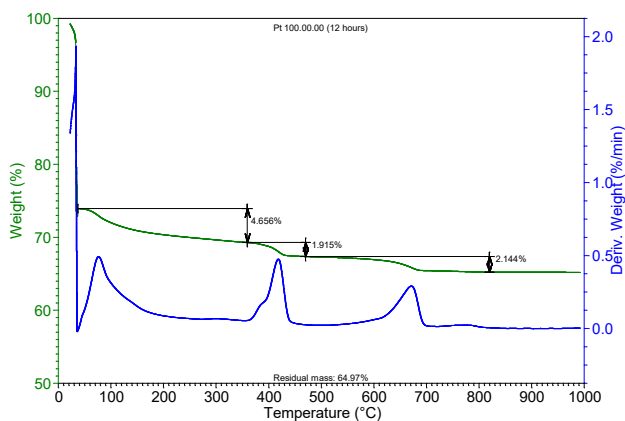


Figura A.2 – Curva TG e DTG das pastas de referencia (Pt 100.00.00) com 12 horas.

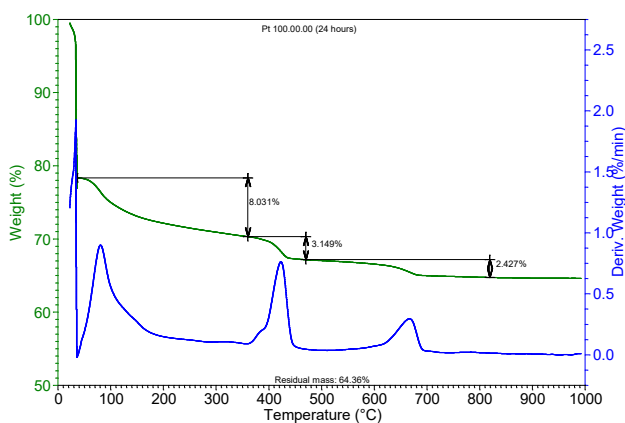


Figura A.3 – Curva TG e DTG das pastas de referencia (Pt 100.00.00) com 24 horas.

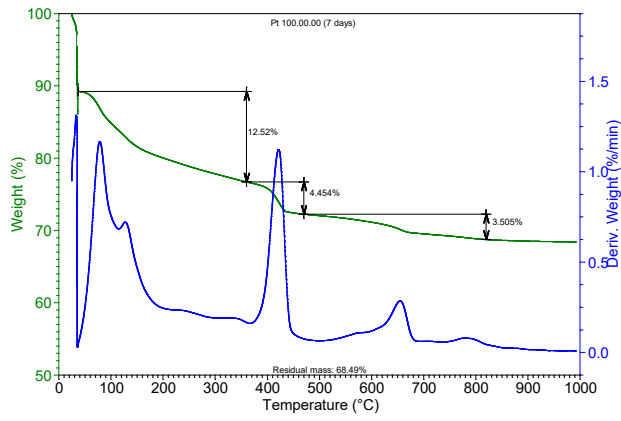


Figura A.4 – Curva TG e DTG das pastas de referencia (Pt 100.00.00) com 7 dias.

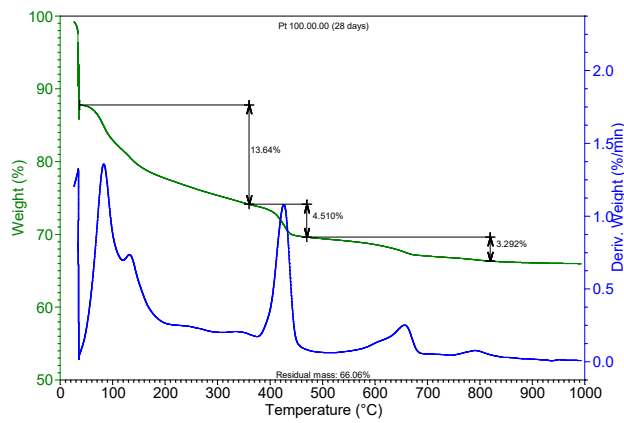


Figura A.5 – Curva TG e DTG das pastas de referencia (Pt 100.00.00) com 28 dias.

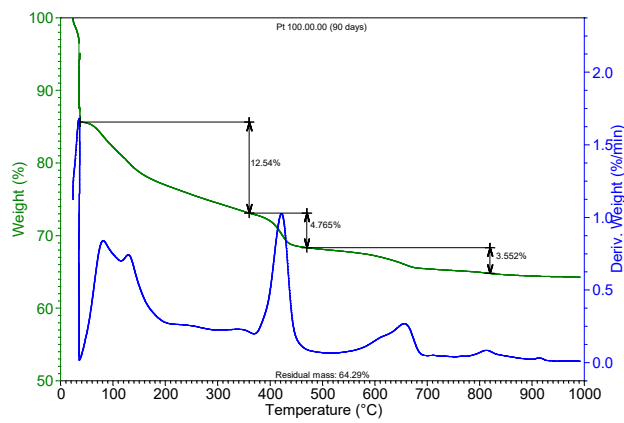


Figura A.6 – Curva TG e DTG das pastas de referencia (Pt 100.00.00) com 90 dias.

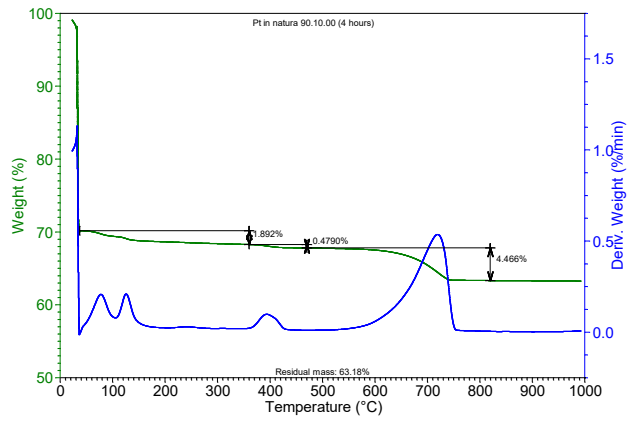


Figura A.7 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.10.00) com 4 horas.

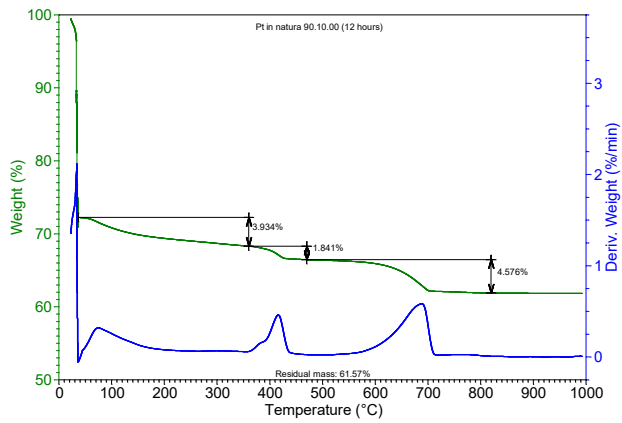


Figura A.8 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.10.00) com 12 horas.

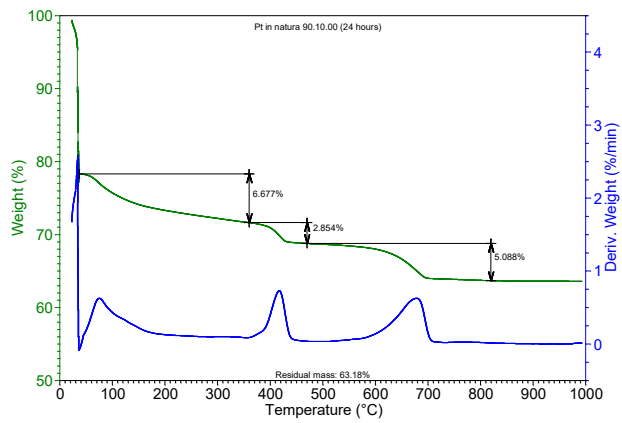


Figura A.9 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.10.00) com 24 horas.

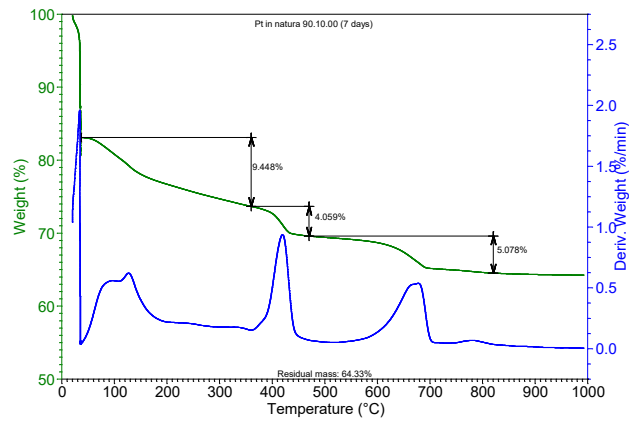


Figura A.10 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.10.00) com 7 dias.

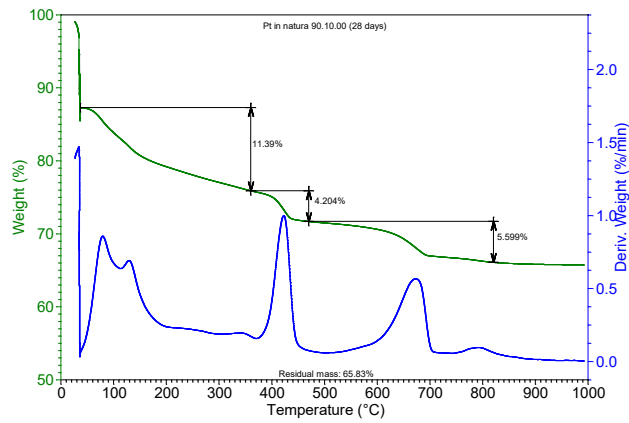


Figura A.11 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.10.00) com 28 dias.

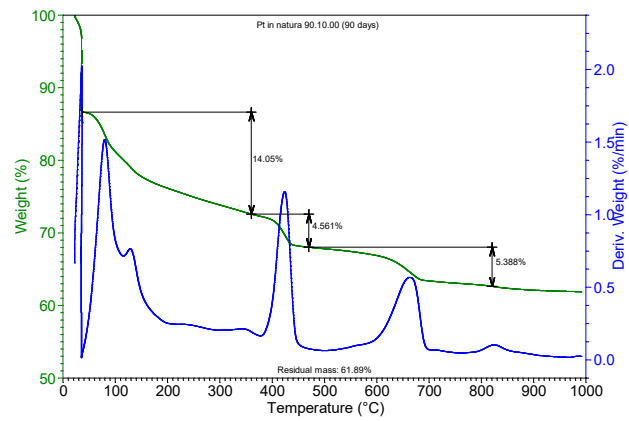


Figura A.12 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.10.00) com 90 dias.

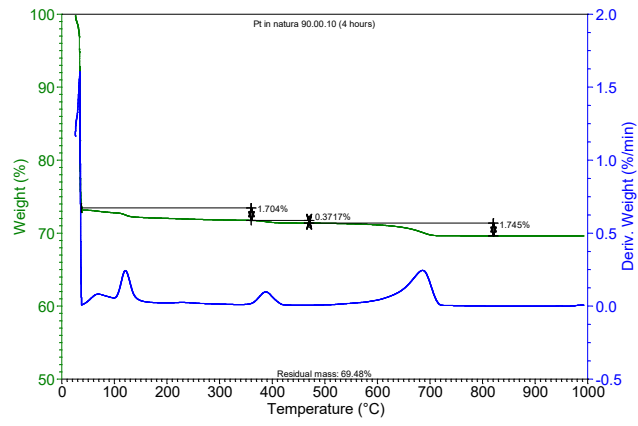


Figura A.13 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.00.10) com 4 horas.

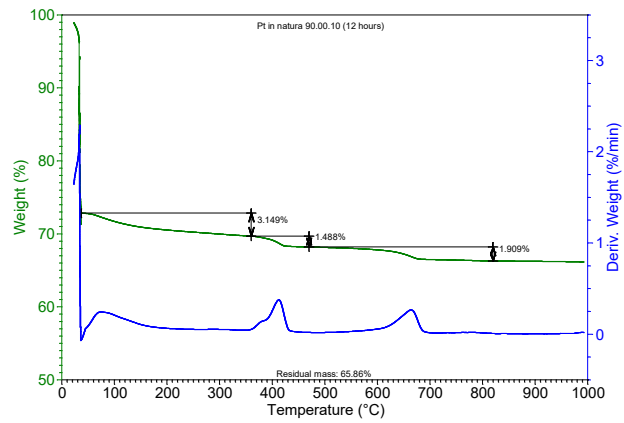


Figura A.14 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.00.10) com 12 horas.

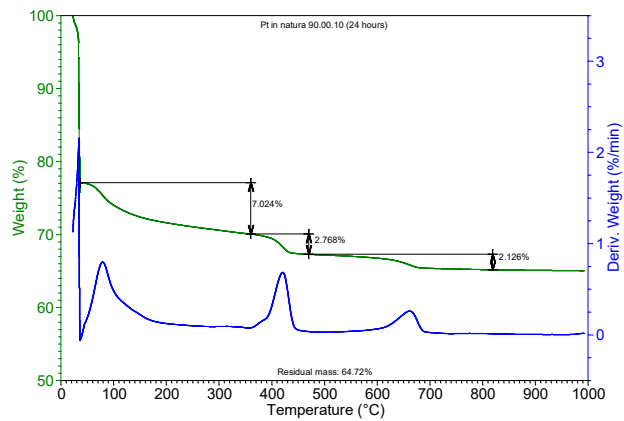


Figura A.15 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.00.10) com 24 horas.

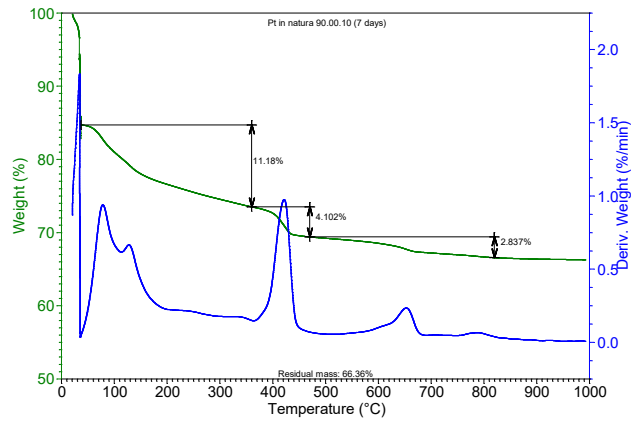


Figura A.16 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.00.10) com 7 dias.

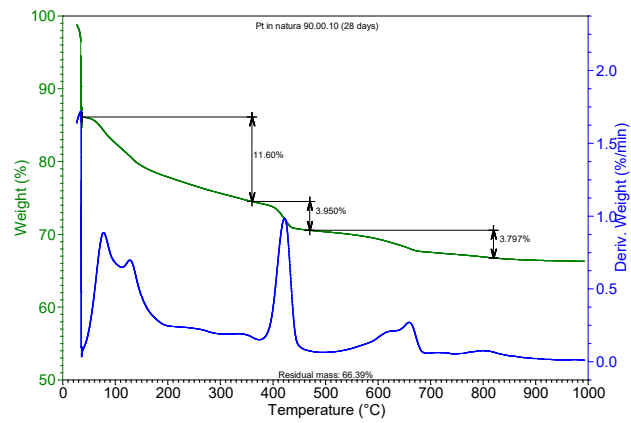


Figura A.17 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.00.10) com 28 dias.

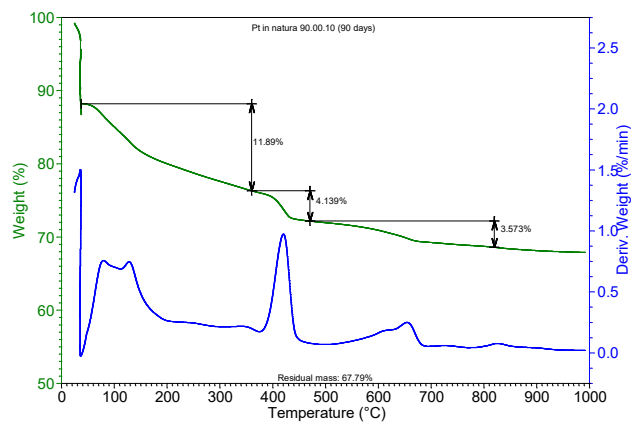


Figura A.18 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 90.00.10) com 90 dias.

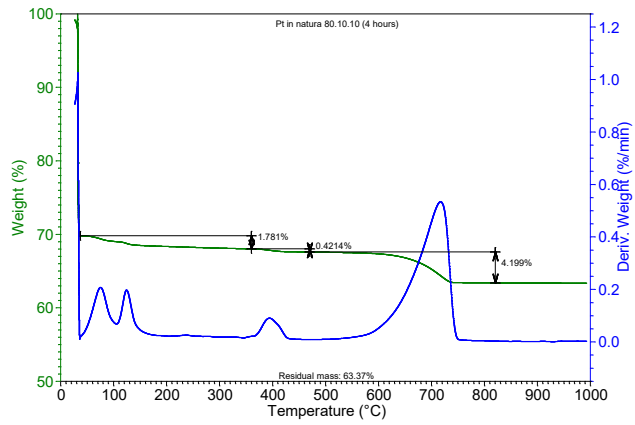


Figura A.19 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 80.10.10) com 4 horas.

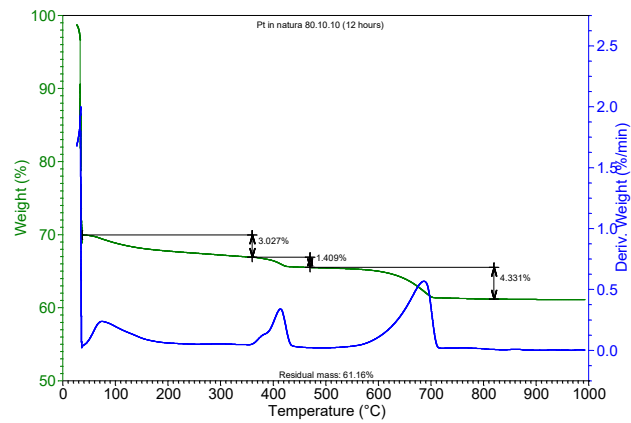


Figura A.20 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 80.10.10) com 12 horas.

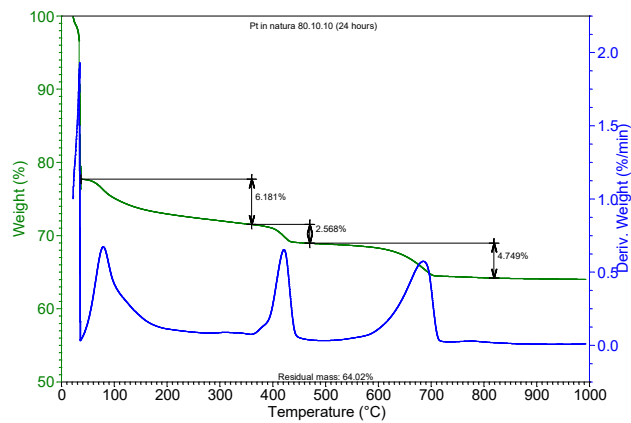


Figura A.21 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 80.10.10) com 24 horas.

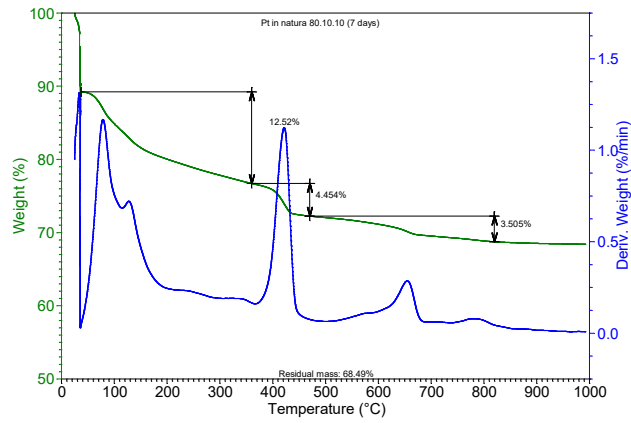


Figura A.22 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 80.10.10) com 7 dias.

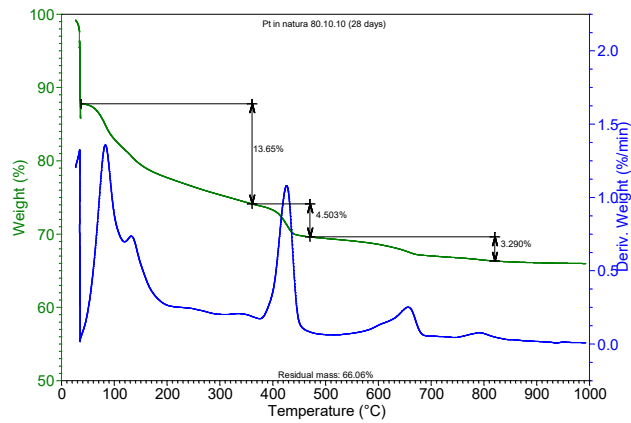


Figura A.23 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 80.10.10) com 28 dias.

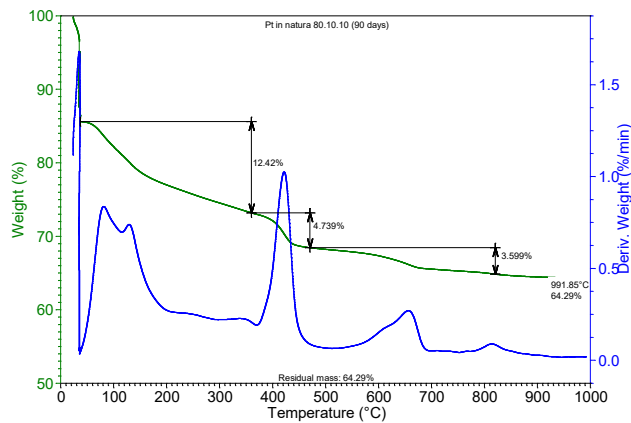


Figura A.24 – Curva TG e DTG das pastas in natura (Pt 80.10.10) com 90 dias.

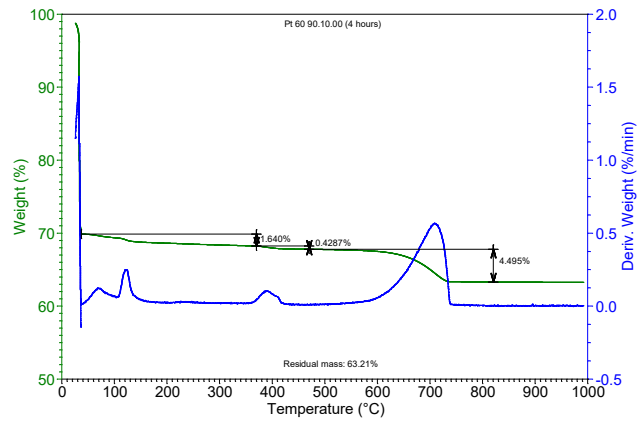


Figura A.25 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.10.00) com 4 horas.

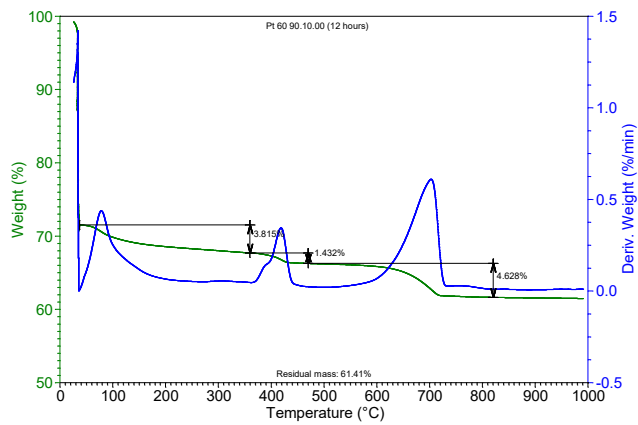


Figura A.26 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.10.00) com 12 horas.

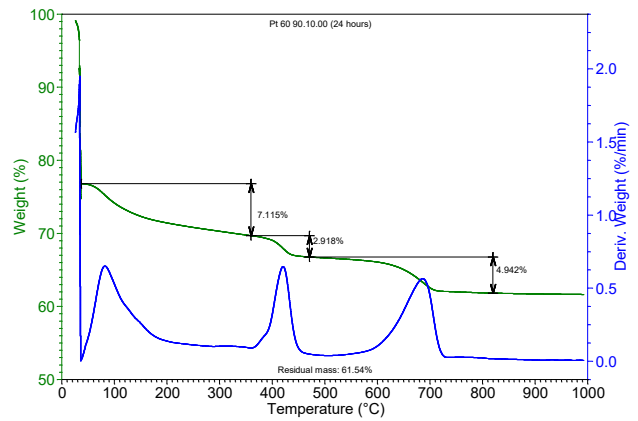


Figura A.27 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.10.00) com 24 horas.

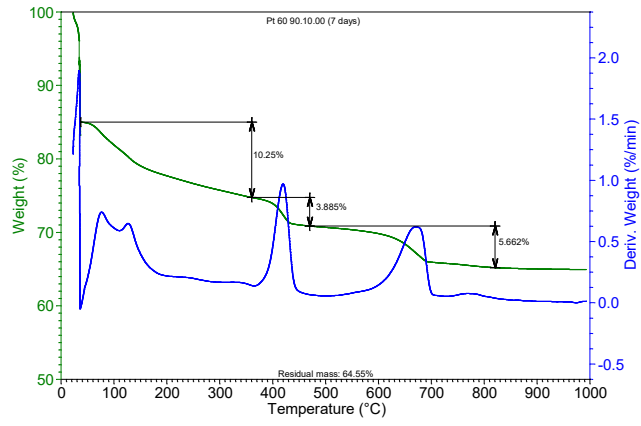


Figura A.28 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.10.00) com 7 dias.

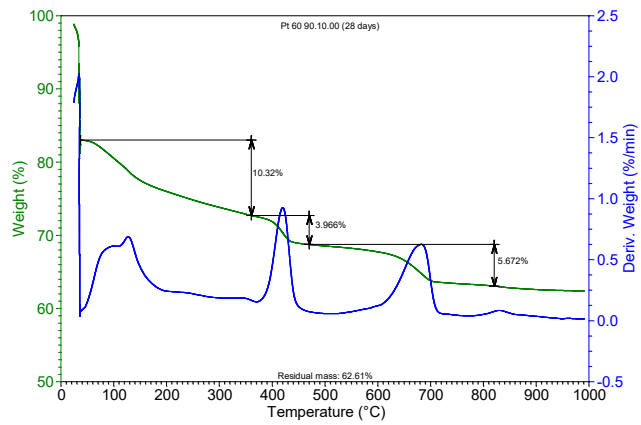


Figura A.29 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.10.00) com 28 dias.

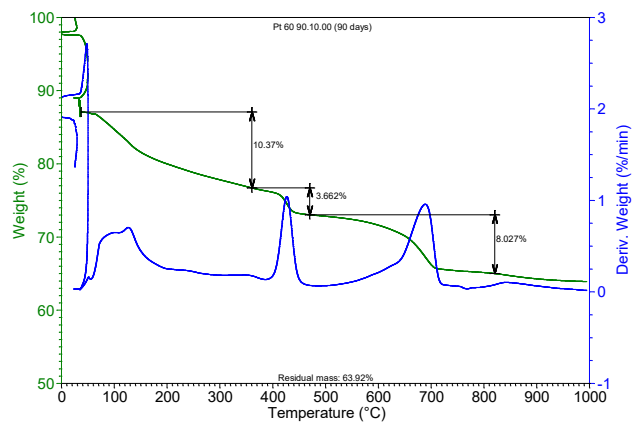


Figura A.30 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.10.00) com 90 dias.

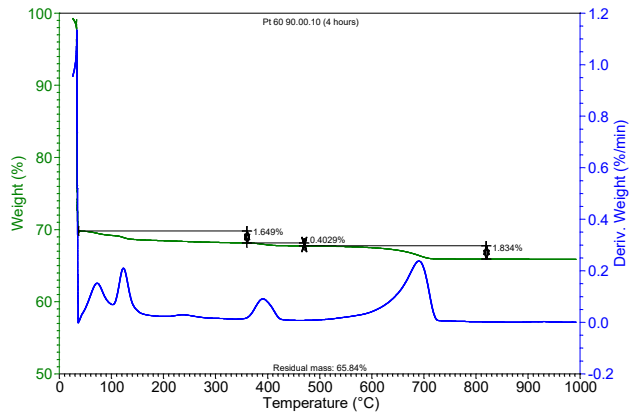


Figura A.31 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.00.10) com 4 horas.

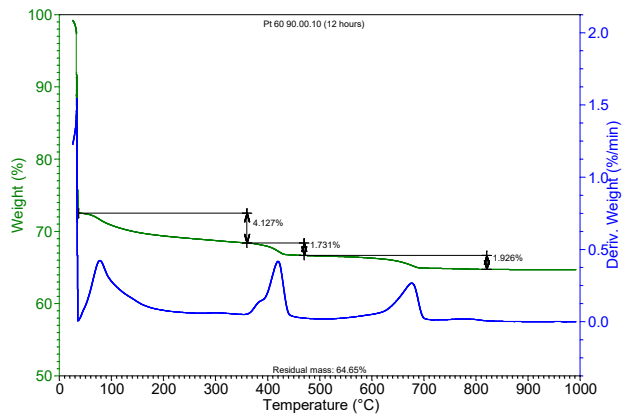


Figura A.32 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.00.10) com 12 horas.

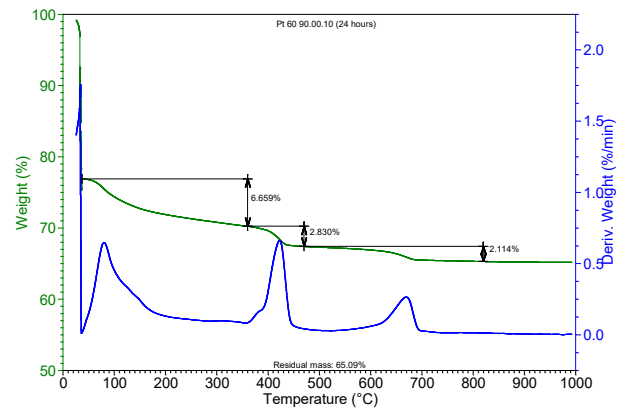


Figura A.33 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.00.10) com 24 horas.

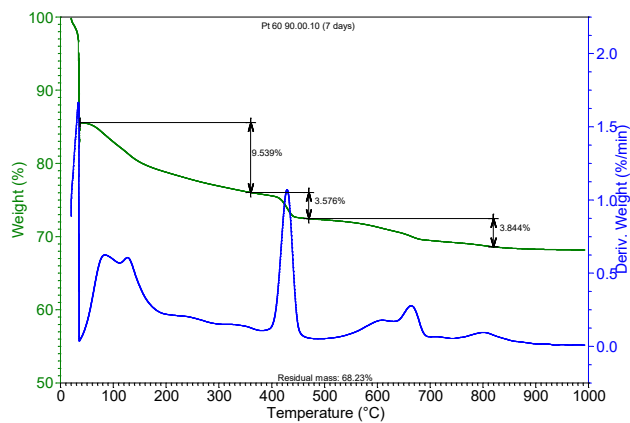


Figura A.34 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.00.10) com 7 dias.

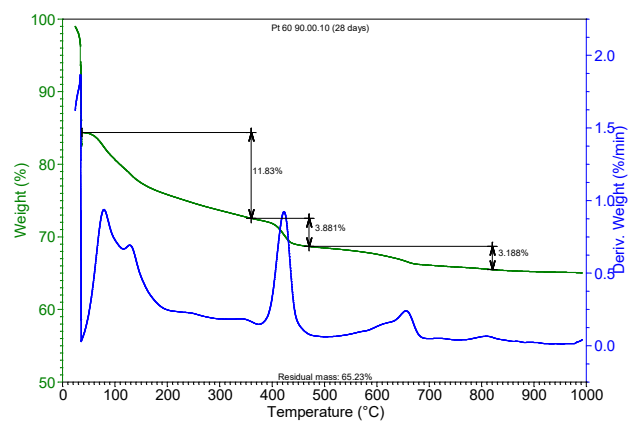


Figura A.35 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.00.10) com 28 dias.

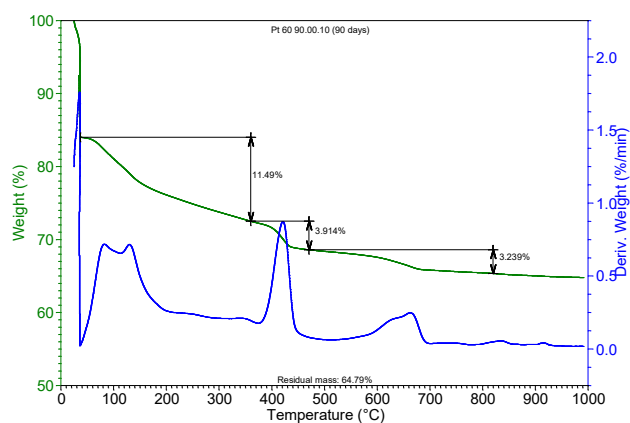


Figura A.36 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 90.00.10) com 90 dias.

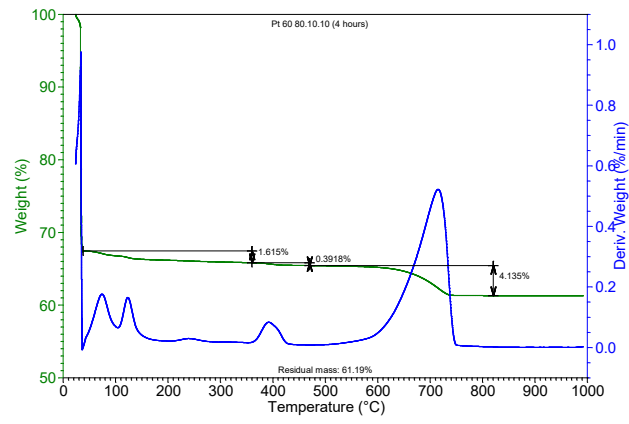


Figura A.37 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 80.10.10) com 4 horas.

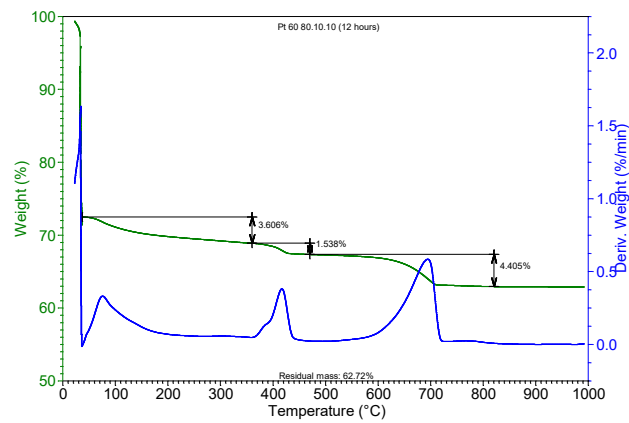


Figura A.38 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 80.10.10) com 12 horas.

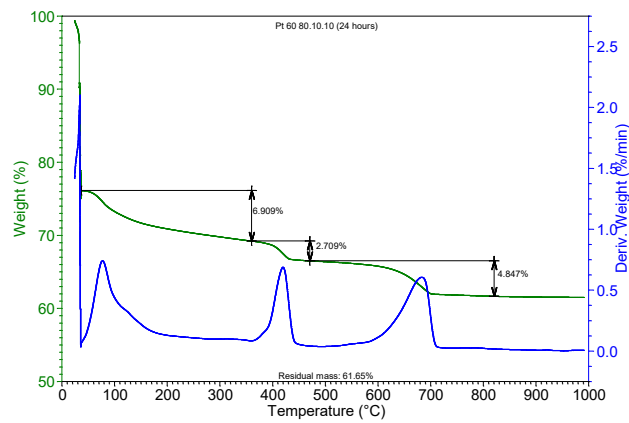


Figura A.39 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 80.10.10) com 24 horas.

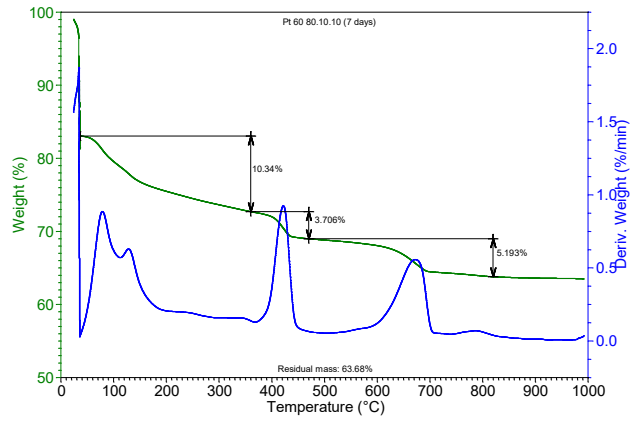


Figura A.40 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 80.10.10) com 7 dias.

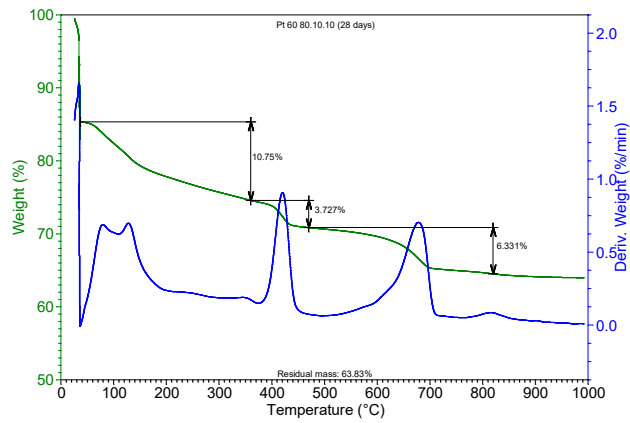


Figura A.41 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 80.10.10) com 28 dias.

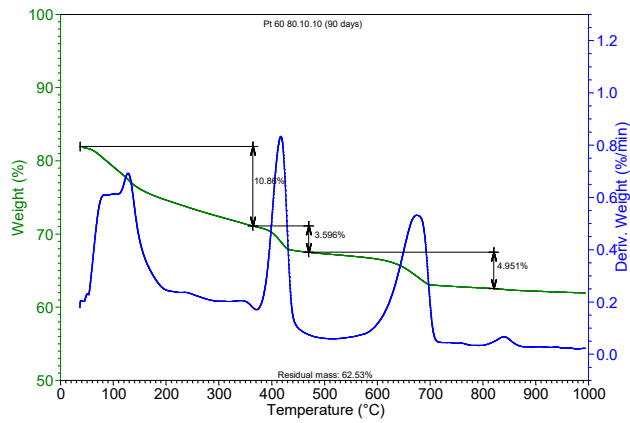


Figura A.42 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 60 min (Pt 80.10.10) com 90 dias.

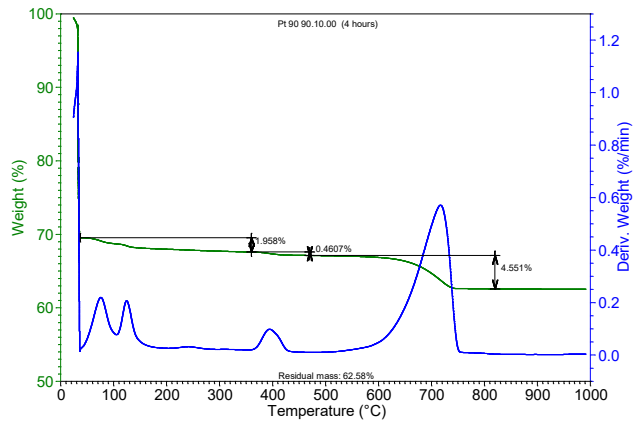


Figura A.43 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.10.00) com 4 horas.

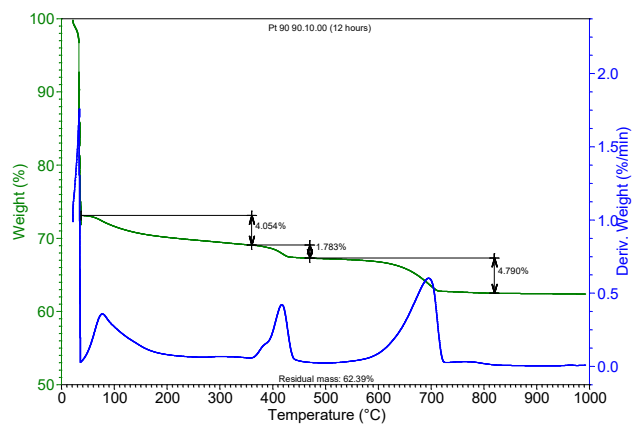


Figura A.44 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.10.00) com 12 horas.

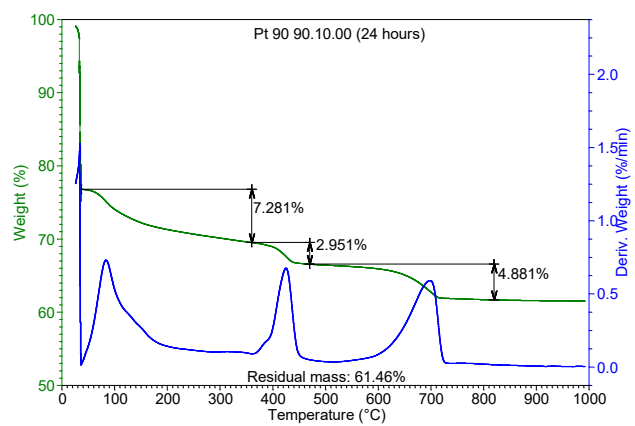


Figura A.45 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.10.00) com 24 horas.

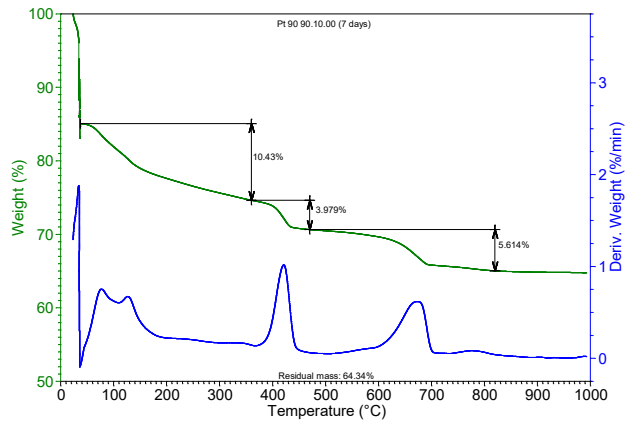


Figura A.46 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.10.00) com 7 dias.

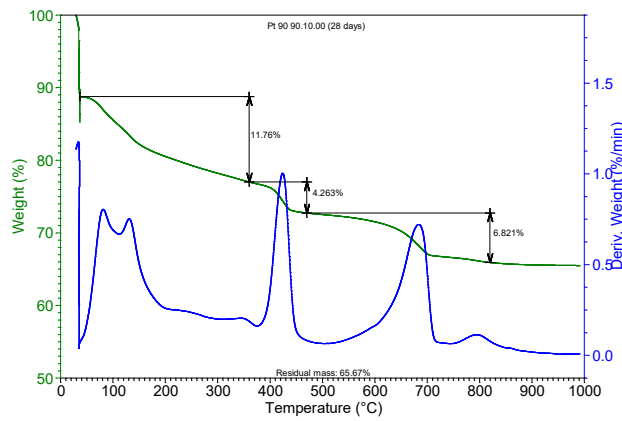


Figura A.47 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.10.00) com 28 dias.

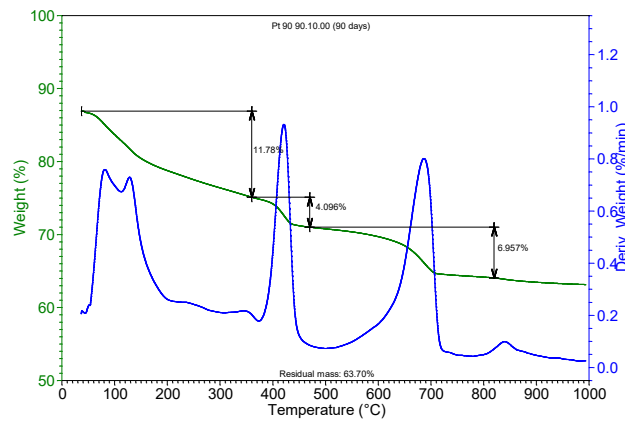


Figura A.48 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.10.00) com 90 dias.

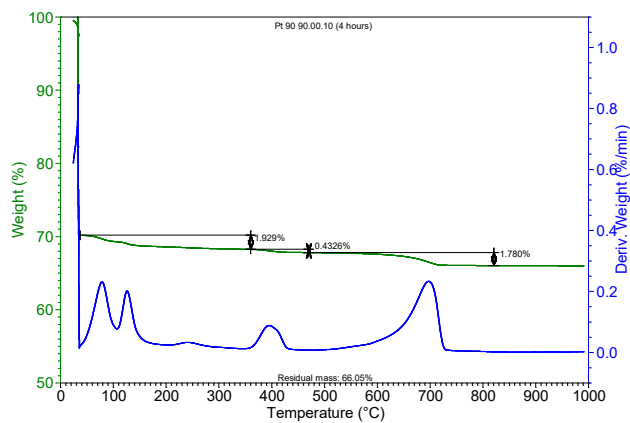


Figura A.49 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.00.10) com 4 horas.

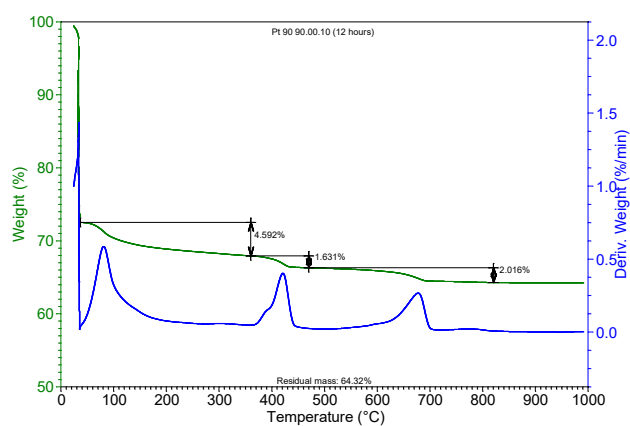


Figura A.50 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.00.10) com 12 horas.

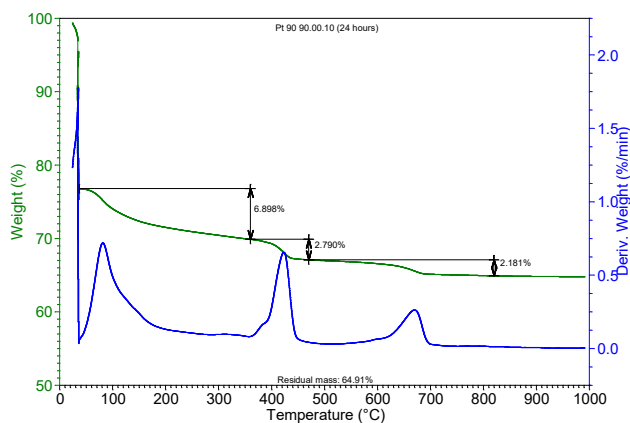


Figura A.51 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.00.10) com 24 horas.

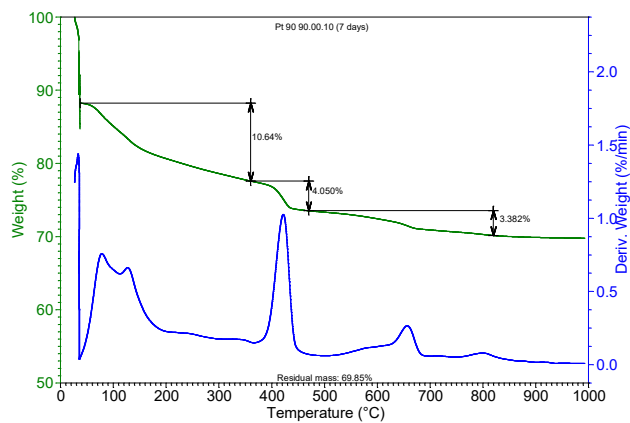


Figura A.52 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.00.10) com 7 dias.

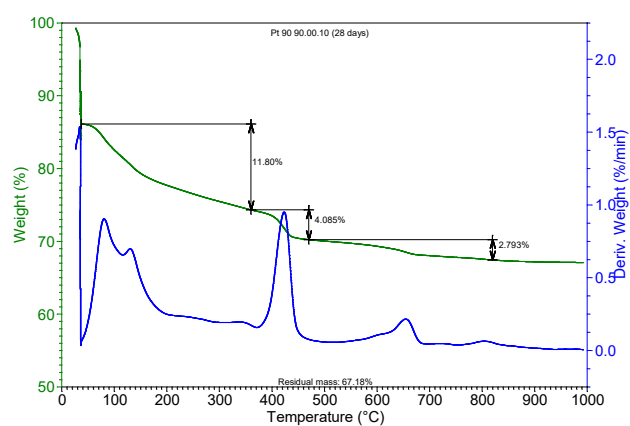


Figura A.53 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.00.10) com 28 dias.

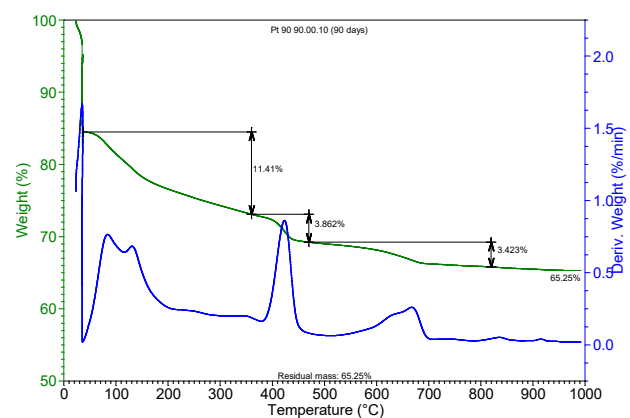


Figura A.54 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 90.00.10) com 90 dias.

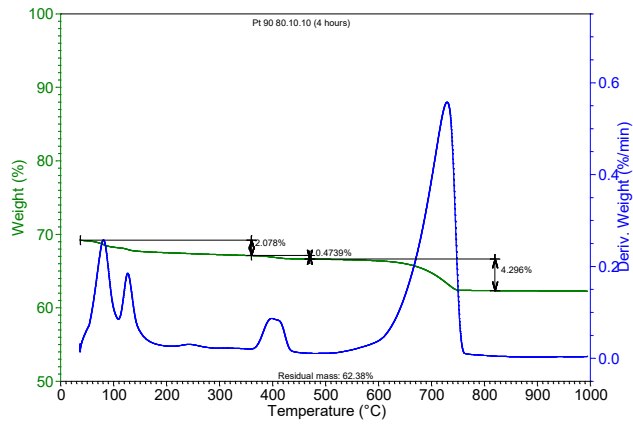


Figura A.55 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 80.10.10) com 4 horas.

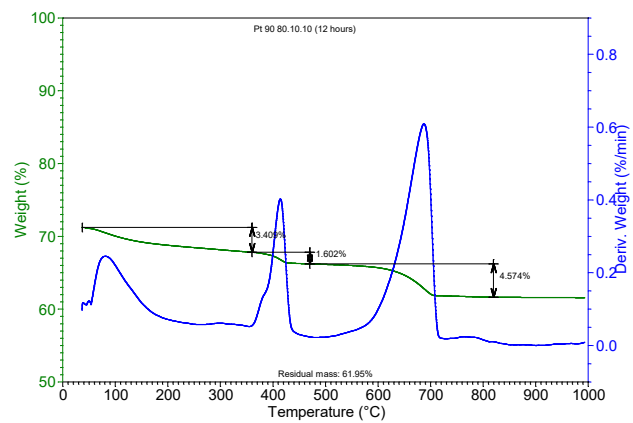


Figura A.56 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 80.10.10) com 12 horas.

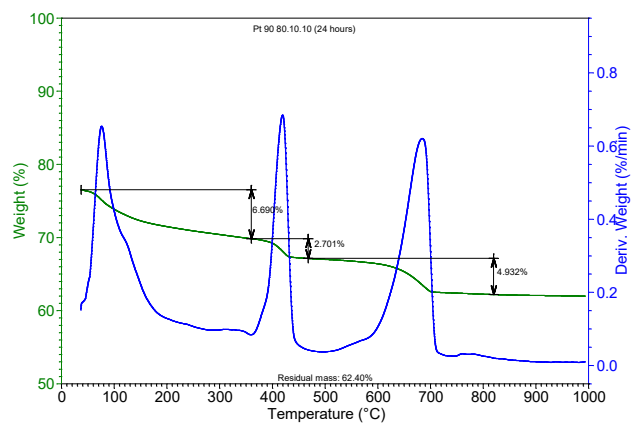


Figura A.57 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 80.10.10) com 24 horas.

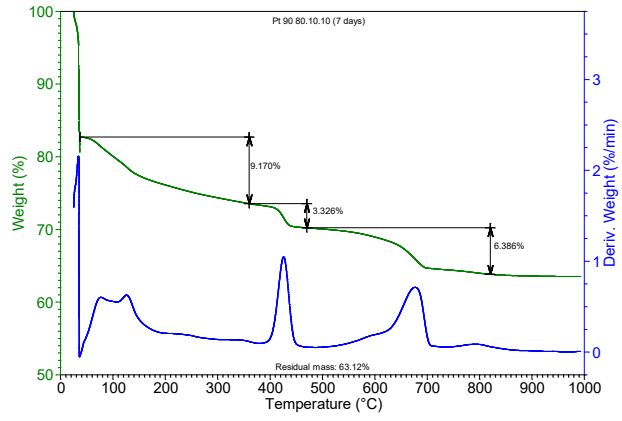


Figura A.58 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 80.10.10) com 7 dias.

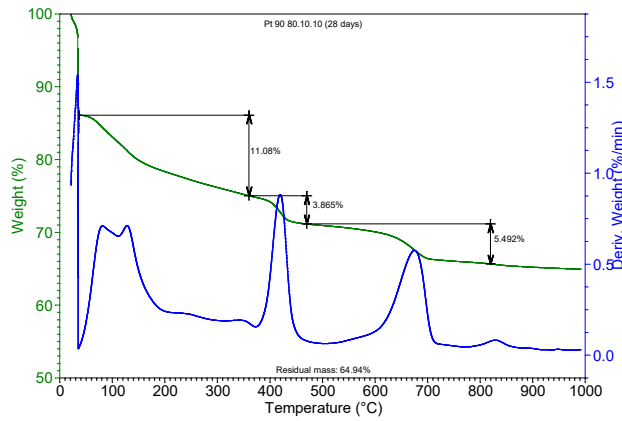


Figura A.59 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 80.10.10) com 28 dias.

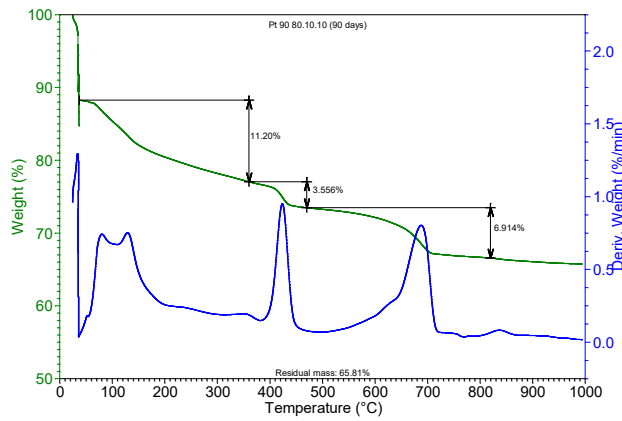


Figura A.60 – Curva TG e DTG das pastas moídas por 90 min (Pt 80.10.10) com 90 dias.

APÊNDICE II

As Figuras de A.61 a 29 correspondem aos difratogramas das pastas nas diferentes idades. A Tabelas de A.1 a A.10, mostram as Fichas ICCD dos possíveis compostos identificados por DRX das pastas nas idades de 1d, 7d, 28d e 90 dias.

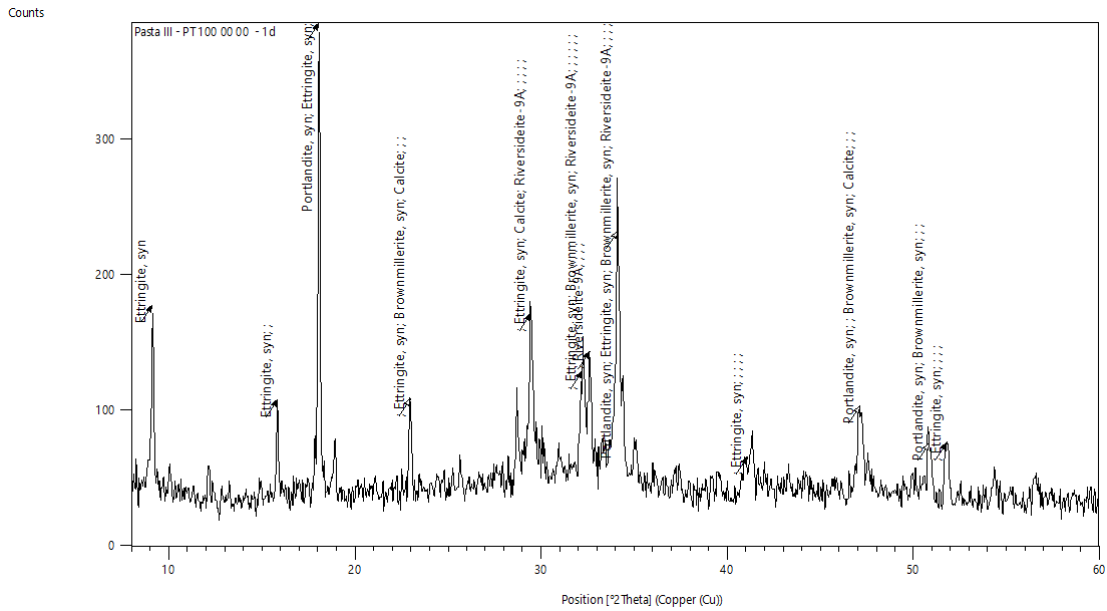


Figura A.61 – Difratograma de raios x da pasta Pt 100.00.00 com 1 dia de hidratação.

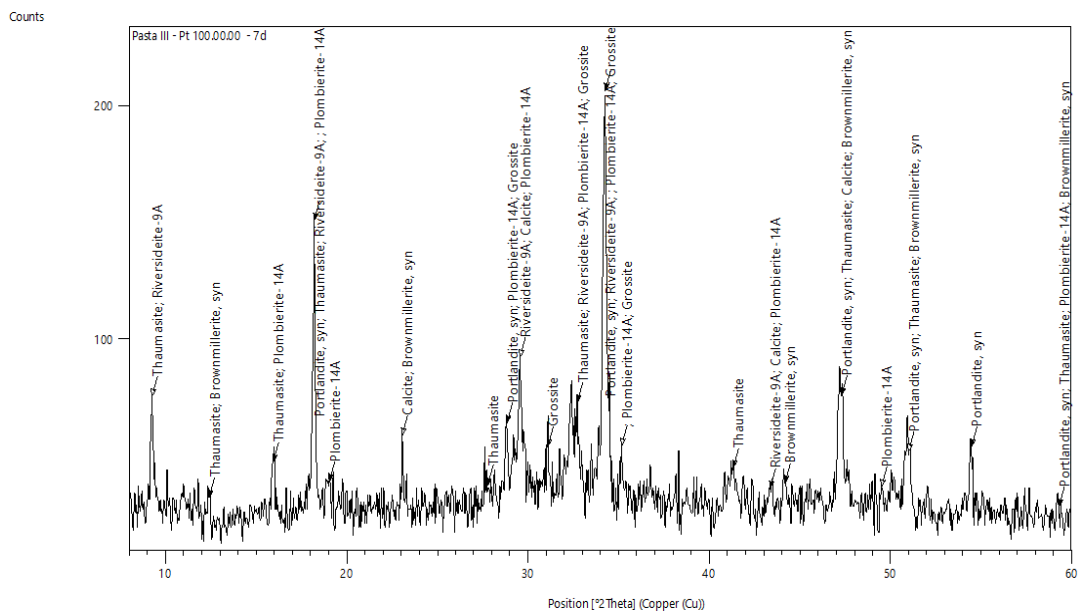


Figura A.62 – Difratograma de raios x da pasta Pt 100.00.00 com 7 dias de hidratação.

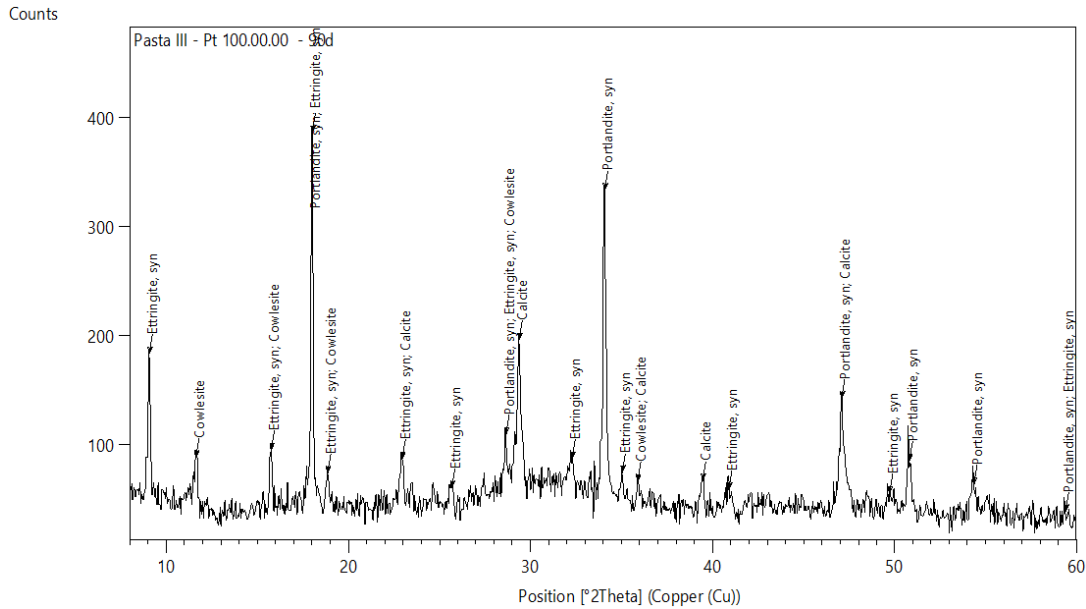


Figura A.63 – Difratoograma de raios x da pasta Pt 100.00.00 com 90 dias de hidratação.

Tabela A.1 - Fichas ICDD dos compostos identificados por DRX das pastas de referência Pt 100.00.00 nas idades de 1d, 7d, 28d e 90 dias.

| Codigo | ICDD | Identificação pelo Software | Mineral | Formula Química | 1 dia | 7 dias | 28 dias | 90 dias |
|-------------|--|-----------------------------|---------|--|-------|--------|---------|---------|
| 00-013-0342 | Calcium Iron Oxide | s/n | | Ca ₄ Fe ₁₄ O ₂₅ | | X | X | |
| 00-042-1469 | Calcium Aluminum Iron Oxide | s/n | | Ca ₂ Al _{1.38} Fe _{0.62} O ₅ | X | | | |
| 00-042-0551 | Calcium Silicate | Alita | | Ca ₃ Si O ₅ | X | | | |
| 00-049-0442 | Calcium Silicate | Alita | | Ca ₃ Si O ₅ | X | | | |
| 00-024-0034 | Calcium Silicate | Belita | | Ca ₂ Si O ₄ | X | | | |
| 00-036-0642 | Calcium Silicate | Belita | | Ca ₂ Si O ₄ | | | | |
| 00-049-1673 | Calcium Silicate | Belita | | Ca ₂ Si O ₄ | X | | | |
| 00-030-0226 | Calcium Aluminum Iron Oxide | Brownmillerite (C4AF) | | Ca ₂ (Al , Fe +3) ₂ O ₅ | X | X | | |
| 00-024-0027 | Calcium Carbonate | Calcite | | Ca C O ₃ | X | X | X | X |
| 00-038-1429 | Calcium Aluminum Oxide | Celita | | Ca ₃ Al ₂ O ₆ | X | | | |
| 00-012-0199 | Calcium Silicate Hydrate | CSH | | Ca ₂ Si O ₄ 10.50 H ₂ O | | | X | |
| 00-033-0306 | Calcium Silicate Hydrate | CSH | | Ca _{1.5} Si O _{3.5} 1x H ₂ O | X | | | |
| 00-046-1405 | Calcium Aluminum Silicate Hydrate | CSHA | | Ca Al ₂ Si ₃ O ₁₀ 16 H ₂ O | | | | X |
| 00-009-0414 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Etringite | | Ca ₆ Al ₂ (S O ₄) ₃ (O H) ₁₂ 12 ₅ H ₂ O | | | X | |
| 00-041-1451 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Etringite | | Ca ₆ Al ₂ (S O ₄) ₃ (O H) ₁₂ 12 ₆ H ₂ O | X | | | X |
| 00-046-1475 | Calcium Aluminum Oxide | Grossite | | Ca Al ₄ O ₇ | | X | | |
| 00-004-0733 | Calcium Hydroxide | Portlandite | | Ca (O H) ₂ | | X | X | |
| 00-044-1481 | Calcium Hydroxide | Portlandite | | Ca (O H) ₂ | X | | | X |
| 00-046-1360 | Calcium Carbonate Silicate Sulfate Hydroxide Hydrate | Thaumasite | | Ca ₃ Si (O H) ₆ [C O ₃] [S O ₄] 12 H ₂ O | | X | X | |
| 00-029-0331 | Calcium Hydroxide Silicate Hydrate | Tobermorite = Plombierite | | Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (O H) ₂ · 8 H ₂ O | | X | | |
| 00-029-0329 | Calcium Silicate Hydroxide | Tobermorite = Riversideite | | Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (O H) ₂ | X | X | X | |

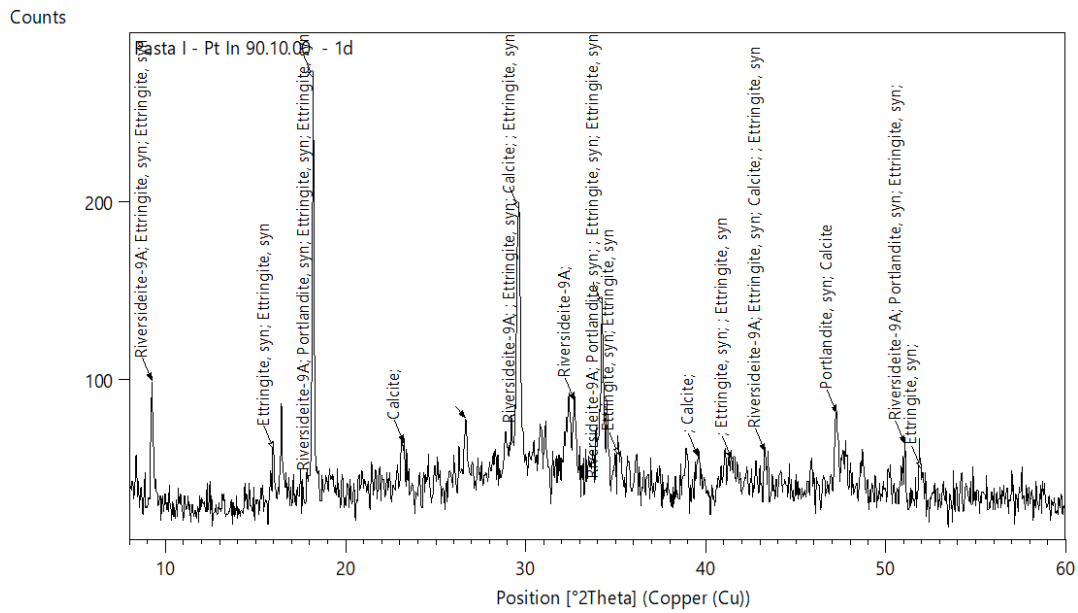


Figura A.64 – Difratoograma de raios x da pasta Pt in 90.10.00 com 1 dia de hidratação.

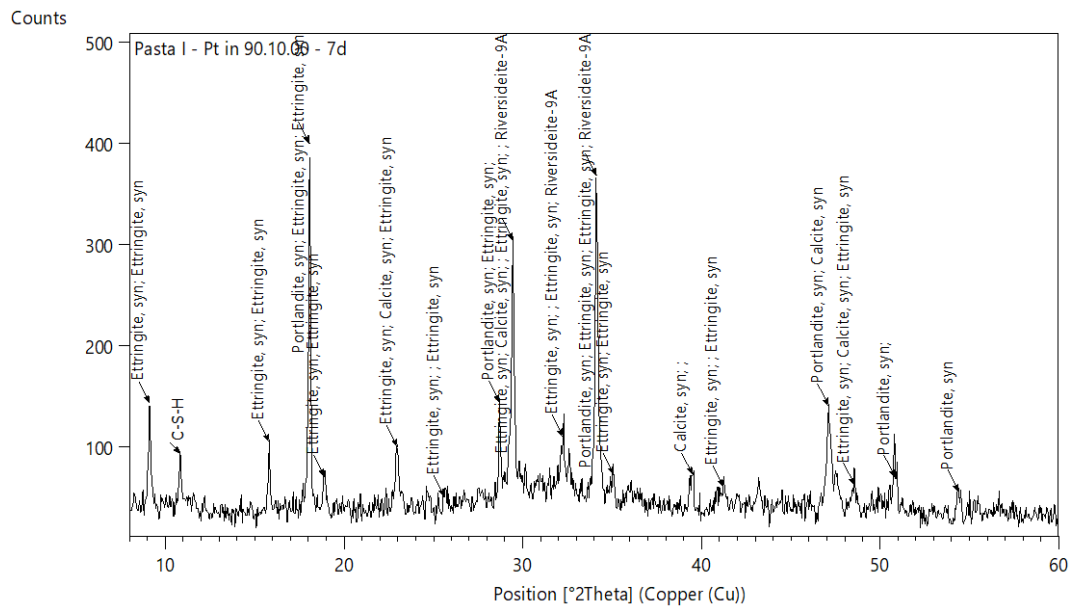


Figura A.65 – Difratoograma de raios x da pasta Pt in 90.10.00 com 7 dias de hidratação.

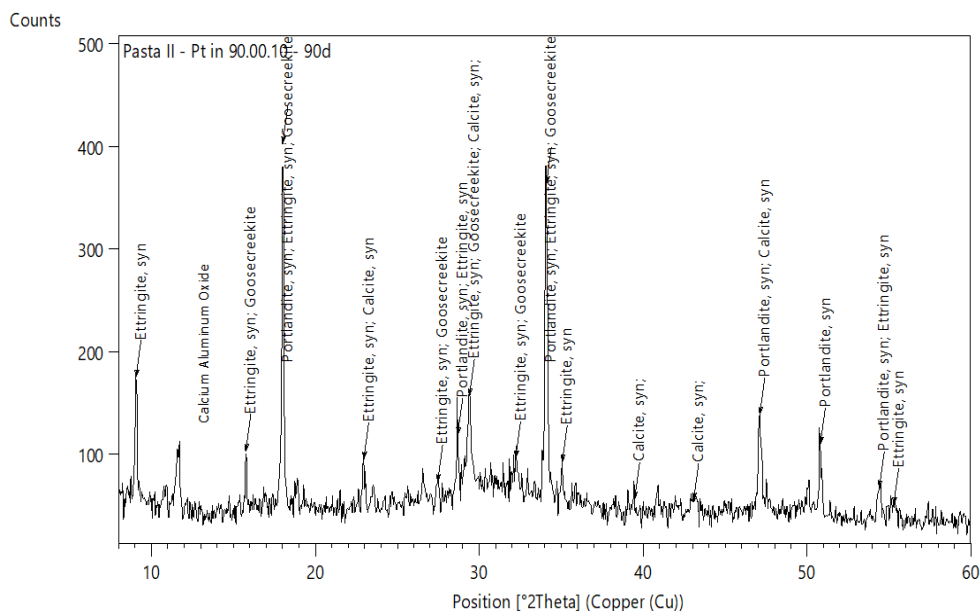


Figura A.71 – Difratoograma de raios x da pasta Pt in 90.00.10 com 90 dias de hidratação.

Tabela A.3 - Fichas ICCD dos compostos identificados por DRX das pastas Pt in 90.00.10 nas idades de 1d, 7d, 28d e 90 dias.

| Ref. Code | Compound Name | Chemical Formula | 1 dia | 7 dias | 28 dias | 90 dias |
|-------------|--|--|-------|--------|---------|---------|
| 00-002-0059 | Aluminum Calcium Sulfate Hydroxide Hydrate | Ca ₆ Al ₂ (S O ₄) ₃ (O H) ₁₂ !26 H ₂ O | X | | | |
| 00-003-0594 | Calcium Silicate Hydrate | Ca ₂ Si O ₄ ! H ₂ O | X | | | X |
| 00-005-0586 | Calcium Carbonate | Ca C O ₃ | | X | X | |
| 00-009-0414 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Ca ₆ Al ₂ (S O ₄) ₃ (O H) ₁₂ !25 H ₂ O | X | | | |
| 00-012-0739 | Calcium Hydrogen Silicate | Ca H ₄ Si ₂ O ₇ | | X | | X |
| 00-013-0272 | Calcium Magnesium Aluminum Oxide Silicate | Ca ₅ Mg Al ₂ Si ₁₆ O ₉₀ | X | | | |
| 00-014-0693 | Calcium Silicate | Ca ₃ Si O ₅ | X | | | |
| 00-018-0997 | Potassium Calcium Sulfate Hydrate | K ₂ Ca ₅ (S O ₄) ₆ ! H ₂ O | | | X | |
| 00-023-1036 | Calcium Aluminum Oxide | Ca Al ₂ O ₄ | | | | X |
| 00-030-0226 | Calcium Aluminum Iron Oxide | Ca ₂ (Al , Fe +3) ₂ O ₅ | | X | | |
| 00-033-0303 | Calcium Silicate | Ca ₂ Si O ₄ | | X | | |
| 00-035-0469 | Calcium Aluminum Silicate Hydrate | Ca Al ₂ Si ₆ O ₁₆ !5 H ₂ O | | | X | |
| 00-041-1451 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Ca ₆ Al ₂ (S O ₄) ₃ (O H) ₁₂ !26 H ₂ O | | X | X | X |
| 00-042-0538 | Calcium Silicate Hydroxide | Ca ₂ (Si O ₃) (O H) ₂ | | X | | |
| 00-044-1481 | Calcium Hydroxide | Ca (O H) ₂ | X | X | X | X |
| 01-070-1846 | Calcium Silicate Oxide | Ca ₃ (Si O ₄) O | X | | | |
| 01-076-0571 | Calcium Hydroxide | Ca (O H) ₂ | X | | | |

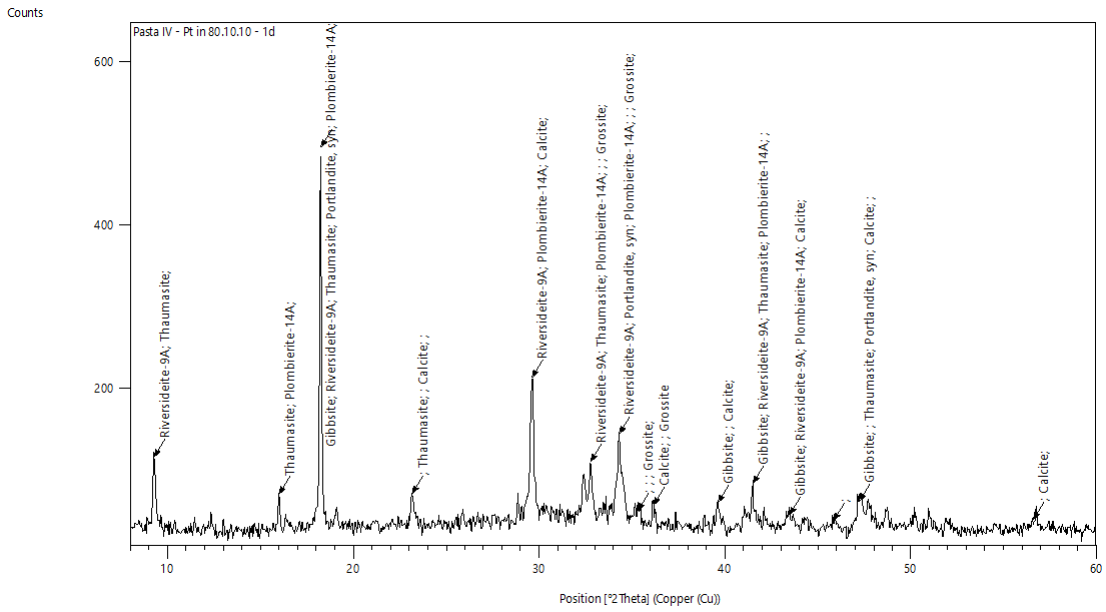


Figura A.72 – Difratoograma de raios x da pasta Pt in 80.10.10 com 1 dia de hidratação.

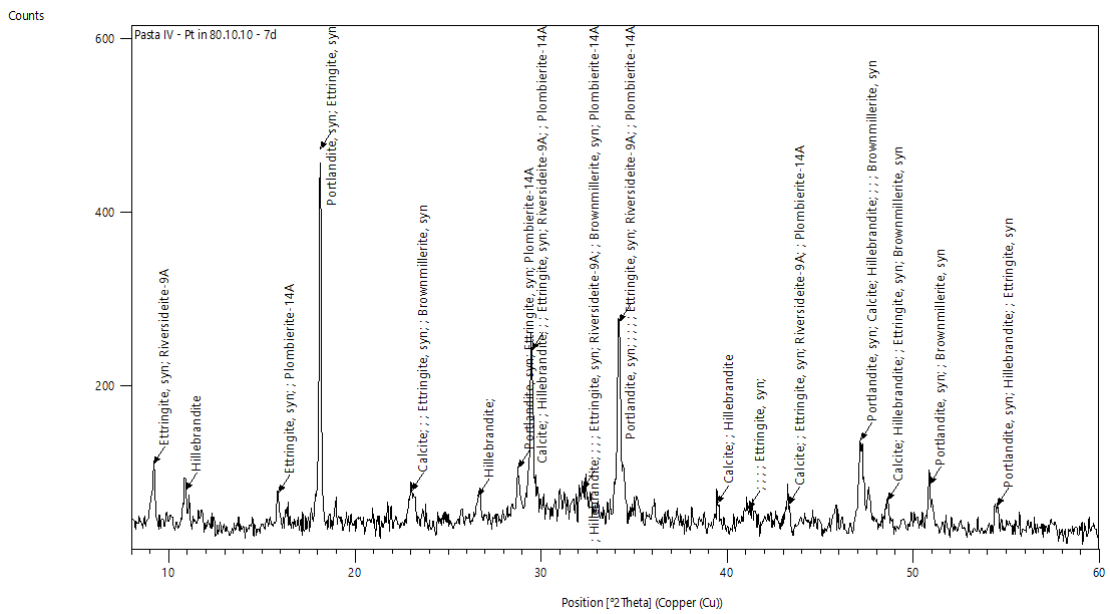


Figura A.73 – Difratoograma de raios x da pasta Pt in 80.10.10 com 7 dias de hidratação.

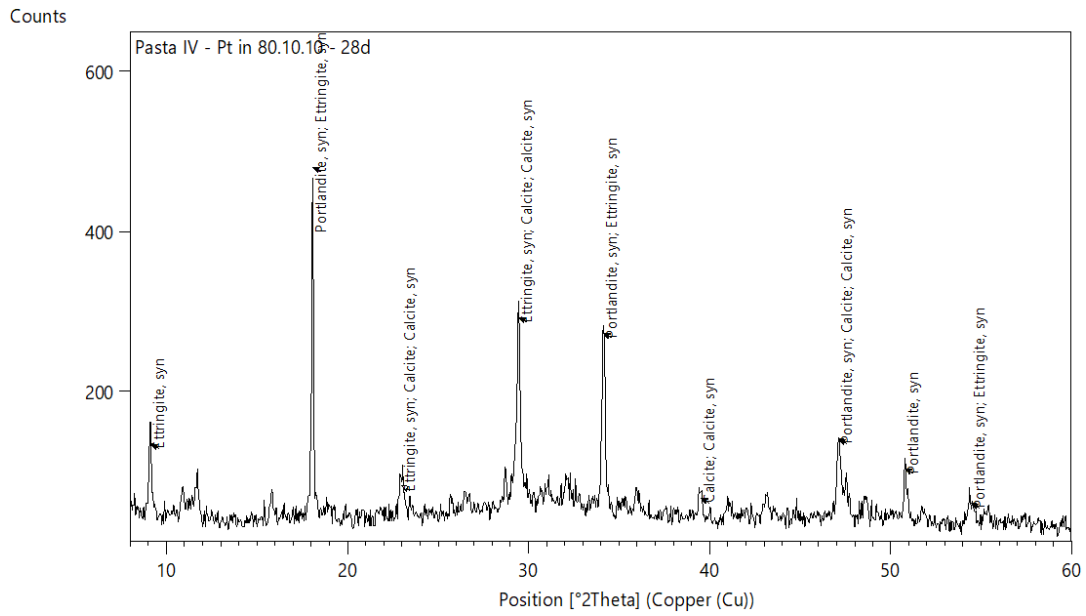


Figura A.74 – Difratoograma de raios x da pasta Pt in 80.10.10 com 28 dias de hidratação.

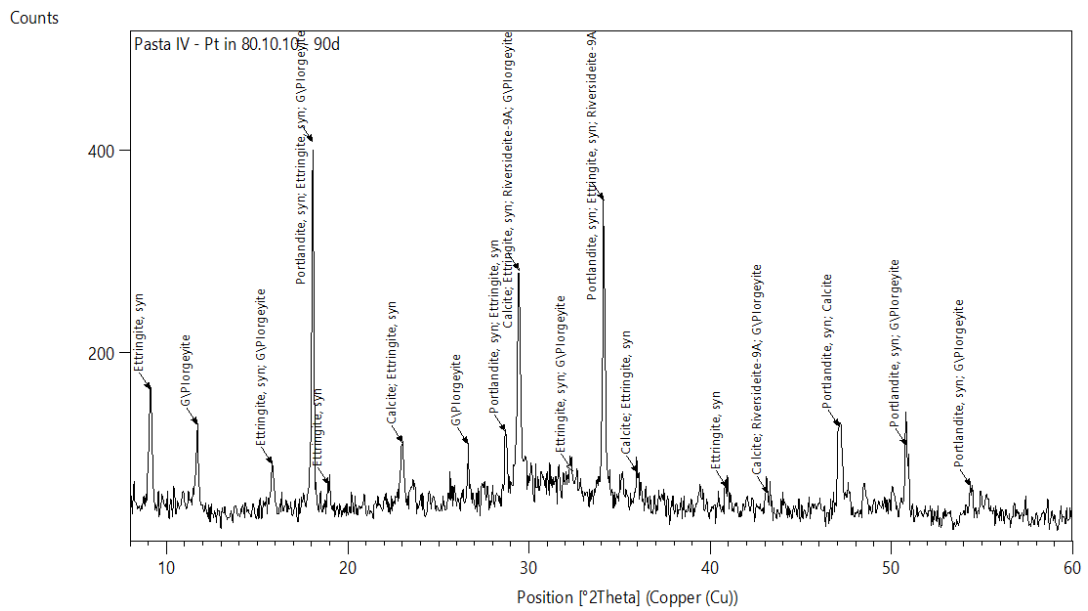


Figura A.75 – Difratoogramas de raios x da pasta Pt in 80.10.10 com 90 dias de hidratação.

Tabela A.4 - Fichas ICCD dos compostos identificados por DRX das pastas Pt in 80.10.10 nas idades de 1d, 7d, 28d e 90 dias.

| Ref. Code | Compound Name | Chemical Formula | 1 dia | 7 dias | 28 dias | 90 dias |
|-------------|--|--|-------|--------|---------|---------|
| 00-002-0051 | Potassium Magne. Iron Alum. Silic Hydrate | K - Mg - Fe - Al - Si - O - H ₂ O | | | | X |
| 00-003-0594 | Calcium Silicate Hydrate | Ca ₂ SiO ₄ ·H ₂ O | | | | X |
| 00-004-0733 | Calcium Hydroxide | Ca(OH) ₂ | | X | | X |
| 00-005-0586 | Calcium Carbonate | CaCO ₃ | | | X | |
| 00-006-0495 | Aluminum Calcium Oxide | Ca ₃ Al ₂ O ₆ | | | | X |
| 00-007-0324 | Aluminum Hydroxide | Al(OH) ₃ | X | | | |
| 00-013-0272 | Calcium Magnesium Aluminum Oxide Silicate | Ca ₅ MgAl ₂ Si ₁₆ O ₉₀ | | X | | X |
| 00-018-0997 | Potassium Calcium Sulfate Hydrate | K ₂ Ca ₅ (SO ₄) ₆ ·H ₂ O | | | | X |
| 00-019-0210 | Calcium Aluminum Silicate Hydrate | Ca ₂ Al ₂ Si ₇ O ₁₈ ·H ₂ O | | | | X |
| 00-024-0027 | Calcium Carbonate | CaCO ₃ | X | X | X | X |
| 00-024-0034 | Calcium Silicate | Ca ₂ SiO ₄ | X | X | | X |
| 00-026-0328 | Calcium Sulfate | CaSO ₄ | X | | | |
| 00-029-0329 | Calcium Silicate Hydroxide | Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂ | X | X | | X |
| 00-029-0331 | Calcium Hydroxide Silicate Hydrate | Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂ ·8H ₂ O | X | X | | |
| 00-030-0226 | Calcium Aluminum Iron Oxide | Ca ₂ (Al, Fe ⁺³) ₂ O ₅ | | X | | |
| 00-033-0311 | Calcium Sulfate Hydrate | CaSO ₄ ·2H ₂ O | | | X | |
| 00-034-0558 | Calcium Silicate | CaSiO ₃ | | X | | |
| 00-041-0216 | Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate | Ca ₆ Al ₂ O ₆ (OH) ₆ ·32H ₂ O | X | | | |
| 00-041-1451 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O | | X | X | X |
| 00-042-0538 | Calcium Silicate Hydroxide | Ca ₂ (SiO ₃)(OH) ₂ | | X | | |
| 00-042-1469 | Calcium Aluminum Iron Oxide | Ca ₂ Al _{1.38} Fe _{0.62} O ₅ | X | X | | |
| 00-044-1481 | Calcium Hydroxide | Ca(OH) ₂ | X | | X | |
| 00-046-1360 | Calcium Carbo e Silic Sulf Hydrox Hydrate | Ca ₃ Si(OH) ₆ [CO ₃][SO ₄]·12H ₂ O | X | | | |
| 00-046-1475 | Calcium Aluminum Oxide | CaAl ₄ O ₇ | X | | | |
| 00-049-0442 | Calcium Silicate | Ca ₃ SiO ₅ | | X | | |

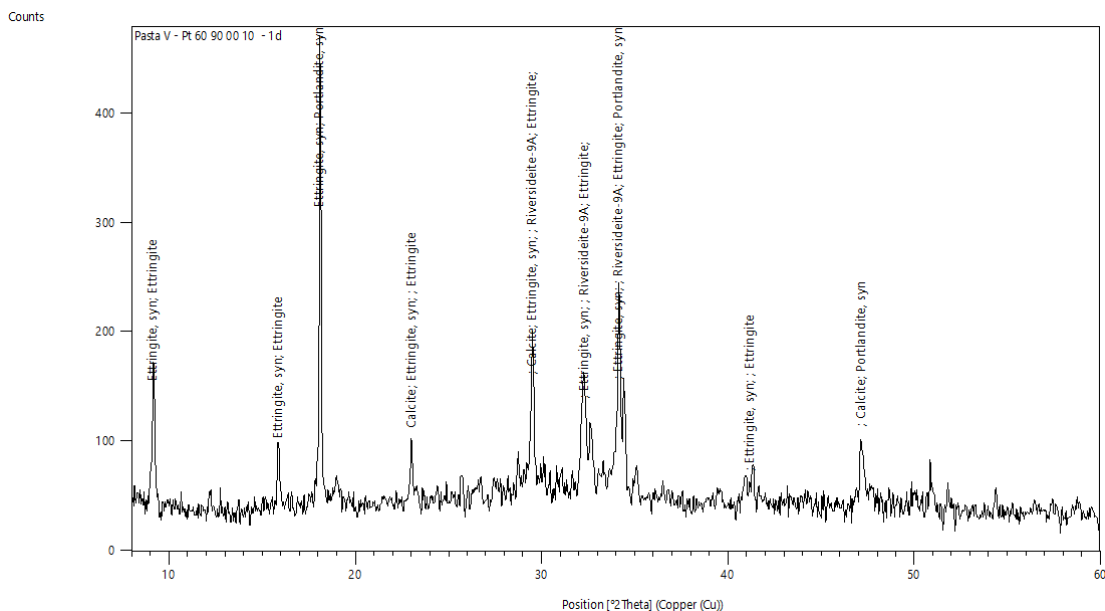


Figura A.76 – Difratogramas de raios x da pasta Pt 60 90.00.10 com 1 dia de hidratação.

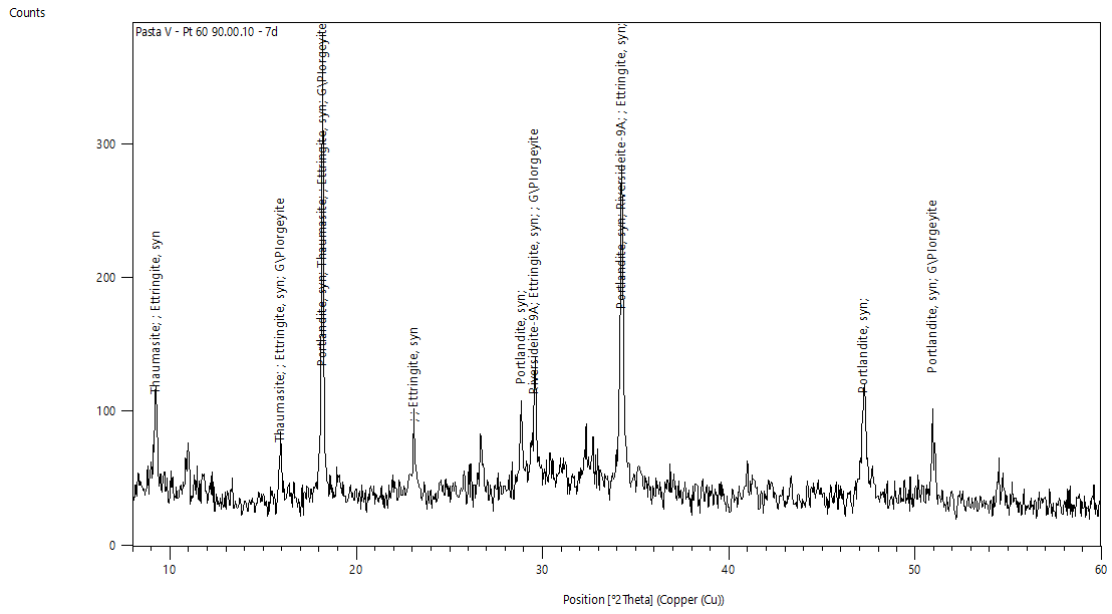


Figura A.77 – Difratogramas de raios x da pasta Pt 60 90.00.10 com 7 dias de hidratação.

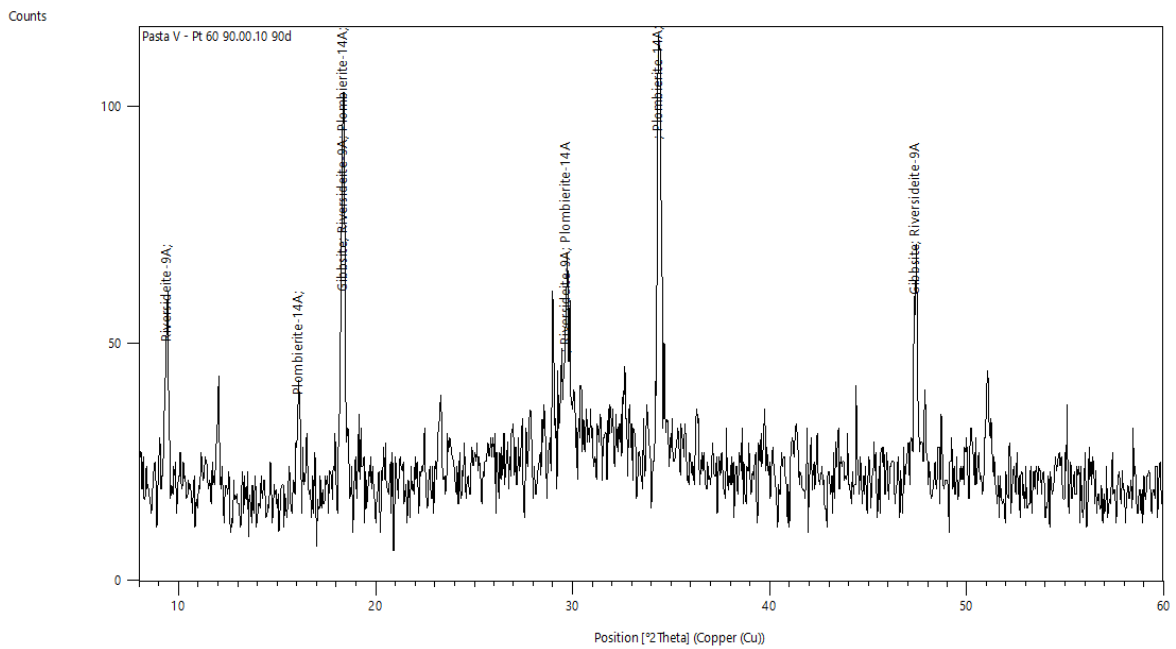


Figura A.78 – Difratogramas de raios x da pasta Pt 60 90.00.10 com 90 dias de hidratação.

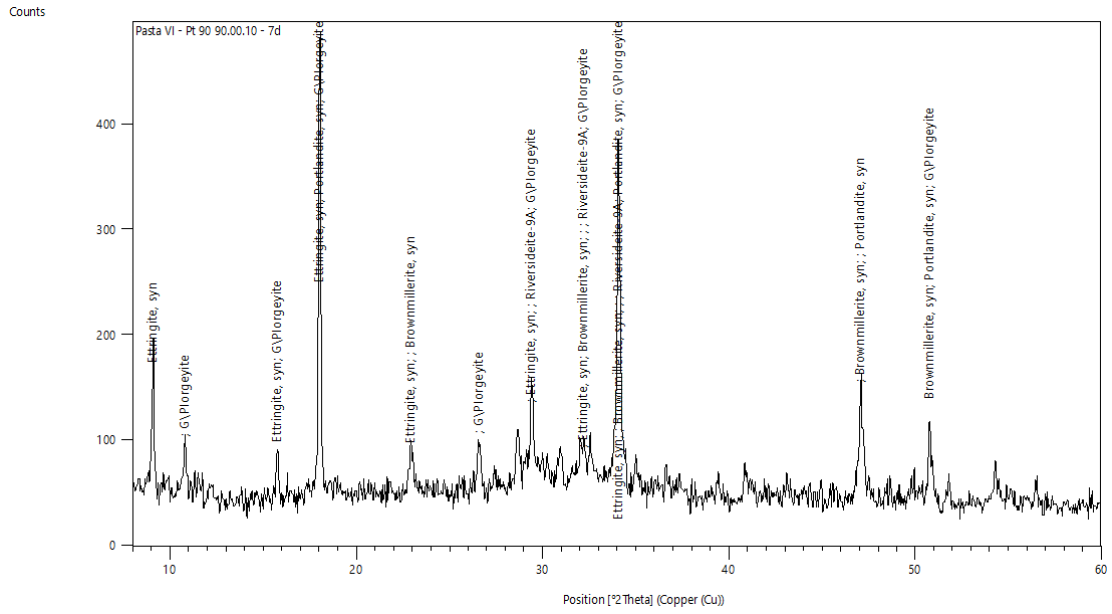


Figura A.80 – Difratoformas de raios x da pasta Pt 90 90.00.10 com 7 dias de hidratação.

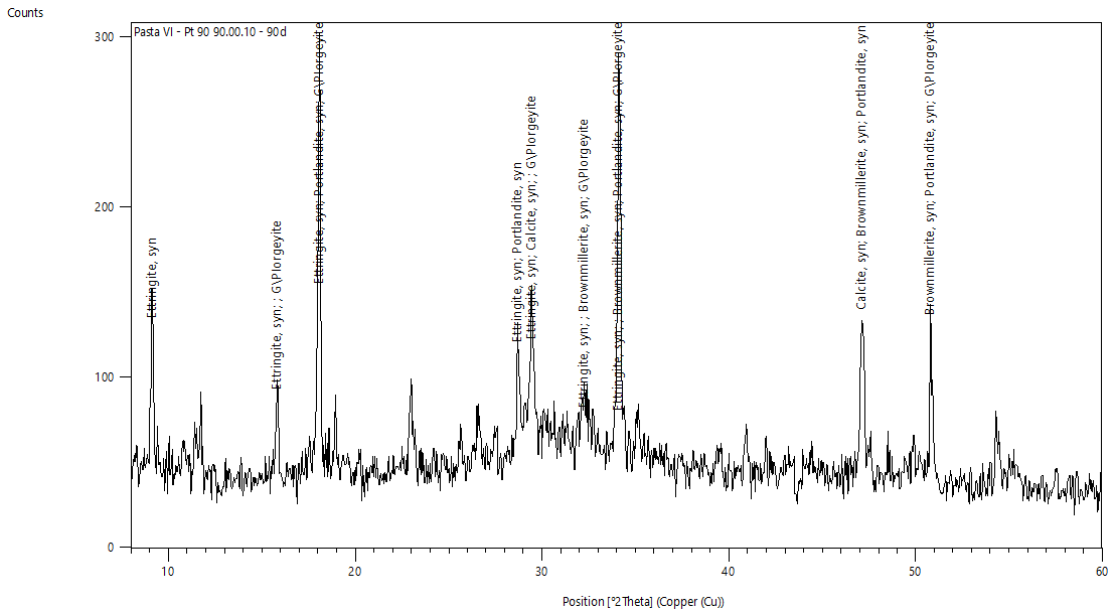


Figura A.81 – Difratoformas de raios x da pasta Pt 90 90.00.10 com 90 dias de hidratação.

Tabela A.6 - Fichas ICCD dos compostos identificados por DRX das pastas Pt 90 90.00.10 nas idades de 1d, 7d, 28d e 90 dias.

| Ref. Code | Compound Name | Chemical Formula | 1 dia | 7 dias | 28 dias | 90 dias |
|-------------|---|--|-------|--------|---------|---------|
| 00-005-0586 | Calcium Carbonate | Ca C O3 | | | | X |
| 00-009-0414 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 !25 H2 O | | | X | |
| 00-012-0739 | Calcium Hydrogen Silicate | Ca H4 Si2 O7 | | | X | |
| 00-013-0272 | Calcium Magnesium Aluminum Oxide Silicate | Ca54 Mg Al2 Si16 O90 | X | X | X | |
| 00-018-0997 | Potassium Calcium Sulfate Hydrate | K2 Ca5 (S O4)6 ! H2 O | | X | X | X |
| 00-024-0027 | Calcium Carbonate | Ca C O3 | | | X | |
| 00-024-0034 | Calcium Silicate | Ca2 Si O4 | X | | | X |
| 00-029-0329 | Calcium Silicate Hydroxide | Ca5 Si6 O16 (O H)2 | X | X | | |
| 00-030-0226 | Calcium Aluminum Iron Oxide | Ca2 (Al , Fe +3)2 O5 | X | X | | X |
| 00-033-0306 | Calcium Silicate Hydrate | Ca1.5 Si O3.5 !x H2 O | X | | | |
| 00-033-0306 | Calcium Silicate Hydrate | Ca1.5 Si O3.5 !x H2 O | | X | | |
| 00-033-1161 | Silicon Oxide | Si O2 | | | X | |
| 00-036-0129 | Calcium Aluminum Oxide Carbonate Hydrate | Ca8 Al4 O14 C O2 !24 H2 O | | X | | |
| 00-041-1451 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 !26 H2 O | X | X | | X |
| 00-042-0551 | Calcium Silicate | Ca3 Si O5 | X | | | |
| 00-042-1469 | Calcium Aluminum Iron Oxide | Ca2 Al1.38 Fe0.62 O5 | X | X | | |
| 00-044-1481 | Calcium Hydroxide | Ca (O H)2 | X | X | | |
| 00-044-1481 | Calcium Hydroxide | Ca (O H)2 | | | X | X |
| 00-045-0156 | Calcium Silicate | Ca Si O3 | | | X | |
| 00-046-1360 | Calcium Carbon Silicate Sulf Hydrox Hydrate | Ca3 Si (O H)6 [C O3] [S O4] !12 H2 O | | | X | |
| 00-050-1799 | Calcium Aluminum Carbonate Silicate | Ca4 Al6 Si6 O24 C O3 | | | X | |

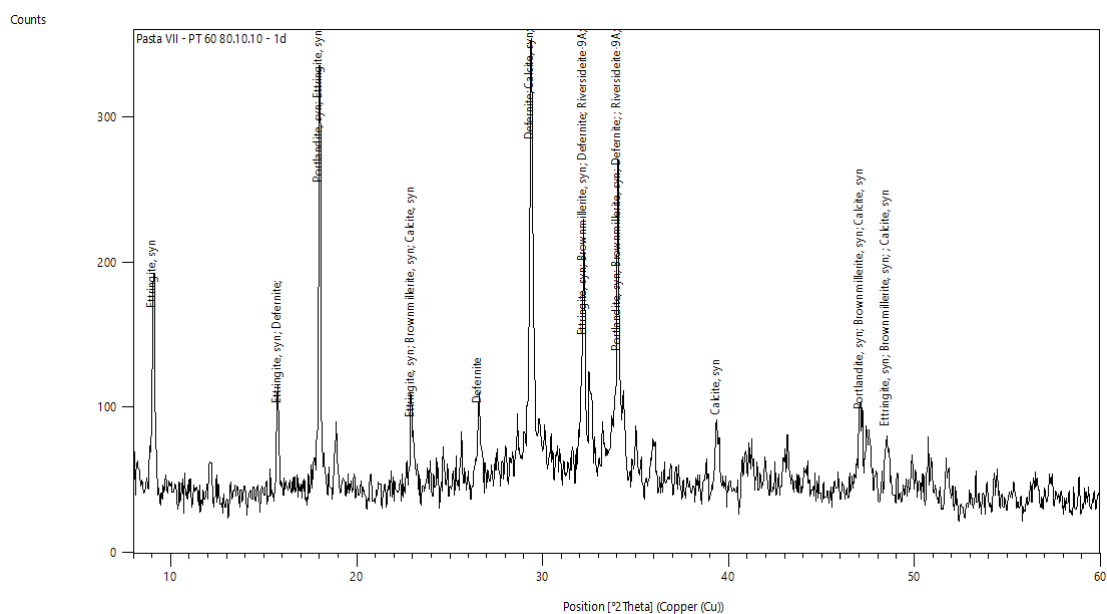


Figura A.82 – Difractogramas de raios x da pasta Pt 60 80.10.10 com 1 dia de hidratação.

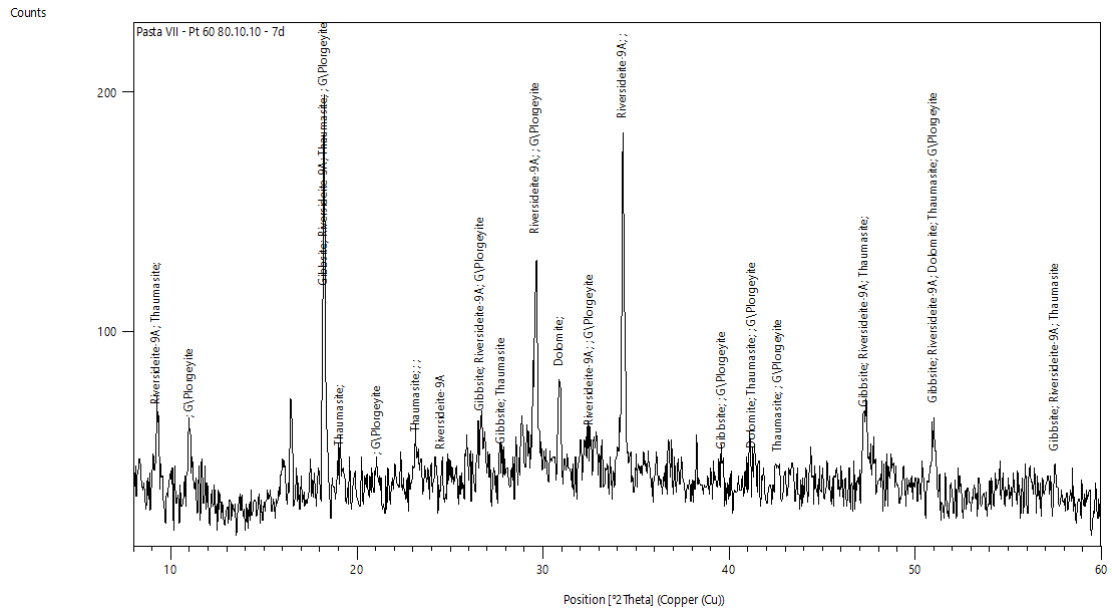


Figura A.83 – Difratoformas de raios x da pasta Pt 60 80.10.10 com 7 dias de hidratação.

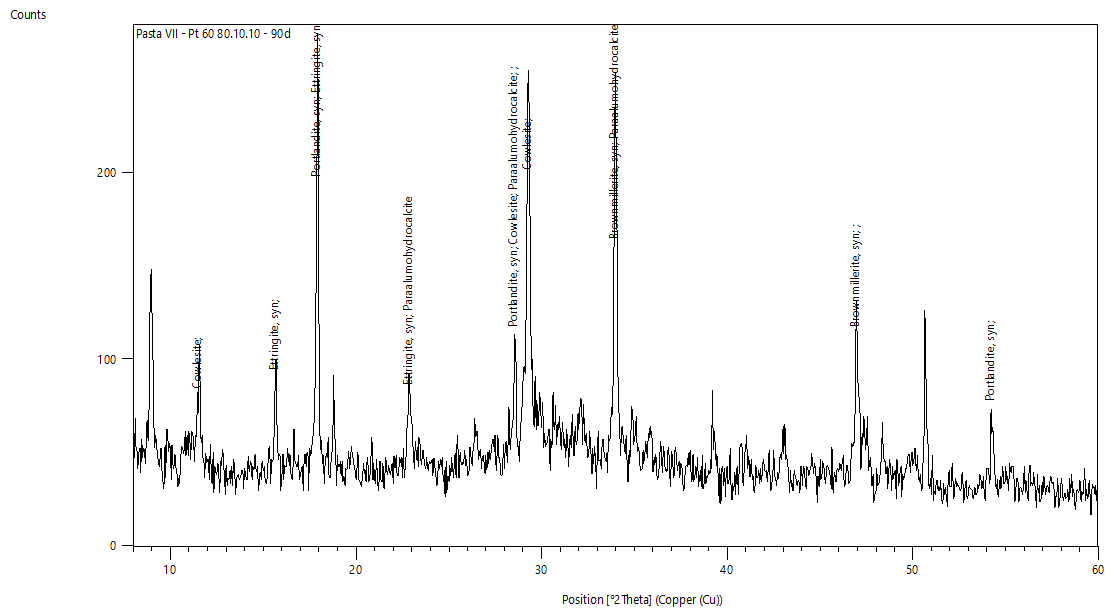


Figura A.84 – Difratoformas de raios x da pasta Pt 60 80.10.10 com 90 dias de hidratação.

Tabela A.7 - Fichas ICCD dos compostos identificados por DRX das pastas Pt 60 80.10.10 nas idades de 1d, 7d, 28d e 90 dias.

| Ref. Code | Compound Name | Chemical Formula | 1 dia | 7 dias | 28 dias | 90 dias |
|-------------|--|--|-------|--------|---------|---------|
| 00-005-0586 | Calcium Carbonate | Ca C O3 | X | | | X |
| 00-007-0324 | Aluminum Hydroxide | Al (O H)3 | | X | | |
| 00-012-0739 | Calcium Hydrogen Silicate | Ca H4 Si2 O7 | | X | | |
| 00-012-0739 | Calcium Hydrogen Silicate | Ca H4 Si2 O7 | | | X | |
| 00-014-0083 | Calcium Aluminum Oxide Carbonate Hydrate | Ca4 Al2 C O9 !11 H2 O | | | X | |
| 00-018-0997 | Potassium Calcium Sulfate Hydrate | K2 Ca5 (S O4)6 ! H2 O | | X | X | |
| 00-024-0027 | Calcium Carbonate | Ca C O3 | | | X | |
| 00-024-0034 | Calcium Silicate | Ca2 Si O4 | X | | X | |
| 00-029-0329 | Calcium Silicate Hydroxide | Ca5 Si6 O16 (O H)2 | X | X | | |
| 00-030-0222 | Calcium Aluminum Carbonate Hydroxide Hydrate | Ca Al2 (C O3)2 (O H)4 !6 H2 O | | | | X |
| 00-030-0226 | Calcium Aluminum Iron Oxide | Ca2 (Al , Fe +3)2 O5 | X | | | X |
| 00-033-0311 | Calcium Sulfate Hydrate | Ca S O4 !2 H2 O | | | X | |
| 00-035-0469 | Calcium Aluminum Silicate Hydrate | Ca Al2 Si6 O16 !5 H2 O | | | X | |
| 00-036-0426 | Calcium Magnesium Carbonate | Ca Mg (C O3)2 | | X | X | |
| 00-041-0216 | Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate | Ca6 Al2 O6 (O H)6 !32 H2 O | | X | | |
| 00-041-1451 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 !26 H2 O | X | | X | X |
| 00-042-1324 | Calcium Chloride Carbonate Hydroxide | Ca6 (C O3)2 (O H)7 Cl | X | | | |
| 00-042-1469 | Calcium Aluminum Iron Oxide | Ca2 Al1.38 Fe0.62 O5 | X | | | |
| 00-043-1488 | Calcium Silicate Hydroxide Hydrate | Ca4.5 Si6 O15 (O H)3 !2 H2 O | | | | X |
| 00-044-1481 | Calcium Hydroxide | Ca (O H)2 | X | | X | |
| 00-044-1481 | Calcium Hydroxide | Ca (O H)2 | | | | X |
| 00-045-0156 | Calcium Silicate | Ca Si O3 | | X | | |
| 00-046-1360 | Calcium Carbonate Silicate Sulfate Hydroxide Hydrate | Ca3 Si (O H)6 [C O3] [S O4] !12 H2 O | | X | | |
| 00-046-1405 | Calcium Aluminum Silicate Hydrate | Ca Al2 Si3 O10 !6 H2 O | | | | X |
| 00-048-0827 | Calcium Silicate Chloride | Ca10 Si6 O21 Cl2 | | | | X |

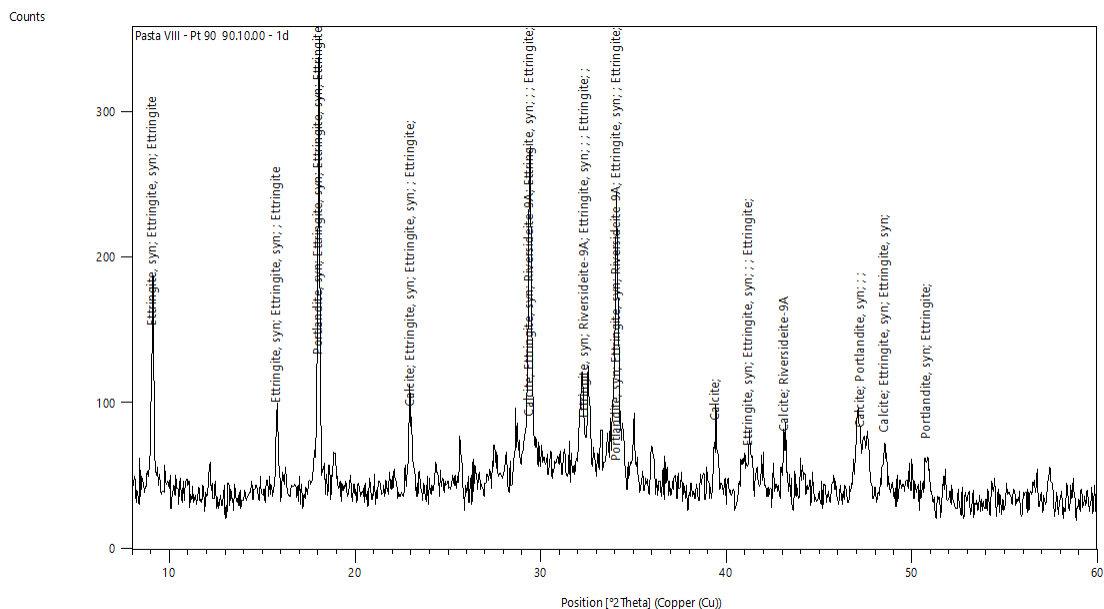


Figura A.85 – Difratogramas de raios x da pasta Pt 90 90.10.00 com 1 dia de hidratação.

Tabela A.8 - Fichas ICCD dos compostos identificados por DRX das pastas Pt 90 90.10.00 nas idades de 1d, 7d, 28d e 90 dias.

| Ref. Code | Compound Name | Chemical Formula | 1 dia | 7 dias | 28 dias | 90 dias |
|-------------|--|---|-------|--------|---------|---------|
| 00-003-0594 | Calcium Silicate Hydrate | Ca2 Si O4 ! H2 O | | | X | |
| 00-004-0733 | Calcium Hydroxide | Ca (O H)2 | | X | | |
| 00-005-0586 | Calcium Carbonate | Ca C O3 | | | | X |
| 00-006-0495 | Aluminum Calcium Oxide | Ca3 Al2 O6 | | | X | |
| 00-009-0414 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 !25 H2 O | X | X | X | |
| 00-012-0739 | Calcium Hydrogen Silicate | Ca H4 Si2 O7 | | | X | |
| 00-013-0272 | Calcium Magnesium Aluminum Oxide Silicate | Ca54 Mg Al2 Si16 O90 | X | | X | X |
| 00-013-0342 | Calcium Iron Oxide | Ca4 Fe14 O25 | | | | X |
| 00-014-0083 | Calcium Aluminum Oxide Carbonate Hydrate | Ca4 Al2 C O9 !11 H2 O | | | | X |
| 00-018-0997 | Potassium Calcium Sulfate Hydrate | K2 Ca5 (S O4)6 ! H2 O | | X | | X |
| 00-019-0210 | Calcium Aluminum Silicate Hydrate | Ca2 Al2 Si O7 !8 H2 O | | | X | |
| 00-024-0027 | Calcium Carbonate | Ca C O3 | X | X | X | |
| 00-024-0034 | Calcium Silicate | Ca2 Si O4 | X | | X | |
| 00-029-0329 | Calcium Silicate Hydroxide | Ca5 Si6 O16 (O H)2 | X | | | X |
| 00-031-0251 | Calcium Aluminum Carbon Silic Sulf Hydrox Hydrate | Ca6 Al2 (S O4 , Si O4 , C O3)3 (O H)12 !26 H2 O | X | | | |
| 00-033-0306 | Calcium Silicate Hydrate | Ca1.5 Si O3.5 !x H2 O | X | | | |
| 00-036-0129 | Calcium Aluminum Oxide Carbonate Hydrate | Ca8 Al4 O14 C O2 !24 H2 O | | X | | |
| 00-036-0642 | Calcium Silicate | Ca2 Si O4 | X | | | |
| 00-041-0216 | Calcium Aluminum Oxide Hydroxide Hydrate | Ca6 Al2 O6 (O H)6 !32 H2 O | | X | | X |
| 00-041-1451 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 !26 H2 O | X | | | |
| 00-044-1481 | Calcium Hydroxide | Ca (O H)2 | X | | | |
| 00-046-1360 | Calcium Carbonate Silicate Sulfate Hydroxide Hydrate | Ca3 Si (O H)6 [C O3] [S O4] !12 H2 O | | X | | X |
| 00-049-1672 | Calcium Silicate | Ca2 Si O4 | | X | | |

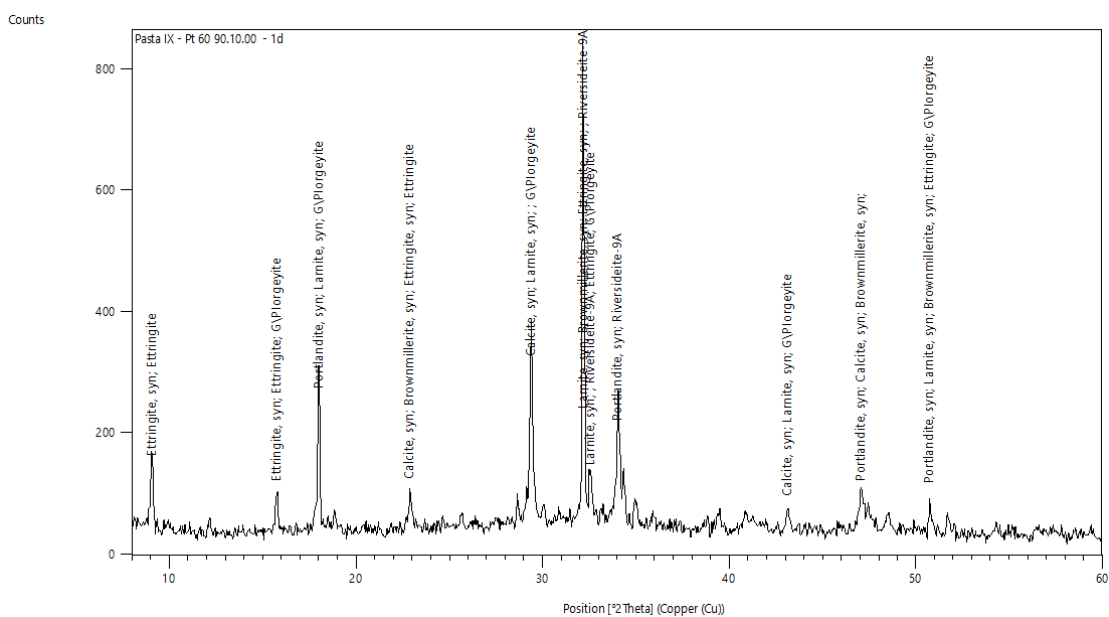


Figura A.88 – Difractogramas de raios x da pasta Pt 60 90.10.00 com 1 dia de hidratação.

Tabela A.9 - Fichas ICCD dos compostos identificados por DRX das pastas Pt 60 90.10.00 nas idades de 1d, 7d, 28d e 90 dias.

| Ref. Code | Compound Name | Chemical Formula | 1 dia | 7 dias | 28 dias | 90 dias |
|-------------|--|---|-------|--------|---------|---------|
| 00-003-0594 | Calcium Silicate Hydrate | Ca ₂ Si O ₄ ! H ₂ O | | | X | X |
| 00-004-0733 | Calcium Hydroxide | Ca (O H) ₂ | | | X | X |
| 00-005-0586 | Calcium Carbonate | Ca C O ₃ | X | X | | X |
| 00-009-0414 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Ca ₆ Al ₂ (S O ₄) ₃ (O H) ₁₂ ! ₂₅ H ₂ O | X | X | X | X |
| 00-012-0739 | Calcium Hydrogen Silicate | Ca H ₄ Si ₂ O ₇ | | X | | |
| 00-013-0272 | Calcium Magnesium Aluminum Oxide Silicate | Ca ₅₄ Mg Al ₂ Si ₁₆ O ₉₀ | X | X | X | X |
| 00-018-0997 | Potassium Calcium Sulfate Hydrate | K ₂ Ca ₅ (S O ₄) ₆ ! H ₂ O | X | | | X |
| 00-024-0027 | Calcium Carbonate | Ca C O ₃ | | | X | |
| 00-024-0034 | Calcium Silicate | Ca ₂ Si O ₄ | | | X | X |
| 00-028-0775 | Calcium Oxide | Ca O | | | X | |
| 00-029-0329 | Calcium Silicate Hydroxide | Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (O H) ₂ | X | X | X | X |
| 00-030-0226 | Calcium Aluminum Iron Oxide | Ca ₂ (Al , Fe + ₃) ₂ O ₅ | X | X | | X |
| 00-031-0251 | Calcium Aluminum Carbon Silic Sulf Hydrox Hydrate | Ca ₆ Al ₂ (S O ₄ , Si O ₄ , C O ₃) ₃ (O H) ₁₂ ! ₂₆ H ₂ O | X | X | | |
| 00-033-0302 | Calcium Silicate | Ca ₂ Si O ₄ | X | | | |
| 00-044-1481 | Calcium Hydroxide | Ca (O H) ₂ | X | X | | |
| 00-046-1360 | Calcium Carbonate Silicate Sulfate Hydroxide Hydrate | Ca ₃ Si (O H) ₆ [C O ₃] [S O ₄] ! ₁₂ H ₂ O | | X | | |

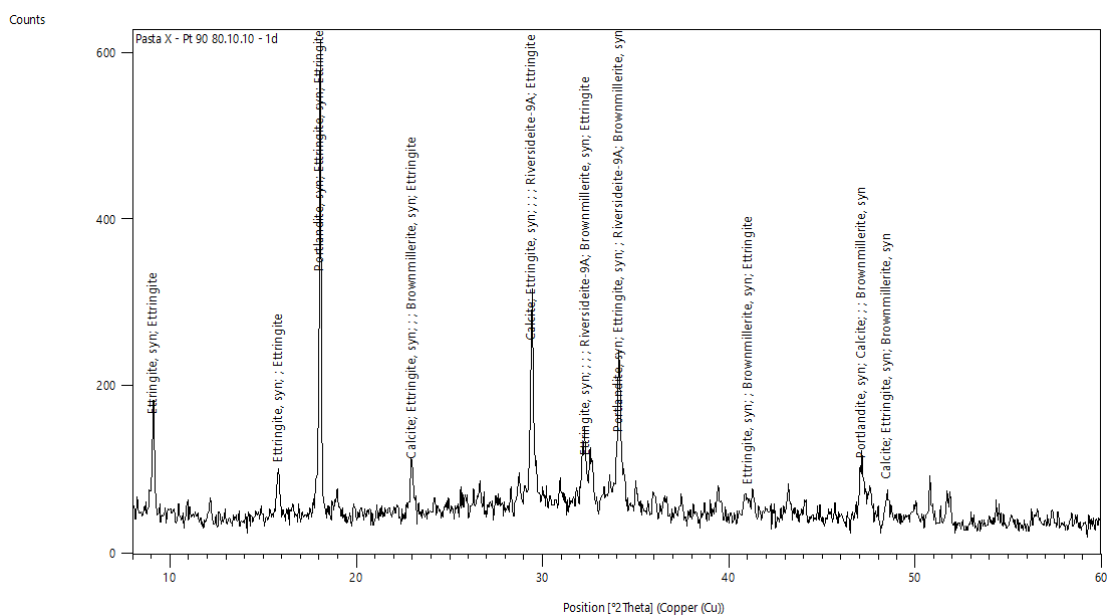


Figura A.91 – Difractogramas de raios x da pasta Pt 90 80.10.10 com 1 dia de hidratação.

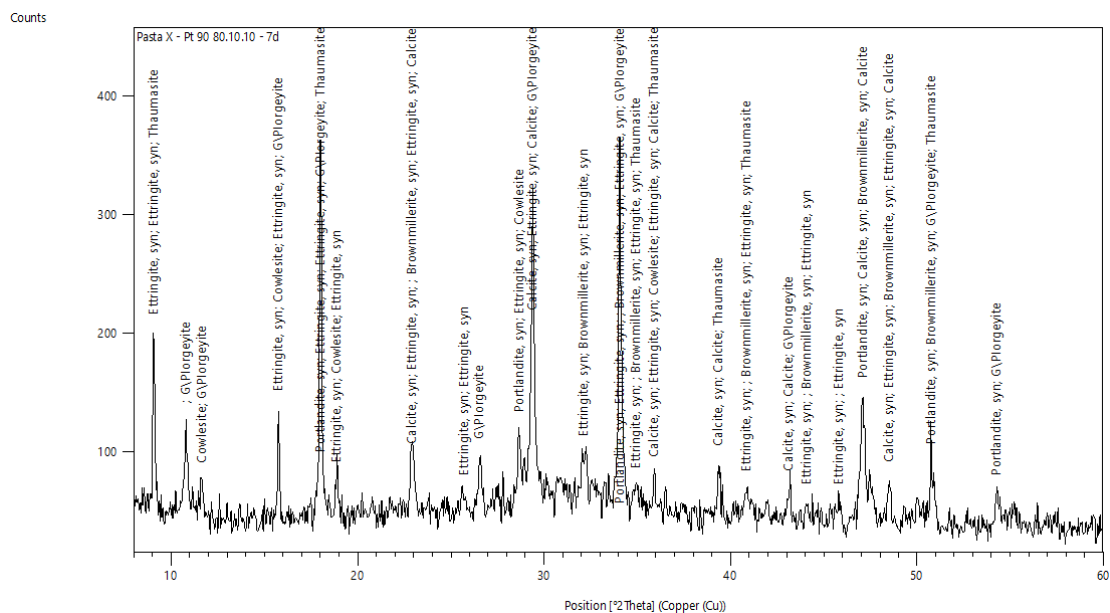


Figura A.92 – Difratoformas de raios x da pasta Pt 90 80.10.10 com 7 dias de hidratação.

Tabela A.10 - Fichas ICCD dos compostos identificados por DRX das pastas Pt 90 80.10.10 nas idades de 1d, 7d, 28d e 90 dias.

| Ref. Code | Compound Name | Chemical Formula | 1 dia | 7 dias | 28 dias | 90 dias |
|-------------|---|---|-------|--------|---------|---------|
| 00-005-0586 | Calcium Carbonate | Ca C O3 | | X | X | |
| 00-009-0414 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 !25 H2 O | | X | X | |
| 00-013-0272 | Calcium Magnesium Aluminum Oxide Silicate | Ca54 Mg Al2 Si16 O90 | X | | | |
| 00-018-0997 | Potassium Calcium Sulfate Hydrate | K2 Ca5 (S O4)6 ! H2 O | | X | | |
| 00-024-0027 | Calcium Carbonate | Ca C O3 | X | X | | |
| 00-024-0034 | Calcium Silicate | Ca2 Si O4 | X | | | |
| 00-029-0329 | Calcium Silicate Hydroxide | Ca5 Si6 O16 (O H)2 | X | | | |
| 00-030-0226 | Calcium Aluminum Iron Oxide | Ca2 (Al , Fe +3)2 O5 | X | X | X | |
| 00-031-0251 | Calcium Aluminum Carbonate Silic Sulfa Hydrox Hydrate | Ca6 Al2 (S O4 , Si O4 , C O3)3 (O H)12 !26 H2 O | X | | | |
| 00-036-0129 | Calcium Aluminum Oxide Carbonate Hydrate | Ca8 Al4 O14 C O2 !24 H2 O | | X | | |
| 00-041-1451 | Calcium Aluminum Sulfate Hydroxide Hydrate | Ca6 Al2 (S O4)3 (O H)12 !26 H2 O | X | X | X | |
| 00-042-0538 | Calcium Silicate Hydroxide | Ca2 (Si O3) (O H)2 | | | X | |
| 00-042-0551 | Calcium Silicate | Ca3 Si O5 | X | | | |
| 00-044-1481 | Calcium Hydroxide | Ca (O H)2 | X | X | X | |
| 00-046-1360 | Calcium Carbonate Silicate Sulfate Hydroxide Hydrate | Ca3 Si (O H)6 [C O3] [S O4] !12 H2 O | | X | | |
| 00-046-1405 | Calcium Aluminum Silicate Hydrate | Ca Al2 Si3 O10 !6 H2 O | X | X | | |