

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**ESCOLA POLITÉCNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

PRODUÇÃO DE CLÍNQUER PORTLAND COM BAIXA EMISSÃO DE CO<sub>2</sub> A  
PARTIR DA INCORPORAÇÃO DE MINÉRIO NÃO REAGIDO (MNR)  
ADVINDO DA PRODUÇÃO DE TiO<sub>2</sub>

Bruna Bueno Mariani

Salvador  
2018



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**ESCOLA POLITÉCNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

PRODUÇÃO DE CLÍNQUER *PORTLAND* COM BAIXA EMISSÃO DE CO<sub>2</sub> A  
PARTIR DA INCORPORAÇÃO DE MINÉRIO NÃO REAGIDO (MNR)  
ADVINDO DA PRODUÇÃO DE TiO<sub>2</sub>

Bruna Bueno Mariani

Dissertação de mestrado apresentada ao  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA CIVIL** como requisito parcial  
à obtenção do título de MESTRE EM  
ENGENHARIA CIVIL

Orientador: Prof. Dr. Daniel Vêras Ribeiro

Agência Financiadora: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e  
Tecnológico (CNPq)

Salvador  
2018

Mariani, Bruna Bueno  
PRODUÇÃO DE CLÍNQUER PORTLAND COM BAIXA EMISSÃO DE CO<sub>2</sub> A  
PARTIR DA INCORPORAÇÃO DE MINÉRIO NÃO REAGIDO (MNR) ADVINDO DA  
PRODUÇÃO DE TiO<sub>2</sub> / Bruna Bueno Mariani. -- Salvador, 2018.  
130 f. : il

Orientador: Daniel Vêras Ribeiro.  
Dissertação (Mestrado - Mestrado em Engenharia Civil) --  
Universidade Federal da Bahia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Civil - Universidade Federal da Bahia, 2018.

1. Clínquer Portland. 2. Minério não reagido (MNR). 3.  
Mineralizantes. 4. Resíduos Industriais. 5. Emissão de CO<sub>2</sub>. I.  
Ribeiro, Daniel Vêras. II. Título.

## **DEDICATÓRIA**

**Dedico este trabalho a minha família, que tanto me apoiou e incentivou a realizá-lo.**



## **FORMAÇÃO DA CANDIDATA**

Engenheira Civil, formada pela Universidade de Santa Cruz do Sul, UNISC  
(2015)

*“A persistência é o menor caminho para o êxito.”*

*Charles Chaplin*





MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

**BRUNA BUENO MARIANI**

---

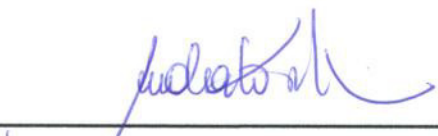
APRESENTADA AO MESTRADO EM ENGENHARIA CIVIL, DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DA BAHIA, EM 1º MARÇO DE 2018.

**BANCA EXAMINADORA**



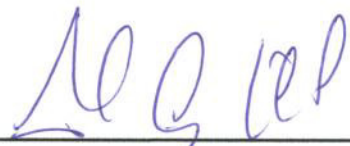
---

Prof.(a) Dr.(a) Daniel Vêras Ribeiro  
Orientador  
PPEC - UFBA



---

Prof.(a) Dr.(a) Ana Paula Kirchheim  
PPGCI - UFRGS



---

Prof.(a) Dr.(a) Marcelo Strozi Cilla  
PPEC - UFBA



## AGRADECIMENTOS

A conclusão desta etapa não seria possível sem o apoio de muitas pessoas que participaram e fizeram-se presentes, apoiando, incentivando e orientando. Os mais sinceros agradecimentos:

Aos meus pais, Rogério e Cleide, que nunca mediram esforços para que eu chegasse até aqui. Obrigada pelo amor, apoio e incentivo incondicional.

Ao meu mano Júnior, por todo o conforto e companheirismo.

À minha querida avó Diamantina (in memoriam), pelo exemplo de caráter, amor e ternura fornecidos desde que nasci.

Aos meus avós Izidoro e Diomar, pelo incentivo, carinho e apoio de sempre.

À minha dinda Cleomara e aos demais familiares, todo o carinho e contato diário fizeram com que a distância se tornasse pequena.

Ao meu namorado André, que esteve ao meu lado a todo o momento, apoiando, ouvindo e me fazendo feliz. Também à sua família, por todo o apoio e carinho.

Aos colegas José e Nilson, que me auxiliaram na perfeita realização dos ensaios deste trabalho. Obrigada pela paciência e dedicação.

Ao LEDMa e aos colegas Raphael, Guilherme, Diana, Marianna, Maria, Elisama, Bruna, Luciano, Fernanda, Vítor e Mavisson, agradeço a troca de conhecimentos, companheirismo e momentos de descontração. E em especial ao colega Tiago, meu irmão de Salvador, e aos colegas Nilson e Silas, pelas horas dispensadas me ouvindo, orientando e ensinando, seja no “Tampinha” ou no “Ponte Aérea”.

Ao professor e orientador Daniel, pelas orientações durante o mestrado.

Ao IFBA, e ao professor Rodrigo, por permitirem a realização de ensaios de termogravimetria, FRX e MEV, e em especial à técnica Carina, pela atenção, paciência e disponibilidade para realização dos ensaios.

Ao laboratório LAMTAC da UFRGS, e à Prof.<sup>a</sup> Ana Paula e seu aluno Felipe, pela realização dos ensaios de calorimetria.

Ao laboratório CETA e ao técnico Paulo, pelo apoio e disponibilidade.

À Mizu Cimentos Especiais, pela doação do cimento, do calcário e da argila, além da realização de análises de microscopia óptica.

À Cristal Pigmentos do Brasil, pelo fornecimento do resíduo minério não reagido, estudado neste trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa concedida durante o período de mestrado.

## RESUMO

O reaproveitamento de resíduos pela indústria do cimento tem se mostrado uma alternativa atrativa, se tratando da substituição parcial das matérias-primas utilizadas para a produção de clínquer Portland (calcário e argila). Alguns resíduos possuem elementos mineralizantes, como o titânio, que reduzem a temperatura de clinquerização, devido à aceleração de formação das fases do clínquer. Com isto, é possível se reduzir a alta energia consumida pelo processo e as emissões de CO<sub>2</sub> geradas durante a descarbonatação do calcário. Desta forma, o objetivo da presente pesquisa é produzir clínquer *Portland* com baixa emissão de dióxido de carbono a partir da incorporação de minério não reagido (MNR), resíduo gerado durante a produção de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). Assim, foram produzidos clínqueres com incorporação de diferentes teores de MNR, sinterizados em diferentes temperaturas, e depois de produzidos, os clínqueres foram caracterizados por ensaios físico-químicos e mineralógicos. A microestrutura dos clínqueres produzidos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica (MO). As emissões de dióxido de carbono foram verificadas através de análises térmicas, e a influência do resíduo na formação de fases dos clínqueres foi verificada por meio de análise mineralógica (DRX). A partir dos resultados obtidos, determinou-se a temperatura e o teor de TiO<sub>2</sub> ideais para produção dos cimentos experimentais. Os cimentos produzidos foram caracterizados fisicamente quanto à área superficial, massa específica, expansibilidade à quente e resistência à compressão axial, além de se analisar o processo de hidratação (calorimetria e DRX). Foi constatado que o MNR atua como mineralizante, acelerando as reações de clinquerização e aumentando o tamanho dos cristais de silicatos. E os cimentos produzidos apresentaram bom desempenho mecânico, sendo uma alternativa viável para o aproveitamento deste material.

**Palavras-chave:** Clínquer Portland; Minério não reagido (MNR); Mineralizantes; Resíduos Industriais; Emissão de CO<sub>2</sub>.



## ABSTRACT

The recycling of waste for the cement industry has proved to be an attractive alternative to the replacement of the raw materials used to produce Portland clinker (limestone and clay). Some residues have mineralizers elements, such as Ti, that reduce the clinker temperature due to the acceleration of clinker phases formation. With this, it is possible to reduce the high energy consumed by the process and the CO<sub>2</sub> emissions generated during the decarbonation of the limestone. Thus, the objective of the present research is to produce Portland clinker with low carbon dioxide from the incorporation of unreacted ore (UOW), waste generated during the production of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). Thus, clinkers were produced with the incorporation of different unreacted ore contents (MNR), senterized at different temperatures, and after production, clinkers were characterized by physical-chemical and mineralogical tests. The microstructure of the clinkers produced was evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy (OM). The carbon dioxide emissions were verified through thermal analysis, and the influence of the residue on the formation of clinker phases was verified through mineralogical analysis (XRD). From the obtained results, the temperature and the ideal TiO<sub>2</sub> content were determined for the production of the experimental cements. The cements produced were physically characterized in terms of surface area, specific mass, hot expansion and axial compression strength, as well as the hydration process (calorimetry and XRD). It was verified that the MNR acts as a mineralizer, accelerating the clinker reactions and increasing the size of the silicate crystals, and that the cements produced presented good mechanical performance, being a viable alternative for the use of this material.

**Keywords:** Portland Clinker; Unreacted ore (UOW); Mineralizers; Industrial Waste; CO<sub>2</sub> Emissions.





## SUMÁRIO

<b>BANCA EXAMINADORA</b> .....	<b>ix</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>xi</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>xiii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xv</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>xxi</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>xxiii</b>
<b>SÍMBOLOS E ABREVIATURAS</b> .....	<b>xxix</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>3</b>
2.1 <i>Resíduos Industriais</i> .....	3
2.1.1 <i>Classificação</i> .....	3
2.1.2 <i>Resíduo proveniente da produção de dióxido de titânio (MNR)</i> .....	5
2.2 <i>Cimento Portland</i> .....	8
2.3 <i>Clínquer Portland</i> .....	13
2.3.1 <i>Mineralogia do clínquer Portland</i> .....	17
2.3.2 <i>Matérias-primas utilizadas na produção de clínquer</i> .....	22
2.3.3 <i>Parâmetros químicos da farinha</i> .....	22
2.3.4 <i>Cálculo do Potencial de Bogue</i> .....	24
2.3.5 <i>Mineralizantes ligados à produção de clínquer (TiO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>)</i> .....	24
2.4 <i>Hidratação do Cimento Portland</i> .....	26
2.4.1 <i>Hidratação dos aluminatos</i> .....	33
2.4.2 <i>Hidratação dos silicatos</i> .....	35
<b>3. METODOLOGIA</b> .....	<b>37</b>
3.1 <i>Materiais</i> .....	37
3.1.1 <i>Água de Amassamento</i> .....	37
3.1.2 <i>Matérias-primas</i> .....	37
3.1.3 <i>Clínquer industrial</i> .....	39
3.1.4 <i>Cimento Portland</i> .....	39
3.2 <i>Métodos</i> .....	39
3.2.1 <i>Caracterização dos Materiais</i> .....	41

3.2.1.1	Caracterização Ambiental .....	41
3.2.1.2	Massa Específica .....	41
3.2.1.3	Área Superficial Específica Blaine.....	41
3.2.1.4	Distribuição do Tamanho das Partículas .....	42
3.2.1.5	Perda ao Fogo (P.F.).....	42
3.2.1.6	Composição Química (FRX).....	43
3.2.1.7	Avaliação Microestrutural (MO e MEV) .....	44
3.2.1.8	Técnicas de Análise Térmica (TG/DTG e DSC) .....	46
3.2.1.9	Composição Mineralógica (DRX) .....	48
3.2.2	<i>Produção dos clínques</i> .....	52
3.2.2.1	Dosagem das farinhas.....	52
3.2.2.2	Moagem e homogeneização das matérias-primas .....	52
3.2.2.3	Clinkerização.....	52
3.2.3	<i>Produção e caracterização dos cimentos</i> .....	54
3.2.3.1	Hidratação dos Cimentos .....	55
3.2.3.2	Expansibilidade .....	55
3.2.3.3	Resistência à Compressão.....	56
3.3	<i>Análise de emissão de CO<sub>2</sub> e consumo energético: Cimento experimental e cimento industrial</i> .....	57
3.3.1	<i>Análise de emissão de CO<sub>2</sub></i> .....	57
3.3.2	<i>Análise do consumo energético</i> .....	58
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>61</b>
4.1	<i>Caracterização das Matérias-primas</i> .....	61
4.1.1	<i>Caracterização Física</i> .....	61
4.1.2	<i>Distribuição do Tamanho das Partículas</i> .....	62
4.1.3	<i>Caracterização Química (FRX) e Perda ao Fogo</i> .....	63
4.1.4	<i>Caracterização Mineralógica (DRX)</i> .....	64
4.1.5	<i>Caracterização Morfológica (MEV)</i> .....	66
4.1.6	<i>Análises Térmicas (TG/DTG e DSC)</i> .....	69
4.1.7	<i>Caracterização Ambiental</i> .....	72
4.2	<i>Produção e Caracterização dos Clínques</i> .....	73
4.2.1	<i>Dosagem das Farinhas</i> .....	73

4.2.2	<i>Análise Térmica das Farinhas (TG/DTG)</i> .....	76
4.2.3	<i>Análise Microestrutural dos Clínqueres</i> .....	77
4.2.4	<i>Análises Mineralógicas (DRX)</i> .....	81
4.2.4.1	Clínqueres com FSC fixado em 98 .....	82
4.2.4.2	Clínqueres com FSC fixado em 92 .....	92
4.2.4.3	Comparação entre o clínquer experimental e o clínquer fornecido pela Mizu Cimentos Especiais. ....	98
4.3	<i>Caracterização e Avaliação dos Cimentos</i> .....	100
4.3.1	<i>Granulometria, Massa Específica e Área Superficial Blaine</i> .....	100
4.3.2	<i>Resistência Mecânica</i> .....	102
4.3.3	<i>Expansibilidade</i> .....	104
4.4	<i>Análise da hidratação dos cimentos</i> .....	105
4.4.1	<i>Análise calorimétrica</i> .....	105
4.4.2	<i>Identificação dos compostos hidratados</i> .....	108
4.5	<i>Análise de emissão de CO<sub>2</sub> e consumo energético</i> .....	116
4.5.1	<i>Análise de Emissão de CO<sub>2</sub></i> .....	116
4.5.2	<i>Análise do Consumo Energético</i> .....	116
5.	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>119</b>
6.	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>121</b>
7.	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>123</b>



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Reações físico-químicas durante calcinação da farinha dosada. ...	15
Tabela 2 – Composição média do clínquer.....	17
Tabela 3 - Principais minerais do clínquer Portland.....	18
Tabela 4 - Módulos químicos para dosagem de farinha para produção de clínquer. ....	23
Tabela 5 - Função dos módulos químicos para a produção de cimento Portland. ....	23
Tabela 6 - Produtos de hidratação do cimento Portland. ....	29
Tabela 7 - Reagentes utilizados na identificação de fases do clínquer por microscopia óptica. ....	44
Tabela 8 - Características das estruturas utilizadas na quantificação dos clínqueres.....	51
Tabela 9 - Energia demandada para cada processo produtivo de cimento. ....	59
Tabela 10 - Massa específica e superfície específica Blaine das matérias-primas utilizadas. ....	61
Tabela 11 - Composições químicas das matérias-primas, em óxidos, obtidas por FRX.....	63
Tabela 12 - Quantificação de fases cristalinas e do grau de amorfismo das matérias-primas utilizadas na produção do clínquer. ....	66
Tabela 13 - Eventos identificados no ensaio de termogravimetria do MNR.....	70
Tabela 14 - Concentrações observadas no extrato lixiviado dos três lotes de MNR, obtidas de acordo com a NBR 10005:2004. ....	72
Tabela 15 - Concentrações observadas no extrato solubilizado dos três lotes do MNR, obtidas de acordo com a NBR 10006:2004. ....	73
Tabela 16 - Dosagem das matérias-primas e parâmetros químicos para FSC 98.....	74
Tabela 17 - Dosagem das matérias-primas e parâmetros químicos para FSC 92.....	74
Tabela 18 - Teores estimados de fases dos clínqueres com FSC fixado em 98, obtidos por meio do cálculo potencial de Bogue.....	75

Tabela 19 - Teores estimados de fases dos clínqueres com FSC fixado em 92, obtidos por meio do cálculo potencial de Bogue. ....	76
Tabela 20 - Avaliação de fases identificadas por microscopia óptica.....	78
Tabela 21 - Concentração (%) de compostos do clínquer obtida através do método Rietveld, proveniente da análise do software TOPAS.....	87
Tabela 22 - Concentração (%) de compostos do clínquer com FSC fixado em 92, por meio do método de Rietveld, proveniente da análise do software TOPAS. ....	95
Tabela 23 - Concentrações (%) de compostos cristalinos do clínquer contendo 0,5% de TiO <sub>2</sub> , com FSC igual a 98 e do clínquer fornecido pela Mizu Cimentos Especiais, determinadas por meio do método de Rietveld, proveniente da análise do software TOPAS.....	99
Tabela 24 - Massa específica, área superficial específica e perda ao fogo dos cimentos experimentais produzidos experimentalmente para um FSC fixado em 98% e obtidos à temperatura de 1340°C, contendo diversos teores de TiO <sub>2</sub> e do cimento CPV ARI.....	101
Tabela 25 - Confiança estatística para o ensaio de resistência a compressão, através de análise de variância (ANOVA). ....	104
Tabela 26 - Expansibilidade a quente dos cimentos produzidos experimentalmente e do cimento CP V ARI, obtida por meio das agulhas de Le Chatelier. ....	105
Tabela 27 - Quantificação das perdas de massa dos cimentos produzidos experimentalmente para um FSC fixado em 98% e obtidos à temperatura de 1340°C, contendo diversos teores de TiO <sub>2</sub> e do cimento CP V ARI.....	110
Tabela 28 - Quantificação das fases cristalinas das pastas dos cimentos produzidos experimentalmente, contendo diversos teores de TiO <sub>2</sub> e do cimento CP V ARI, determinada por meio do método de Rietveld, aos 3, 28, 63 e 91 dias de idade. ....	113
Tabela 29 - Quantificação de emissão de CO <sub>2</sub> por tonelada de clínquer produzido.....	116
Tabela 30 - Comparação de consumo energético por tonelada de clínquer produzido.....	117

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Caracterização e classificação de resíduos sólidos.....	4
Figura 2 - Estrutura dos principais polimorfos do $TiO_2$ : (a) Anatásio, (b) Rutilo e (c) Bruquita.....	6
Figura 3 - Processo de produção de $TiO_2$ e geração do minério não reagido (MNR) na Cristal Pigmentos.....	7
Figura 4 - Depósito temporário de MNR nos pátios da Cristal Pigmentos. ....	7
Figura 5 - Processos produtivos do cimento. ....	9
Figura 6 - Consumo aparente de cimento nas últimas cinco décadas. ....	10
Figura 7 - Consumo per capita de cimento no ano de 2010 (Kg/hab).....	11
Figura 8 - Projeção de crescimento da produção mundial de cimento.....	11
Figura 9 - Emissões brutas de $CO_2$ por tonelada de cimento produzido no mundo. ....	12
Figura 10 - Consumo de energia pela indústria de cimento.....	13
Figura 11 - Esquema das transformações sofridas pela farinha até se transformar em clínquer. ....	15
Figura 12 - Diagrama de fases $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ . ....	16
Figura 13 - Desenho esquemático da seção transversal de um grão de clínquer. ....	18
Figura 14 - Transformações polimórficas da alita. ....	19
Figura 15 - Transformações polimórficas da belita. ....	20
Figura 16 - Representação esquemática da liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland. Indicação das etapas de hidratação: (I) Estágio inicial; (II) Período de indução; (III) Período de aceleração; (IV) Período de desaceleração; (V) Estágio final). ....	30
Figura 17 - Desenho esquemático associando as etapas da hidratação de partículas de cimento ao longo do tempo (I a V).....	32
Figura 18 - Esquema da zona de transição entre a pasta de cimento e o agregado.....	32
Figura 19 - “Aglulhas” de etringita.....	34

Figura 20 – (a) Colunas de Etringita e (b) esquema do sistema de empacotamento das colunas (círculos maiores) e canais que contêm íons de água e sulfato (círculos menores). .....	34
Figura 21 - (A) Coleta do MNR e; (B) MNR depois de passar na peneira N° 200. ....	38
Figura 22 - (A) Argila e (B) Calcário, depois de passarem na peneira N° 200 (75 $\mu\text{m}$ ). .....	38
Figura 23 - Fluxograma do programa experimental.....	40
Figura 24 – (a) Equipamento FRX S2 Ranger Bruker, utilizado para determinação da composição química das matérias primas e; (b) amostra posicionada. ....	43
Figura 25 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo Vega 3 LMU – TESCAN.....	46
Figura 26 – Difratômetro D2 Phaser Bruker utilizado para a avaliação das características mineralógicas das matérias primas e do clínquer.....	49
Figura 27 - Fluxograma esquemático das etapas de refinamento de uma amostra de clínquer Portland.....	50
Figura 28 - Esferas das farinhas antes do processo de clínquerização.....	53
Figura 29 - (a) Forno modelo Lin elektro Therm, utilizado para calcinação dos clínqueres e; (b) rotinas de temperatura de sinterização.....	54
Figura 30 - Moinho rotativo vertical. ....	54
Figura 31 - (A) Molde de acrílico; (B) Corpos de prova; (C) Verificação dimensional; (D) Rompimento CP. ....	57
Figura 32 - Distribuição de tamanho de partículas do MNR, do calcário e da argila.....	62
Figura 33 - Difratogramas de raios X, obtidos para (a) Calcário, (b) Argila e (c) MNR. ....	65
Figura 34 - Morfologia do MNR obtida por MEV e mapeamento elementar da amostra, por meio de detector EDS. ....	67
Figura 35 - Morfologia do calcário, obtida por MEV e mapeamento elementar da amostra, por meio de detector EDS. ....	68



Figura 36 - Morfologia da argila, obtida por MEV e mapeamento elementar da amostra, por meio de detector EDS. ....	68
Figura 37 - Análise termogravimétrica do minério não reagido (MNR) utilizado. ....	69
Figura 38 - Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC) do minério não reagido (MNR) utilizado. ....	71
Figura 39 - Curvas termogravimétricas (TG/DTG) das farinhas com FSC fixado em 98. ....	76
Figura 40 - Micrografias dos clínqueres sinterizados a 1340°C, obtidas por microscopia óptica. (A) Referência, (B) 0,5% de TiO <sub>2</sub> , (C) 1,0% de TiO <sub>2</sub> e (D) 2,0% de TiO <sub>2</sub> . ....	78
Figura 41 - Micrografias dos clínqueres Portland produzidos, obtidas por MEV. (A) Referência, (B) 0,5% de TiO <sub>2</sub> , (C) 1,0% de TiO <sub>2</sub> e (D) 2,0% de TiO <sub>2</sub> . ....	81
Figura 42 - Difrátogramas de raios X obtidos para clínqueres calcinados a 1340°C. ....	82
Figura 43 - Difrátogramas de raios X obtidos para clínqueres calcinados a 1300°C. ....	83
Figura 44 - Difrátogramas de raios X obtidos para clínqueres calcinados a 1250°C. ....	84
Figura 45 - Difrátogramas de raios X obtidos para clínqueres calcinados a 1200°C. ....	85
Figura 46 - Picos isolados alita. ....	86
Figura 47 - Teores das principais fases do clínquer produzido a 1340°C. ....	86
Figura 48 - Teores de C <sub>3</sub> S (% em peso) formados em clínqueres contendo diferentes teores de TiO <sub>2</sub> e sinterizados em temperaturas diferentes. ....	88
Figura 49 - Teores de C <sub>2</sub> S (% em peso) obtidos para cada teor de TiO <sub>2</sub> em diferentes temperaturas de sinterização. ....	89
Figura 50 - Teores de C <sub>3</sub> A (A) ortorrômbico e (B) cúbico (% em peso), presentes nos clínqueres contendo diferentes teores de TiO <sub>2</sub> e obtidos em distintas temperaturas de sinterização. ....	90
Figura 51 - Teores de C <sub>4</sub> AF (% em peso), presentes nos clínqueres contendo diferentes teores de TiO <sub>2</sub> e obtidos em temperaturas de calcinação. ....	91

Figura 52 - Difrátogramas de raios X obtidos para clínqueres calcinados a 1340°C. ....	92
Figura 53 - Difrátogramas de raios X obtidos para clínqueres calcinados a 1300°C. ....	93
Figura 54 - Difrátogramas de raios X obtidos para clínqueres calcinados a 1250°C. ....	94
Figura 55 - Difrátogramas de raios X obtidos para clínqueres calcinados a 1200°C. ....	94
Figura 56 - Teores (% em peso) de fases do clínquer sinterizado a 1340°C, com FSC fixado em 92. ....	96
Figura 57 - Teores de belita formados em todas as temperaturas, em clínqueres com FSC fixado em 92. ....	97
Figura 58 - Teores de alita formados em todas as temperaturas, em clínqueres com FSC fixado em 92. ....	97
Figura 59 - Difrátogramas dos clínqueres fornecidos pela Mizu Cimentos Especiais MIZU e contendo 0,5% de TiO <sub>2</sub> , com FSC igual a 98%. ....	98
Figura 60 - Curvas de distribuição granulométrica dos cimentos produzidos experimentalmente para um FSC fixado em 98% e obtidos à temperatura de 1340°C, contendo diversos teores de TiO <sub>2</sub> . ....	100
Figura 61 - Resistência à compressão do cimento fornecido pela Mizu e dos cimentos produzidos experimentalmente para um FSC fixado em 98% e obtidos à temperatura de 1340°C, contendo diversos teores de TiO <sub>2</sub> , a partir do ensaio em escala reduzida. ....	103
Figura 62 - Taxa de liberação de calor dos cimentos produzidos experimentalmente para um FSC fixado em 98% e obtidos à temperatura de 1340°C, contendo diversos teores de TiO <sub>2</sub> . ....	106
Figura 63 - Taxa de liberação de calor de clínqueres contendo TiO <sub>2</sub> , obtida em estudo de Shang <i>et al.</i> (2017). ....	106
Figura 64 - Calor acumulado dos cimentos experimentais. ....	107
Figura 65 - Curvas termogravimétricas (TG) das pastas dos cimentos produzidos experimentalmente para um FSC fixado em 98% e obtidos à	

temperatura de 1340°C, contendo diversos teores de TiO <sub>2</sub> e do cimento CP V ARI, aos 63 dias de idade. ....	108
Figura 66 - Curvas termogravimétricas (DTG) das pastas dos cimentos produzidos experimentalmente para um FSC fixado em 98% e obtidos à temperatura de 1340°C, contendo diversos teores de TiO <sub>2</sub> e do cimento CP V ARI , aos 63 dias de idade. ....	109
Figura 67 – Difrátogramas de raios X das pastas dos cimentos produzidos experimentalmente para um FSC fixado em 98% e obtidos à temperatura de 1340°C, contendo diversos teores de TiO <sub>2</sub> e do cimento CP V ARI, fornecido pela Mizu Cimentos Especiais, aos (A) 3, (B) 28, (C) 63 e (D) 91 dias de idade. ....	111
Figura 68 – Teores da fase portlandita (%) presente nas pastas dos cimentos experimentais e do cimento CP V ARI, determinada por meio do método de Rietveld, aos 3, 28, 63 e 91 dias de idade. ....	114
Figura 69 - Teores da fase etringita (%) presente nas pastas dos cimentos produzidos experimentalmente e do cimento CP V ARI, determinada por meio do método de Rietveld, aos 3, 28, 63 e 91 dias de idade. ....	115



**SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFm	Trissulfoaluminato de cálcio hidratado
AFt	Monossulfoaluminato de cálcio hidratado
ARI	Alta Resistência Inicial
ASTM	American Society for Testing and Materials Standards
C <sub>3</sub> S	Silicato tricálcico - alita
C <sub>2</sub> S	Silicato dicálcico – belita
C <sub>3</sub> A	Aluminato tricálcico
C <sub>4</sub> AF	Ferroaluminato tetracálcico
Ca(OH) <sub>2</sub>	Portlandita
CaSO <sub>4</sub>	Sulfato de cálcio
CIF	Crystallography Information File
cm	Centímetro
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
COD	Crystallography Open Database
CP	Cimento Portland
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DTG	Derivada Termogravimétrica
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
FeTiO <sub>3</sub>	Ilmenita
FRX	Fluorescência de Raios X
g	Gramma
h	Hora
H <sub>2</sub> O	Água
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
kg	Quilograma
kWh	Quilowathora
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MNR	Minério não reagido

xxx

MO	Microscopia Óptica
NBR	Norma Brasileira
REF	Referência
SNIC	Sindicato Nacional da Indústria do Cimento
TG	Termogravimetria
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titânio
ton	tonelada
VMP	Valor máximo permitido

## 1. INTRODUÇÃO

Devido à crescente preocupação com impactos ambientais causados pela geração de resíduos sólidos, principalmente os oriundos do setor industrial, e por sua destinação inadequada, iniciaram-se buscas por tecnologias menos agressivas ao meio ambiente, propondo alternativas econômica e ambientalmente viáveis para sua utilização.

Entre as indústrias que apresentam potencial de reaproveitamento destes resíduos se destaca a indústria do cimento, uma das mais importantes do mundo e grande consumidora de recursos naturais. Cada tonelada de cimento requer, aproximadamente, 1,5 toneladas de matérias-primas para a sua produção (MINDESS, 2008), além da elevada energia consumida para que o forno atinja altas temperaturas e da elevada emissão de dióxido de carbono devido à clínquerização. Durante este processo, a grande quantidade de calcário ( $\text{CaCO}_3$ ) utilizada sofre descarbonatação, liberando  $\text{CO}_2$ , além da queima de combustíveis fósseis.

Assim, para se reduzir a emissão de  $\text{CO}_2$ , é necessário reduzir a quantidade de combustível e de calcário consumida. Por sua vez, para a redução da quantidade de combustível, é necessária a diminuição das temperaturas atingidas no forno (UCHIKAWA; HANEHARA, 1996). Como alternativa sustentável para esse problema, destaca-se a substituição parcial das matérias primas por resíduos contendo elementos mineralizantes, ou seja, que diminuem a temperatura de formação das principais fases do clínquer e reduzem a quantidade de calcário que sofrerá descarbonatação, atuando como redutor da geração de  $\text{CO}_2$ .

O titânio é um desses elementos mineralizantes, que reduzem a temperatura de formação dos compostos do clínquer (MA; CHEN; WANG, 2009), sendo responsável por reduzir a temperatura de formação da fase líquida, bem como diminuir a viscosidade desta fase, favorecendo, assim, a difusão de íons e acelerando, portanto, as reações no forno rotativo (TAYLOR, 1997; SOHN *et al.*, 2012). A contribuição do dióxido de titânio para a formação da alita e o consumo da cal livre depende do teor de adição e, para até 1% de

adição de  $\text{TiO}_2$ , observou-se um efeito positivo na formação da alita, com consequente aumento dos seus cristais, porém, para teores acima de 1%, efeitos deletérios foram observados. Em relação à cal livre, a quantidade total de  $\text{CaO}$  pode ser reduzida em 30 a 80% (MA; CHEN; WANG, 2009).

Em meio aos mais diversos resíduos, o minério não reagido (MNR), resíduo gerado na produção de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) se destaca por possuir em sua composição grande quantidade de titânio e não estar inserido em um programa de reaproveitamento. Desta forma, neste trabalho, buscou-se produzir clínquer Portland com baixa emissão de dióxido de carbono a partir da incorporação parcial de MNR à sua farinha. Apresentando assim, uma alternativa para o reaproveitamento do minério não reagido em aplicações de elevado valor agregado, e para a se reduzir impactos ambientais e consumo de energia durante a produção de clínquer.

O benefício ambiental com o reaproveitamento do resíduo MNR na fabricação de cimento torna-se ainda maior, visto que o cimento se tornará um repositório útil, oferecendo ao resíduo, atualmente depositado em aterro industrial, uma destinação permanente e sustentável.



## **2. REVISÃO DA LITERATURA**

Este capítulo apresenta uma breve revisão de literatura, apresentando o resíduo industrial, conhecido como minério não reagido (MNR), como uma problemática ambiental e a produção de clínquer a partir de sua incorporação, como uma alternativa sustentável.

### **2.1 Resíduos Industriais**

O grande avanço do desenvolvimento humano trouxe inevitáveis impactos sobre a natureza, e uma das maiores problemáticas do mundo contemporâneo é a intensa produção de resíduos. Isto se dá pela crescente atividade industrial em todo o mundo e pela falta de programas eficientes de gestão, o que implica em quantidades crescentes de resíduos gerados sem correto aproveitamento e destinação, levando a problemas ambientais que comprometem a qualidade de vida de gerações futuras (RIBEIRO; MORELLI, 2009). Desta maneira, estudos que busquem o correto aproveitamento de resíduos sólidos industriais tornam-se essenciais.

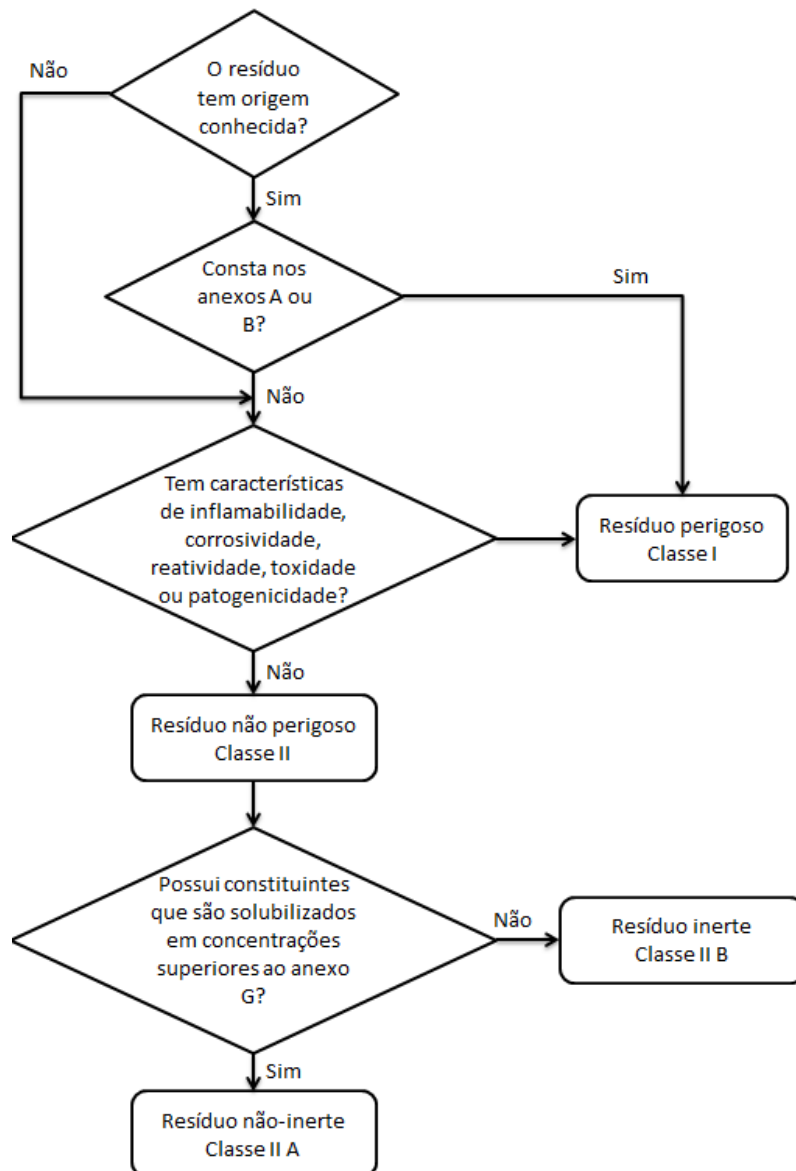
#### *2.1.1 Classificação*

Para realizar o correto aproveitamento e destinação, os resíduos sólidos industriais devem ser classificados quanto à sua periculosidade. Esta classificação é feita segundo a NBR 10004:2004 (ABNT, 2004), e envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, de seus constituintes e características, e a comparação destes constituintes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido.

De acordo com a NBR 10004:2004 (ABNT, 2004), os resíduos sólidos são classificados em dois grupos – perigosos e não perigosos, sendo este último grupo subdividido entre os resíduos não inertes e os inertes. A Figura 1

ilustra a metodologia, estabelecida pela NBR 10004:2004, para a classificação dos resíduos sólidos quanto ao risco à saúde pública e ao ambiente.

Figura 1 - Caracterização e classificação de resíduos sólidos.



Fonte: (NBR 10004/2004).

- Resíduos Classe I – Perigosos: aqueles que apresentam risco à saúde pública e ao meio ambiente, em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas. Estas características são: inflamabilidade; corrosividade; reatividade; toxicidade e; patogenicidade.

- Resíduos Classe II – Não perigosos
  - *Resíduos Classe II A* – Não inertes: Podem ter propriedades como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.
  - *Resíduos Classe II B* – Inertes: Quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a ABNT NBR 10007, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, conforme ABNT NBR 10006, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor.

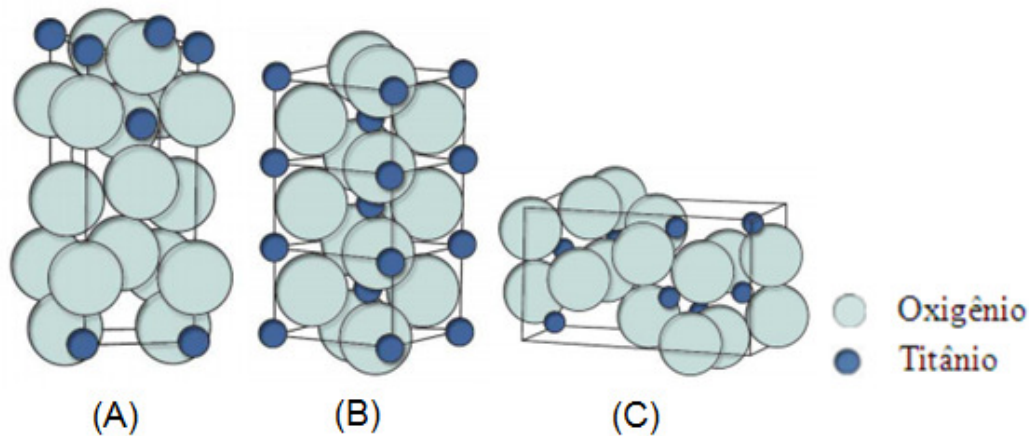
Os resíduos classe I ou IIA, caso não sejam tratados, depositados e destinados de forma regular e correta, podem gerar consequências negativas ao meio ambiente (ASSUNÇÃO *et al.*, 2007). Sendo assim, estudos que visem o reaproveitamento de resíduos se tornam essenciais para que haja um correto gerenciamento de resíduos e, assim, se estabeleçam diretrizes que proporcionem benefícios sociais, econômicos e ambientais.

Para Figueiredo (2008), a geração de resíduos em processos produtivos está associada à perda de matérias-primas e, por isso, uma maior valoração destes resíduos precisa ser explorada.

### 2.1.2 *Resíduo proveniente da produção de dióxido de titânio (MNR)*

O dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) ou titânia é um produto de origem natural que está presente na composição da ilmenita ( $FeTiO_3$ ). É encontrado em três formas cristalinas: anatásio, rutilo, e bruquita, que exibem arranjos distintos de partículas elementares (Figura 2). Rutilo e anatásio apresentam estrutura tetragonal e a bruquita apresenta uma estrutura ortorrômbica (JESIONOWSKI, 2001), entretanto, a bruquita não é interessante para uso devido à sua instabilidade. O anatásio é considerado uma fase metaestável que se transforma exotermicamente e irreversivelmente em rutilo (fase estável) quando submetido a uma extensa faixa de temperatura, compreendida entre 350 e 1175°C (JESIONOWSKI, 2001).

Figura 2 - Estrutura dos principais polimorfos do  $\text{TiO}_2$ : (a) Anatásio, (b) Rutilo e (c) Bruquita.

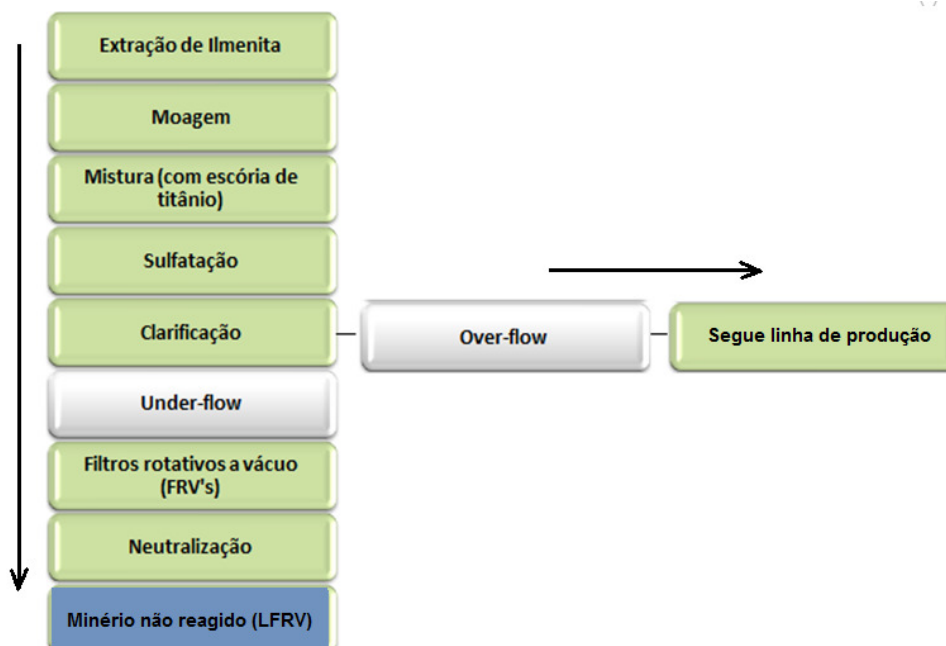


Fonte: (CASAGRANDE, 2012).

A Cristal Pigmentos do Brasil S.A. produz pigmentos de  $\text{TiO}_2$  no município de Camaçari/BA, utilizando a ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) e escórias de titânio como matérias-primas para sua produção. Em atividade desde 1971, esta empresa produz  $\text{TiO}_2$  a partir do processo de sulfatação, o qual utiliza ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (98%, em peso) para reagir com a ilmenita, minério rico em titânio e ferro (FIGUEIREDO, 2008). Toda a ilmenita consumida é proveniente de mineradora de propriedade da Cristal, localizada na Paraíba. A parcela de ilmenita que reage com o ácido sulfúrico é utilizada para a produção de  $\text{TiO}_2$ . O resíduo com alto teor de  $\text{TiO}_2$ , denominado minério não reagido (MNR), é gerado a partir da parcela não reagida da ilmenita na etapa de sulfatação.

Esse minério não reagido contém uma grande quantidade de licor de titânio solúvel, que é utilizado para a obtenção do produto final. Desta forma, o minério segue para filtros rotativos à vácuo (FRV's), onde parte deste licor é recuperado, seguindo no processo produtivo. Por fim, o minério residual é transportado até um misturador rotativo, onde é neutralizado com cal hidratada. O minério neutralizado (MNR) é, então, transportado para a destinação final, sendo depositado em aterros. As etapas de produção são apresentadas na Figura 3.

Figura 3 - Processo de produção de  $TiO_2$  e geração do minério não reagido (MNR) na Cristal Pigmentos.



Fonte: A autora.

O resíduo gerado (MNR) é depositado no pátio da empresa (Figura 4), até sua destinação final na CETREL (Central de Tratamento de Efluentes Líquidos), no Pólo Petroquímico de Camaçari - BA. Apesar da grande quantidade gerada (2500 toneladas de MNR mensalmente), não existe um plano de gerenciamento para uma adequada reutilização desse resíduo.

Figura 4 - Depósito temporário de MNR nos pátios da Cristal Pigmentos.



Fonte: (CRISTAL PIGMENTOS DO BRASIL S.A.)

Em contrapartida, estão sendo e já foram desenvolvidos estudos que visam o reaproveitamento do MNR pelo setor da construção civil. Entre os estudos realizados, se destacam estudos que avaliaram a influência do MNR em propriedades físico-mecânica de argamassas (ALBUQUERQUE *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2017) e em propriedades fotocatalíticas de argamassas (ALBUQUERQUE, 2017), além de uma análise que avalia a influência do MNR em propriedades mecânicas de cerâmica vermelha (RIBEIRO *et al.*, 2015).

Apesar de não serem observados trabalhos visando o aproveitamento do MNR para a produção de clínquer, diversos pesquisadores (Lin *et al.*, 2010, Chen e Juenger, 2012; Leiva *et al.*, 2012; Herrador *et al.*, 2012; Gumede e Franklin, 2013; Gomes, Brito e Bravo, 2014 e Martins *et al.*, 2014) desenvolveram trabalhos nos quais reutilizaram diferentes tipos de resíduos como matérias-primas e reduziram custos e/ou impactos ambientais na fabricação de cimento. Com base nestes estudos, este trabalho se apresenta como uma proposta que busca inserir o minério não reagido, atualmente disposto em aterro, como matéria-prima alternativa na produção de clínquer.

## **2.2 Cimento *Portland***

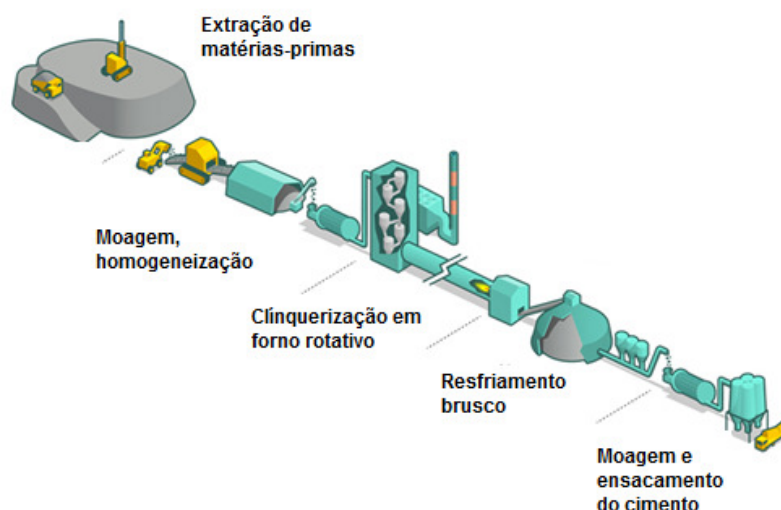
Segundo Tartuce e Giovannetti (1990), o cimento Portland é um material pulverulento, constituído de silicatos e aluminatos complexos que, ao serem misturados com água, hidratam-se, resultando o endurecimento da massa, que pode, então, oferecer elevada resistência mecânica. Este material é empregado na produção de argamassas e concretos, sendo bastante utilizado na construção de edifícios, pavimentos, barragens e diversas outras obras de engenharia e tem como base para a sua fabricação, produtos minerais como calcário, argila e gipsita. Além disso, tão elevado quanto o consumo de cimento é a emissão de CO<sub>2</sub>, gerado durante a sua produção, com média mundial de 630Kg de CO<sub>2</sub> por tonelada de cimento produzido (WCSD, 2016). Sendo que a emissão de aproximadamente 540Kg de CO<sub>2</sub>/t de cimento, é oriunda da calcinação, em que o calcário (CaCO<sub>3</sub>) é transformado em cal

(CaO) (HASANBEIGI; PRIVE; LIN, 2012). O restante do CO<sub>2</sub> emitido é resultado da queima de combustível para fornecer a energia térmica necessária para que a calcinação ocorra.

A indústria do cimento é conhecida por causar impactos ambientais em todas as fases do processo de fabricação. Estes impactos incluem as emissões de poluentes ambientais na forma de poeira, gás, ruído e vibrações. Além disso, sua produção é responsável por grande consumo de energia (107 Kw.h/tonelada de cimento produzido) (SNIC, 2013).

A produção de cimento segue as etapas apresentadas na Figura 5, onde, primeiramente, é realizada a extração, moagem, dosagem e mistura de matérias-primas não renováveis (argila e calcário, entre outros). Esta mistura é submetida ao processo de clínquerização, à aproximadamente 1450°C, em fornos industriais rotativos. Posteriormente, o clínquer produzido é resfriado bruscamente e moído. Na fase de moagem é adicionada a gipsita, dando origem ao cimento, podendo, ainda, ser adicionados outros materiais como cinzas volantes ou pozolanas, com o intuito de fornecer propriedades especiais.

Figura 5 - Processos produtivos do cimento.

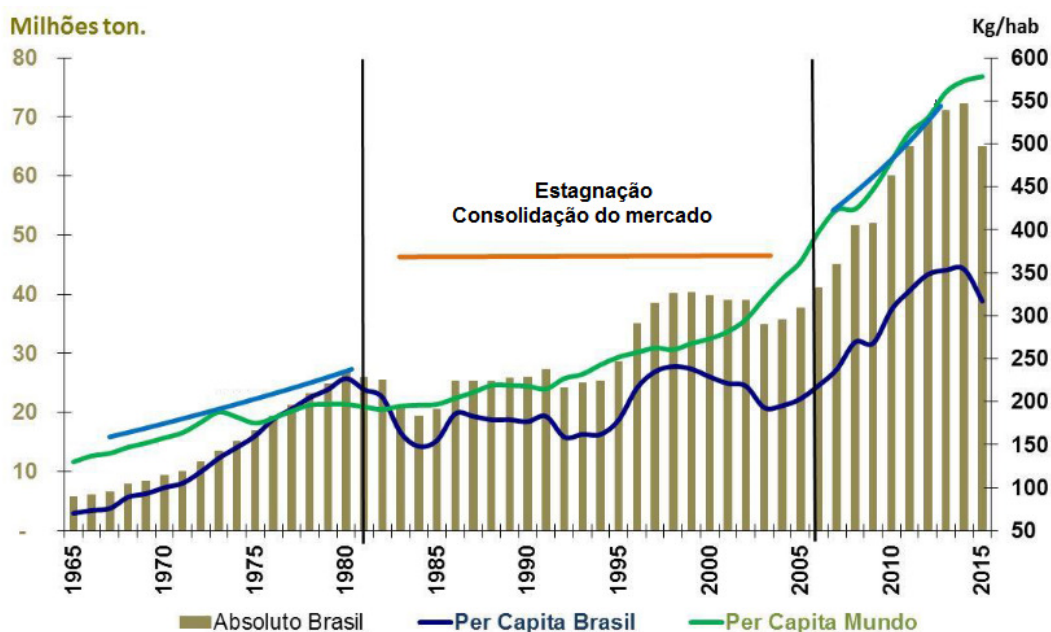


Fonte: (SNIC, 2013).

O cimento *Portland* foi patenteado pelo construtor inglês Joseph Aspdin em 1824, depois de algumas tentativas realizadas por diversos pesquisadores, entre eles John Smeaton, que, inicialmente, em 1786, demonstrou a resistência de uma mistura obtida através da calcinação de calcários argilosos para os trabalhos de reconstrução do Farol de Eddystone, na costa da Inglaterra (PECCHIO, 2013). Embora os princípios do método de produção não tenham sofrido grandes modificações ao longo dos anos, as indústrias cimenteiras encontraram alternativas que possibilitaram o aumento da produção e uma melhor qualidade e uniformidade do produto, tornando o cimento *Portland* um insumo largamente utilizado na construção civil.

Após uma fase pioneira, iniciada no final do século XIX, o cimento começou a ser produzido no Brasil em escala industrial a partir de 1926. Após uma queda no consumo, provocada pela recessão da economia nacional no início dos anos 80, houve uma retomada no crescimento do consumo a partir de 2005. Em 2014, o consumo de cimento no Brasil superou a marca de 70 milhões de toneladas, mas, nos últimos anos, sofreu uma forte queda (SNIC, 2016). Estes índices são apresentados na Figura 6, que apresenta o consumo aparente de cimento nas últimas cinco décadas.

Figura 6 - Consumo aparente de cimento nas últimas cinco décadas.

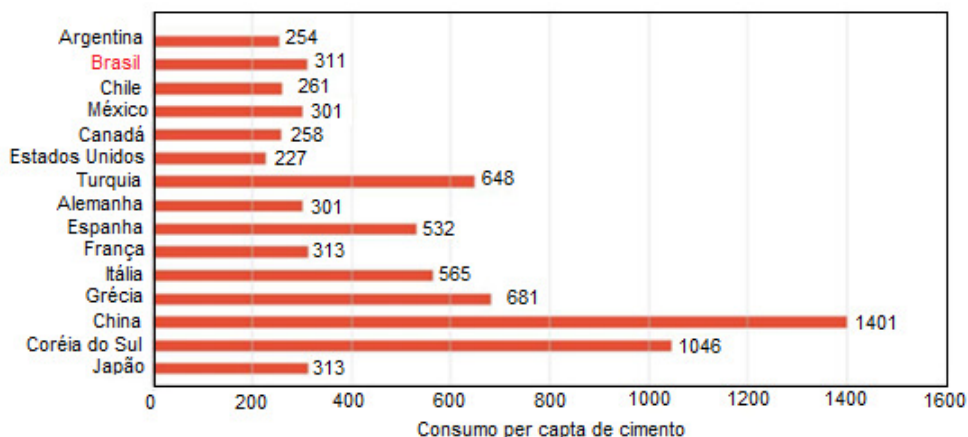


Fonte: (SNIC, 2016).



O consumo per capita de cimento, em diversos países no mundo, para o ano de 2010 é apresentado na Figura 7.

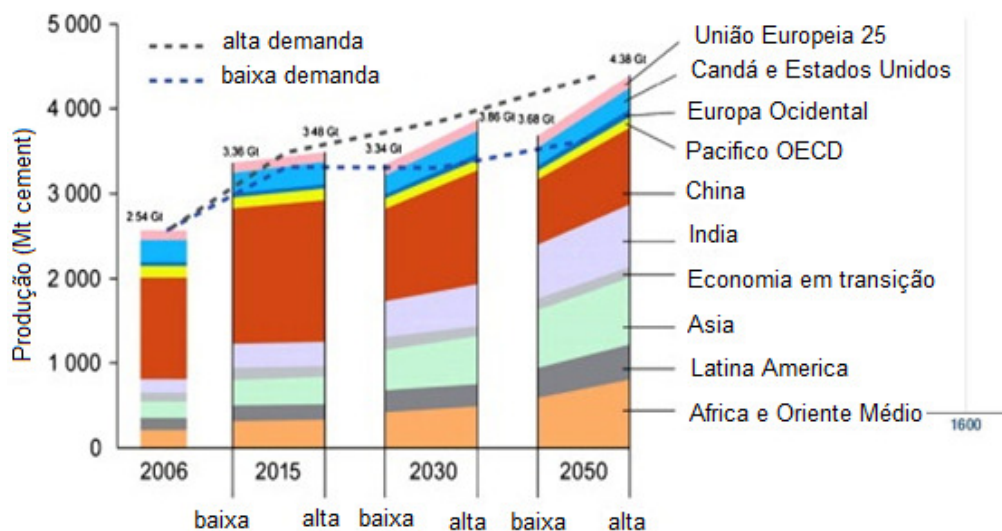
Figura 7 - Consumo per capita de cimento no ano de 2010 (Kg/hab).



Fonte: SNIC (2013).

Os índices apresentados na Figura 7 demonstram que, apesar do consumo de cimento no Brasil ser alto (311 Kg/hab), esse índice é consideravelmente inferior a outros países em crescimento, como China e Coreia do Sul. A Figura 8 retrata uma projeção onde é possível observar o crescimento estimado da produção mundial de cimento, podendo alcançar 4,38 Gton em 2050 (WBCSD, 2009).

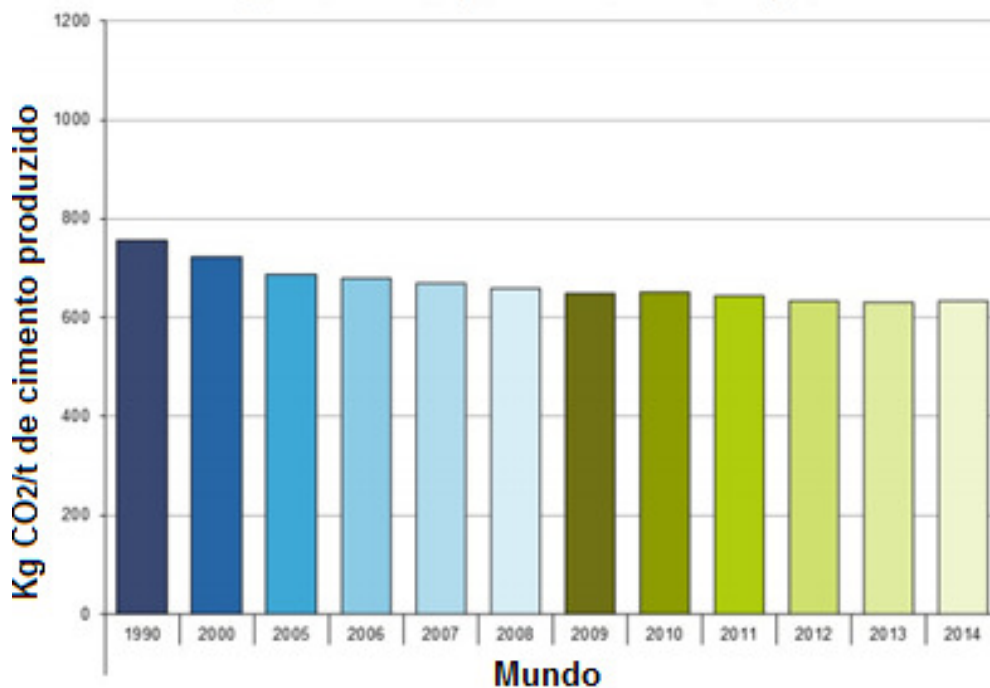
Figura 8 - Projeção de crescimento da produção mundial de cimento.



Fonte: Adaptado de WBCSD (2009).

A projeção apresentada na Figura 8 é bastante preocupante, visto que, com o aumento da produção de cimento, os impactos ambientais também aumentarão. No entanto, investimentos em fornos mais eficientes, substituição de combustíveis fósseis com o aumento do uso de biomassa e alterações na mineralogia de clínquer, já estão permitindo que a indústria do cimento reduza continuamente suas emissões de CO<sub>2</sub> (WCSD, 2016), como pode ser evidenciado na Figura 9.

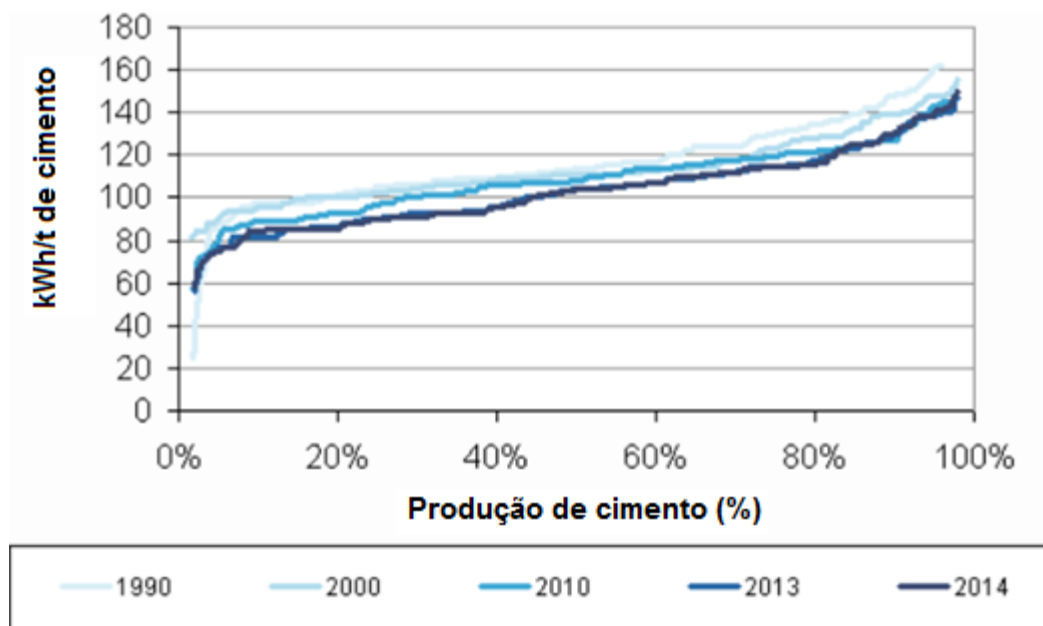
Figura 9 - Emissões brutas de CO<sub>2</sub> por tonelada de cimento produzido no mundo.



Fonte: WCSD (2016).

Também se observou progresso significativo na redução do consumo de energia elétrica. Na Figura 10 é possível observar a redução do consumo de energia por tonelada de cimento produzido nos últimos anos e relacionar com a porcentagem de produção de cimento.

Figura 10 - Consumo de energia pela indústria de cimento.



Fonte: Fonte: WCSO (2016).

### 2.3 Clínquer *Portland*

O clínquer *Portland* é o principal constituinte do cimento, tendo seu processo produtivo como maior responsável pelas emissões de gases poluentes ao meio ambiente, durante a sua produção. O clínquer pode ser definido como um material obtido através da sintetização de rochas carbonáticas e argilosas ou outro material similar que possua composição semelhante e suficiente reatividade. Estes materiais, previamente moídos, dosados e homogeneizados, são submetidos a tratamento térmico em forno rotativo na temperatura de queima de 1450°C, onde ocorrem fusões e, durante o resfriamento, o clínquer é produzido (TAYLOR, 1997; PANI; MOHANTA, 2016).

Um procedimento de dosagem para realizar a mistura destas matérias-primas é indispensável, sendo um processo importante, porque a qualidade dessa mistura irá afetar a qualidade do clínquer produzido no forno que, por sua vez, definirá a qualidade do cimento.

O processo de fabricação do clínquer *Portland* industrial consiste na mineração e britagem de matérias-primas, e posterior homogeneização da

mistura crua, denominada “farinha”, que passa pelo processo de clínquerização com temperatura máxima de, aproximadamente, 1450°C, em forno rotativo (GOBBO, 2003). As adições são outras matérias-primas que, misturadas ao clínquer na fase de moagem, permitem a fabricação dos diversos tipos de cimento *Portland* hoje disponíveis no mercado (ABCP, 2002).

A dosagem de matérias-primas é bastante rigorosa e periodicamente controlada, objetivando a homogeneidade e a garantia dos parâmetros químicos do material. Na sequência, a farinha é moída e homogeneizada para que se obtenha a granulação média de 0,050 mm (50 µm), sendo armazenada em silos após a moagem (MARINGOLO, 2010). Para isto utilizam-se moinhos de bolas ou de rolos verticais (PECCHIO, 2013). A finura da farinha é de extrema importância para o processo de produção, pois, grande parte das reações de formação do clínquer ocorre em estado sólido, em fusão parcial de seus constituintes. Quanto mais fino, mais reativo será o material.

Quando entra no processo de fabricação propriamente dito, a mistura passa por pré-aquecedores, seguindo para o forno rotativo, onde ocorre o processo de calcinação e, então, esta mistura parte para os resfriadores, de onde segue para o depósito de clínquer (TAYLOR, 1997). Durante a calcinação da farinha dosada, ocorrem reações físico-químicas em diferentes temperaturas. Estas reações são apresentadas na Tabela 1 e ilustradas na Figura 11.

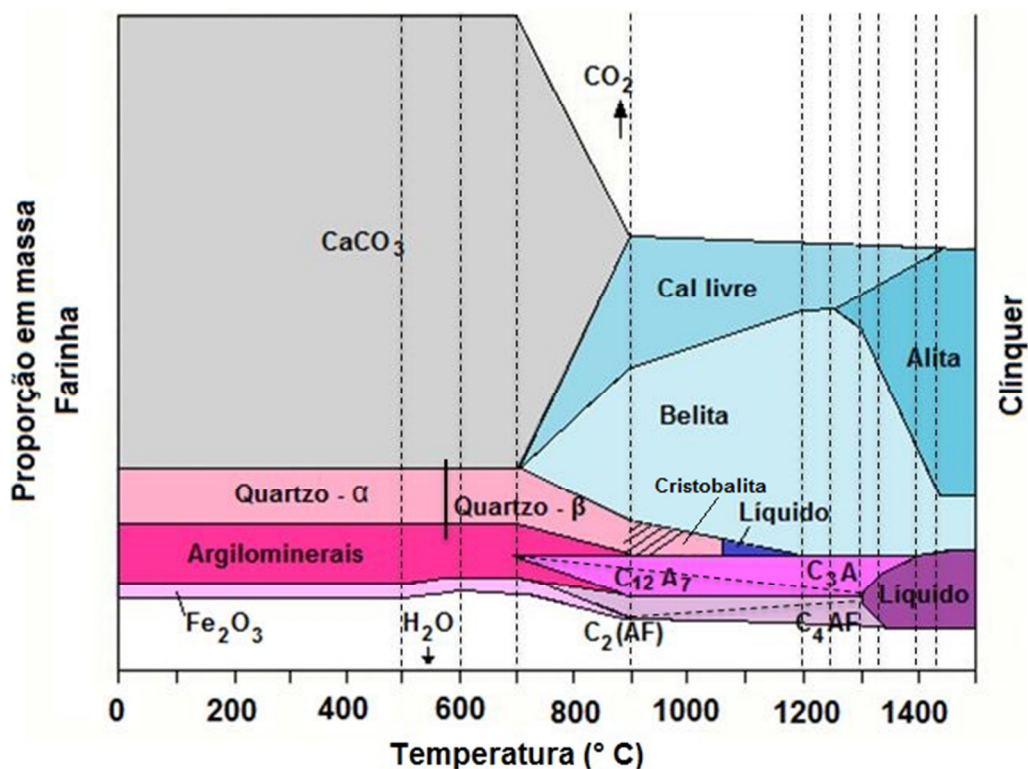
Além de sua transformação em cal livre a 700°C e 900°C, o calcário ainda reage com a sílica, através da decomposição dos argilominerais e da transformação do quartzo  $\alpha$  para quartzo  $\beta$ , formando belita ( $C_2S$ ). Observa-se, ainda, a formação dos  $C_{12}A_7$  e  $C_2(AF)$ , originados pela reação da cal com o alumínio e o ferro das argilas. A partir de 1250°C, esses aluminatos e ferroaluminatos cálcicos se fundem, dando origem a uma fase líquida (PECCHIO, 2013), que acelera a formação da alita a partir da reação entre a belita e a cal livre.

Tabela 1 - Reações físico-químicas durante calcinação da farinha dosada.

Temperatura (°C)	Reação
100 - 200	Liberação de água livre dos argilominerais.
700 - 900	Decomposição dos carbonatos, com liberação de CO <sub>2</sub> , primeiras reações de estado sólido, formação de aluminatos e ferroaluminatos e início da formação de belita.
900 - 1200	Transformação de ferroaluminatos e aluminatos em ferrita e alita, formação de belita a partir da sílica remanescente e dos cristais de cal.
1200 - 1350	Cristalização das primeiras alitas (1200°C) a partir de cristais pré-existentes de belita e cal livre; à 1280°C inicia-se a formação de fase líquida.
Acima de 1350	Desenvolvimento de cristais de alita.

Fonte: CENTURIONE (1993).

Figura 11 - Esquema das reações sofridas pela farinha até se transformar em clínquer.



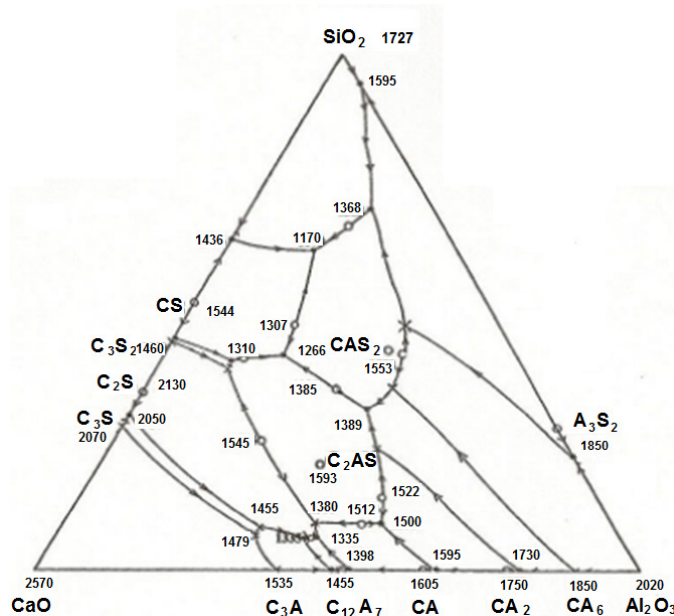
Fonte: Adaptado de Wolter (1985) *apud* Gobbo (2003).

Após a farinha passar por todo o processo de calcinação, sua composição será alita, belita e uma fase fundida que somente com o resfriamento se cristalizará, dando origem ao  $C_3A$  e ao  $C_4AF$ . Ou seja, após atingir a temperatura máxima de  $1450^\circ\text{C}$  e posterior resfriamento brusco, o clínquer será obtido.

Para se verificar a evolução das fases que irão formar o clínquer, é essencial um estudo por meio de diagrama de fases ternário. Este é considerado um “mapa” para a determinação das fases presentes no clínquer para qualquer temperatura e composição, desde que estejam em equilíbrio.

A Figura 12 apresenta o diagrama de fases ternário referente ao sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Este diagrama demonstra a evolução mineralógica das principais fases presentes no clínquer e suas temperaturas de formação, com exceção dos compostos de ferro (PECCHIO, 2013). Este diagrama fornece a base para o entendimento preliminar do processo químico de formação do clínquer Portland, no qual apenas os três principais óxidos são considerados e todos os outros, ignorados.

Figura 12 - Diagrama de fases  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



Fonte: Adaptado de Taylor (1997).

No sistema apresentado, a temperatura de clínquerização é de aproximadamente 1500°C, porém, em um forno de fabricação de cimento, esta temperatura é cerca de 1400-1450°C. Essa diferença de temperatura é devida à ação das impurezas, que reduzem a temperatura de clínquerização (TAYLOR, 1997).

### 2.3.1 Mineralogia do clínquer Portland

O clínquer *Portland* é composto principalmente pelos óxidos CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que perfazem 90-97%, em peso. Os demais 3-10%, em peso, são normalmente constituídos por óxidos de magnésio, álcalis (K e Na), enxofre e uma grande variedade de elementos menores. Esses óxidos são oriundos das matérias-primas normalmente utilizadas na produção de clínquer, calcário, argila e cinzas dos combustíveis utilizados no processo de calcinação (PECCHIO, 2013).

O clínquer é formado por quatro constituintes principais: alita (3CaO.SiO<sub>2</sub>), belita (2CaO.SiO<sub>2</sub>), aluminato tricálcico (3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e ferroaluminato tetracálcico (4CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou, ainda, C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF, respectivamente, de acordo com a nomenclatura especial dos compostos do cimento Portland (TENÓRIO, 2003), possuindo os teores médios apresentados na Tabela 2 (TARTUCE; GIOVANNETTI, 1990).

Tabela 2 – Composição média do clínquer.

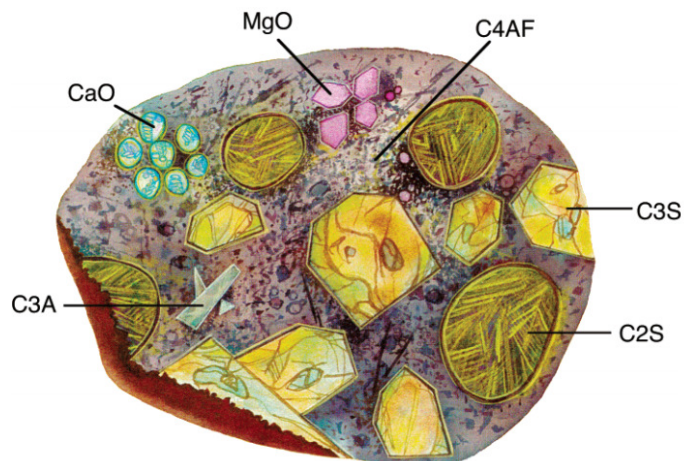
<b>Composto</b>	<b>Teores</b>
<b>C<sub>3</sub>S</b>	40% a 70%
<b>C<sub>2</sub>S</b>	20%
<b>C<sub>3</sub>A</b>	6% a 13%
<b>C<sub>4</sub>AF</b>	10% a 12%

Fonte: TARTUCE E GIOVANNETTI, 1990.

Durante a calcinação, poderá ocorrer também, a formação de outras fases cristalinas, como cal livre, periclásio e vários sulfatos alcalinos. Sua ocorrência acontecerá em menores proporções e dependerá da temperatura de

queima, da taxa de resfriamento e da composição química da farinha (PECCHIO, 2013). As principais fases do clínquer, assim como esses minerais, são identificados na Figura 13, por uma seção transversal de grão de clínquer, e suas composições químicas e estruturas cristalinas são apresentadas na Tabela 3.

Figura 13 - Desenho esquemático da seção transversal de um grão de clínquer.



Fonte: *Cement Microscopy*; Halliburton Services: Duncan, OK *apud* Bishop (2003).

Tabela 3 - Principais minerais do clínquer Portland.

Minerais	Fórmula Química	Sistemas Cristalinos
Alita (C <sub>3</sub> S)	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	7 sistemas diferentes
Belita (C <sub>2</sub> S)	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	5 sistemas diferentes
Aluminato (C <sub>3</sub> A)	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Cúbico e Ortorrômbico
Ferrita (C <sub>4</sub> AF)	Ca <sub>2</sub> (Al <sub>x</sub> Fe <sub>x-1</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cúbico e Ortorrômbico
Cal livre	CaO	Cúbico
Periclásio	MgO	Cúbico
Anidrita	CaSO <sub>4</sub>	Ortorrômbico
Arcanita	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ortorrômbico
Thernardita	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ortorrômbico
Cálcio Langbeinita	K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Cúbica
Aphthitalita	(K,Na) <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Trigonal

Fonte: Adaptado de PECCHIO (2013).



### 2.3.1.1 Alita ou Silicato Tricálcico ( $C_3S$ )

O silicato tricálcico é o principal composto do clínquer Portland, responsável pela resistência mecânica do cimento às primeiras idades, e se apresenta na forma de diferentes polimorfos com pouca variação em sua estrutura cristalina.

Em geral, os cristais de alita são tabulares, compactos e idiomórficos, apresentando, na maioria das vezes, uma seção hexagonal, com dimensão média dos cristais variando normalmente entre 25 e 65 $\mu$ m (GOBBO, 2003). Contudo, sua dimensão dependerá do processo de queima da farinha e da energia de calcinação. Quando os cristais de alita se apresentam com dimensões médias entre 30 e 40 $\mu$ m, é um indício que as condições de queima foram normais, no entanto, quando a dimensão média dos cristais de alita for inferior a 20 $\mu$ m, é um indicativo de que a queima branda foi insuficiente ou incompleta para seu desenvolvimento, e quando as dimensões médias dos cristais são superiores a 60 $\mu$ m, considera-se que o clínquer foi super queimado (PECCHIO, 2013).

Durante a clinquerização, o  $C_3S$  puro apresenta diversas transformações reversíveis devido à variação de temperatura. Estas transformações são representadas pelas Figura 14.

Figura 14 - Transformações polimórficas da alita.



Fonte: Gobbo (2003).

Dependendo da temperatura de queima e das impurezas, a alita pode possuir até sete fases polimórficas: três triclinicas (T1, T2 e T3), três monoclinicas (M1 e M2) e uma romboédrica (R) (TAYLOR, 1997; BENMOHAMED *et al.*, 2016).

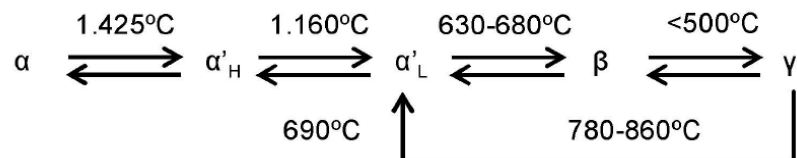
### 2.3.1.2 Belita ou Silicato Dicálcico ( $C_2S$ )

A belita ou  $C_2S$  é a segunda fase mais importante do clínquer, tendo uma média de 20% em peso. Segundo Gobbo (2003) os cristais de belita se apresentam em forma arredondada e idiomórfica, com dimensão média de 20 a  $40\mu m$ .

Esta fase é responsável pelo desenvolvimento de resistências a idades mais avançadas, podendo apresentar até cinco formas polimórficas bem definidas que são estabilizadas a depender das condições de resfriamento e da presença de óxidos menores ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $SO_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $BaO$ , entre outros) em sua estrutura cristalina (GOBBO, 2003; BENMOHAMED *et al.*, 2016).

As transformações polimórficas do  $C_2S$  acontecem devido a diferentes condições de temperatura, conforme mostrado na Figura 15.

Figura 15 - Transformações polimórficas da belita.



Fonte: Pecchio (2013); Gobbo (2003).

A fase ortorrômbica  $C_2S$ - $\gamma$  se modifica para a fase  $C_2S$ - $\alpha'_L$  a aproximadamente  $870^\circ C$  e a transformação para  $C_2S$ - $\alpha'_H$  ocorre a aproximadamente  $1160^\circ C$  (GOBBO, 2003). Com o aumento da temperatura para  $1450^\circ C$ , forma-se o  $C_2S$ - $\alpha$  que, resfriado a  $670^\circ C$ , resulta na formação de uma fase monoclinica  $C_2S$ - $\beta$ , geralmente encontrada no clínquer (TAYLOR, 1997; BENMOHAMED *et al.*, 2016).

### 2.3.1.3 Aluminato Tricálcico ( $C_3A$ )

O Aluminato Tricálcico é formado no clínquer a partir da cristalização de um material fundente, compondo juntamente com o  $C_4AF$  uma fase intersticial. O material fundente que dá origem à fase intersticial, é composto por óxidos de ferro e alumínio que aceleram as reações de clínquerização, reduzindo a temperatura de formação do clínquer (PECCHIO, 2013).

O  $C_3A$  é um dos responsáveis pelo endurecimento inicial do cimento (pega) e se apresenta no clínquer em teores de 0 a 10%, possuindo normalmente uma estrutura cristalina cúbica ou ortorrômbica e sua modificação polimórfica pode ocorrer pela variação em sua composição, quando sua estrutura conter óxidos como  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Na_2O$  e  $K_2O$ , entre outros. A forma ortorrômbica é encontrada na forma prismática e escura, e a fase cúbica encontra-se na forma de cristais uniformes, xenomórficos e retangulares, com dimensão de 1 a  $60\mu m$  (GOBBO, 2003).

Os cristais de  $C_3A$  só podem ser identificados em microscópio ópticos quando formados com resfriamento lento, pois, durante esse resfriamento, o  $C_3A$  da fase intersticial se cristaliza mais lentamente, ou seja, seus cristais conseguem se desenvolver, se diferenciando dos cristais de  $C_4AF$ . Já quando o clínquer é resfriado bruscamente, os cristais de  $C_3A$  são mal formados e pequenos, tornando sua identificação por microscópio óptico praticamente impossível (PECCHIO, 2013). Esta análise é importante, pois pode fornecer informações que identificam o tipo de resfriamento que o clínquer sofreu.

### 2.3.1.4 Ferroaluminato tetracálcico ( $C_4AF$ )

O  $C_4AF$  é um composto do clínquer considerado de baixa reatividade hidráulica e sua estrutura cristalina se apresenta na forma ortorrômbica. Esta fase confere ao cimento a coloração acinzentada devido à presença de ferro em sua composição (GOBBO, 2003).

Pode ser encontrado nos clínqueres em teores de 10 a 12% e reage rapidamente quando entra em contato com a água, porém, a taxa de reação do  $C_4AF$  diminui com o passar do tempo (CENTURIONE, 1993; WINTER, 2012).

Seus cristais são normalmente tabulares, podendo ser também prismáticos, mas, assim como o  $C_3A$ , pode ter sua identificação em microscópio óptico dificultada pelo resfriamento brusco.

### 2.3.2 *Matérias-primas utilizadas na produção de clínquer*

As matérias-primas utilizadas para a fabricação do clínquer *Portland* são, principalmente, calcários, argilas e eventuais corretivos químicos, entre os quais o mais utilizado é o minério de ferro. Esses materiais são misturados e moídos até darem origem a um pó fino e homogêneo, de nome farinha.

Na produção de clínquer, o calcário é a principal fonte de  $CaO$ , perfazendo 80% da farinha. Desta forma, dá-se preferência à utilização de calcários calcíticos com elevadas concentrações de  $CaO$  (da ordem de 45% a 50%, em peso) e com baixos teores de  $MgO$ . O teor de óxido de magnésio é limitado no cimento a 6,0 ou 6,5% em peso (PECCHIO, 2013), uma vez que altos teores de  $MgO$  possibilitam reações expansivas relacionadas à hidratação do periclásio ( $MgO$ ), além de seu efeito diluidor das fases hidraulicamente ativas do clínquer.

### 2.3.3 *Parâmetros químicos da farinha*

Alguns parâmetros químicos são utilizados pela indústria cimenteira, visando controlar a composição química da farinha e do clínquer e manter a produção mais homogênea possível a fim de atender aos requisitos de qualidade. Entre os parâmetros químicos mais utilizados, listam-se o FSC (Fator de Saturação de Cal), o MS (Módulo de Sílica) e o MA (Módulo de Alumina) (GOBBO, 2009).

A dosagem da farinha ou sua composição química devem respeitar estreitas relações entre os quatro componentes principais ( $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $Fe_2O_3$ ), de maneira a permitir a formação dos minerais de clínquer. Essas relações e seus valores mais usuais são descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Módulos químicos para dosagem de farinha para produção de clínquer.

Módulos Químicos	Equações	Valores Usuais
Fator de Saturação em Cal	$FSC = \frac{100CaO}{2,8SiO_2 + 1,2Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$	92 a 99%
Módulo de Sílica	$MS = \frac{SiO}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	2,2 a 3,0%
Módulo de Alumina	$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$	1,2 a 2,5%

Fonte: PECCHIO, 2013; TAYLOR, 1997; CENTURIONE, 1993.

A Tabela 5 apresenta a função desses módulos na produção do clínquer Portland e como isso pode influenciar no produto final.

Tabela 5 - Função dos módulos químicos para a produção de cimento Portland.

Módulo	Função	Influência no produto final
FSC	O FSC está intimamente relacionado a proporções de cal livre, alita e belita.	Fixando-se o teor de cal livre tem-se um aumento do conteúdo de alita e uma redução do conteúdo de belita com o incremento do FSC.
MS	O MS determina as proporções dos silicatos cálcicos do clínquer em relação aos componentes da fase intersticial, controlando a quantidade de fase líquida formada.	Quanto mais elevado o MS, maior o conteúdo de alita e belita, menor o teor de fase líquida para uma dada temperatura e maior a temperatura máxima.
MA	O MA controla a composição e a viscosidade da fase líquida formada, com grande influência na temperatura de clinquerização e no processo de granulação do clínquer.	O aumento do MA provoca um decréscimo nos teores de alita e $C_4AF$ e uma elevação do teor de belita e $C_3A$ .

Fonte: COSTA (2013); CENTURIONE (1993).

### 2.3.4 Cálculo do Potencial de Bogue

Bogue (1929) desenvolveu um método para a obtenção da composição das fases do clínquer, que é estimada estequiometricamente a partir de análises químicas na forma de óxidos. Seu método baseou-se em equações para cálculos potenciais dos quatro componentes mineralógicos principais do clínquer (alita, belita, C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF). As equações propostas por Bogue (1929) são apresentadas a seguir:

$$C_3S = 4,0700.CaO - 7,6024.SiO_2 - 6,7187.Al_2O_3 - 1,4297.Fe_2O_3 \quad (\text{Equação 1})$$

$$C_2S = 8,6024.SiO_2 + 1,0785.Fe_2O_3 + 5,0683.Al_2O_3 - 3,0710.CaO \quad (\text{Equação 2})$$

$$C_3A = 2,6504.Al_2O_3 - 1,6920.Fe_2O_3 \quad (\text{Equação 3})$$

$$C_4AF = 3,0432.Fe_2O_3 \quad (\text{Equação 4})$$

Este método apresenta várias limitações por se distanciar das características observadas em clínqueres comerciais, levando em consideração uma temperatura de clinquerização próxima a 1500°C, uma perfeita combinação dos óxidos, a existência de equilíbrio entre C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S e fase líquida e que este estado seja mantido durante o resfriamento (PECCHIO, 2013). O método de Bogue restringe a constituição dos clínqueres aos compostos C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF na forma pura, sendo que despreza a existência de elementos menores (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O e outros) que podem perfazer proporções de cerca de 8 a 9% do clínquer bem como a presença de sulfatos alcalinos (CENTURIONE, 1999). Apesar de todas as limitações do cálculo potencial, em fábricas nas quais os parâmetros de processo e a proporção dos elementos menores são mantidos aproximadamente constantes, o método de Bogue (1929) pode ser bastante útil e suficiente.

### 2.3.5 Mineralizantes ligados à produção de clínquer (TiO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>)

Elementos menores podem atuar na formação das fases do clínquer como mineralizantes ou fundentes, reduzindo as temperaturas de formação da

fase líquida, modificando a viscosidade do líquido, a tensão superficial e, assim, a morfologia dos cristais (PECCHIO, 2013).

Potgieter *et al.* (2002) demonstraram que o  $\text{TiO}_2$  pode ser incorporado a uma mistura crua de clínquer, sem efeitos deletérios, atuando como mineralizante. Sua incorporação à mistura crua de clínquer acelera a velocidade de formação das reações e contribui para a formação de alita e consumo de cal livre. Ma, Chen e Wang (2009) afirmam, ainda, que a presença de  $\text{TiO}_2$  no clínquer pode aumentar a atividade hidráulica do cimento por causa da distorção da rede cristalina de belita e alita.

Com a incorporação de até 1% de dióxido de titânio pode ser verificado um efeito positivo sobre a formação de alita, quando o tamanho de seus cristais é aumentado. Além disso, esta incorporação ocasiona a descarbonatação de várias matérias-primas e acelera a velocidade das reações, contribuindo para formação de alita e consumo da cal livre (MA; CHEN; WANG, 2009).

Segundo Centurione (1993), durante a calcinação da mistura crua, em temperaturas entre  $1200^\circ\text{C}$  e  $1350^\circ\text{C}$ , inicia-se a formação de uma fase líquida. Com a incorporação de até 1%, em peso, de  $\text{TiO}_2$  na mistura crua, a temperatura em que essa fase líquida começa a se formar diminui de  $50^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$ , reduzindo, assim, a temperatura de formação dos minerais do clínquer (MA; CHEN; WANG, 2009).

O baixo custo do material contendo titânio e o seu efeito fluidificante na farinha crua é uma forte motivação para considerar a produção de cimento contendo tal material uma boa alternativa, uma vez que iria reduzir os custos de produção (POTGIETER *et al.*, 2002). Entretanto, para se obter um cimento de alta resistência, é necessário o aumento do teor de alita, mas, a elevada temperatura de sintetização impede a formação de maiores quantidades desta fase. Porém, Ma, Chen e Wang (2009) salientam que, incorporando  $\text{TiO}_2$ , é possível desenvolver alita a temperaturas mais baixas e manter sua perfeita estrutura, ocasionando, também, benefícios em termos de redução de custos, economia de energia, equilíbrio ecológico e conservação de recursos naturais.

A adição de  $\text{TiO}_2$  à mistura crua de clínquer não pode ser indiscriminada. A solubilidade é alcançada com aproximadamente 1,7%, em peso, de  $\text{TiO}_2$ ,

quando há melhor formação e cristalização de alita e absorção de cal livre. Teores superiores a 1,7% podem ter como consequência diversos efeitos deletérios (MA; CHEN; WANG, 2009).

Outro composto que atua como mineralizante é o  $\text{SO}_3$ . Sua presença na matéria-prima do clínquer tem algumas consequências benéficas, porém, o seu excesso acarreta sérios problemas. O enxofre melhora a queimabilidade da farinha, já que contribui para a formação de materiais fundidos em temperaturas mais baixas e reduz a viscosidade do líquido formado no processo de clínquerização. Porém, um excesso de  $\text{SO}_3$  na farinha pode resultar em uma diminuição de  $\text{C}_3\text{S}$  formado, maiores emissões de gases  $\text{SO}_2$ , e prejuízos ao processo no forno rotativo (TAYLOR, 1997; LIMA, 2013). Contudo, seu beneficiamento é assegurado limitando sua incorporação em até 2% em peso (Chatterjee, 1979).

O cimento mineralizado vem a propósito como substituto do cimento convencional, pois, permite benefícios como, diminuição do consumo energético, com redução de  $100^\circ\text{C}$  a  $150^\circ\text{C}$ , e redução de emissões gasosas (CENTURIONE; KIHARA, 2000).

## **2.4 Hidratação do Cimento *Portland***

A hidratação do cimento *Portland* é um processo complexo que envolve um conjunto de reações e formação de fases constituintes durante a interação com a água. Embora cada fase tenha uma reação característica com a água, o teor relativo em que estão presentes tem efeito sobre a evolução da hidratação como um todo (CINCOTTO, 2011). A microestrutura das pastas de cimento pode possuir características diferentes, em função da composição química e finura do cimento utilizado, relação água/cimento, uso de adições e procedimento de cura. Contudo, isto não significa que as pastas sejam completamente distintas, pois, na hidratação existem diversos fatores comuns que se mantêm inalteráveis.

O clínquer é a base da composição de cimento *Portland*, sendo constituído, principalmente, por silicato tricálcico, silicato dicálcico, aluminato



tricálcico e ferroaluminato tetracálcico. Os silicatos possuem acentuadas características de ligantes hidráulicos estando fortemente relacionados com as propriedades do cimento durante e após a hidratação. Quando misturados com água, a função dos cimentos é aglomerar partículas e ligá-las pela formação de produtos hidratados, por isso, a denominação recebida de ligante hidráulico (CINCOTTO, 2011). Estes materiais, ligantes hidráulicos, em contato com a água, tornam-se sólidos e com grande resistência à compressão, à água e sulfatos.

A gipsita, adicionada ao final do processo de produção do cimento, funciona como regulador do tempo de pega, reduzindo a velocidade das reações de hidratação. Quando o cimento entra em contato com a água, os silicatos e aluminatos do cimento Portland hidratam-se, formando compostos hidratados. A água favorecerá a dispersão homogênea de todas as partículas, que irão se aglomerar para, em seguida, ligarem-se pela formação dos produtos hidratados (CINCOTTO, 2011). A dissolução das diferentes fases do clínquer e do sulfato de cálcio se inicia imediatamente após o contato com a água e acontece até que a solução se sature. Há, assim, um desprendimento de unidades moleculares da superfície do sólido em contato com a água (BULLARD *et al.*, 2011).

A solubilidade de cada uma das fases constituintes do cimento será fator determinante na dissolução, pois, irá gerar íons, a partir dos quais vão se formar os produtos hidratados (CINCOTTO, 2011). Essa solubilidade é denominada difusão, e acontece por meio do transporte de componentes da solução através dos poros da pasta de cimento ou ao longo da superfície do sólido na camada de adsorção (BULLARD *et al.*, 2011).

A suspensão inicialmente fluida se tornará enrijecida ao longo do tempo. Segundo Cincotto (2011), o enrijecimento inicial e o endurecimento gradativo (ganho de resistência) são efeitos da formação dos produtos hidratados, a partir de cada fase do clínquer, por distintas reações.

Quando o cimento Portland reage com a água, os principais produtos formados são o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o hidróxido de cálcio ou portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), a etringita (AFt) e o monossulfoaluminato de cálcio

hidratado (AFm) (COSTA, PANDOFELLI, 2009). No entanto, durante a hidratação do cimento, outros produtos também são formados. Cincotto (2011) apresenta produtos hidratados identificados em pastas endurecidas de cimento Portland sem adições, assim como sua representação e observações a respeito dos mecanismos de formação (Tabela 6).

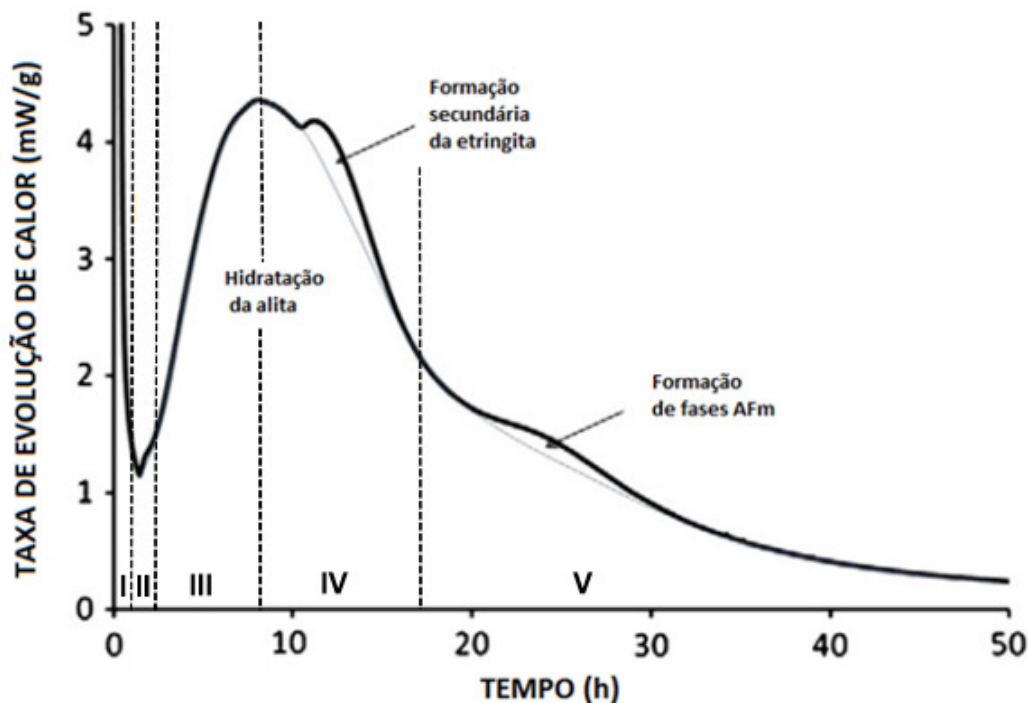
Tabela 6 - Produtos de hidratação do cimento Portland.

Espécie química	Fórmula	Representação	Mecanismo
<b>Silicato de cálcio hidratado - Gel hidratado</b>	$x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	C-S-H	Forma-se com substituinte na estrutura ( $\text{Al}^{3+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$ ). O importante é a relação C/S que varia com a composição do cimento e condições de hidratação.
<b>Portlandita - Hidróxido de Cálcio</b>	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CH	É produto de hidratação dos silicatos; um pequeno teor pode provir da cal livre.
<b>Brucita - Hidróxido de magnésio</b>	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	MH	Forma-se do MgO presente como periclásio nas idades iniciais.
<b>Hidrogranada - Aluminato tricálcico hexahidratado</b>	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$	$\text{C}_3\text{AH}_6$	Produto estável de hidratação do $\text{C}_3\text{A}$ . O Al é, em parte, substituído pelo Fe na hidratação do $\text{C}_4\text{AF}$ .
<b>Aluminato tetracálcico Hidratado</b>	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_4\text{AH}_{13}$	Produtos metaestáveis de hidratação do $\text{C}_3\text{A}$ ; transforma-se no $\text{C}_3\text{AH}_6$ . O $\text{Fe}^{3+}$ substitui o $\text{Al}^{3+}$ na estrutura, quando formado do $\text{C}_4\text{AF}$ .
<b>Aluminato dicálcico octahidratado</b>	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{AH}_8$	
<b>Etringita - Trissulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt)</b>	$6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ou $[6\text{CaO} \cdot (\text{AlOH})_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}](\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	Produto de reação entre o $\text{C}_3\text{A}$ e a gipsita ou anidrita, formado nas primeiras idades. O $\text{Fe}^{3+}$ substitui o $\text{Al}^{3+}$ quando formado o $\text{C}_4\text{AF}$ . Pode incorporar, também, $\text{Si}^{4+}$ na estrutura.
<b>Monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm)</b>	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_4\text{ASH}_{12}$ ou $\text{C}_4(\text{A},\text{F})\text{SH}_{12}$	Forma-se a partir da etringita. O $\text{Fe}^{3+}$ substitui o $\text{Al}^{3+}$ quando formado o $\text{C}_4\text{AF}$ .
<b>Hidrotalcita</b>	$[\text{Mg}_{0,75} \text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,125}(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ (hidrotalcita natural)	$[\text{M}_{0,75}\text{Al}_{0,25}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0,125}\text{H}_{0,5}$	Os íons $\text{Mg}^{2+}$ são substituídos por $\text{Al}^{3+}$ e $\text{Fe}^{3+}$ e as cargas positivas são balanceadas por ânions, tais como, $\text{CO}_3^{2-}$ . As moléculas de $\text{H}_2\text{O}$ ocupam pontos interlamelares.

Fonte:Cincotto(2011).

De acordo com Quarccioni (2008), o mecanismo de hidratação do cimento pode ser dividido em: I) estágio inicial, II) período de indução, III) período de aceleração, IV) período de desaceleração, V) estágio final ou período de reação lenta, conforme pode ser visualizado na Figura 16.

Figura 16 - Representação esquemática da liberação de calor durante a hidratação do cimento Portland. Indicação das etapas de hidratação: (I) Estágio inicial; (II) Período de indução; (III) Período de aceleração; (IV) Período de desaceleração; (V) Estágio final).



Fonte: Adaptado de Bullard *et al.* (2011).

De acordo com Costa *et al.* (2009), as fases apresentadas na Figura 16 podem ser entendidas da seguinte maneira:

- Fase I – Reações nos primeiros minutos (Pré-indução): reação da água com o aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) e o sulfato de cálcio ( $CaSO_4$ ), formando-se cristais curtos de trissulfato de alumínio hidratado ou Etringita (AFt); reação da água com o silicato tricálcico ( $C_3S$ ), formando um gel amorfo de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que se deposita

na superfície da partícula, e hidróxido de cálcio (CH), que precipita nos espaços entre as partículas de cimento com uma forma hexagonal;

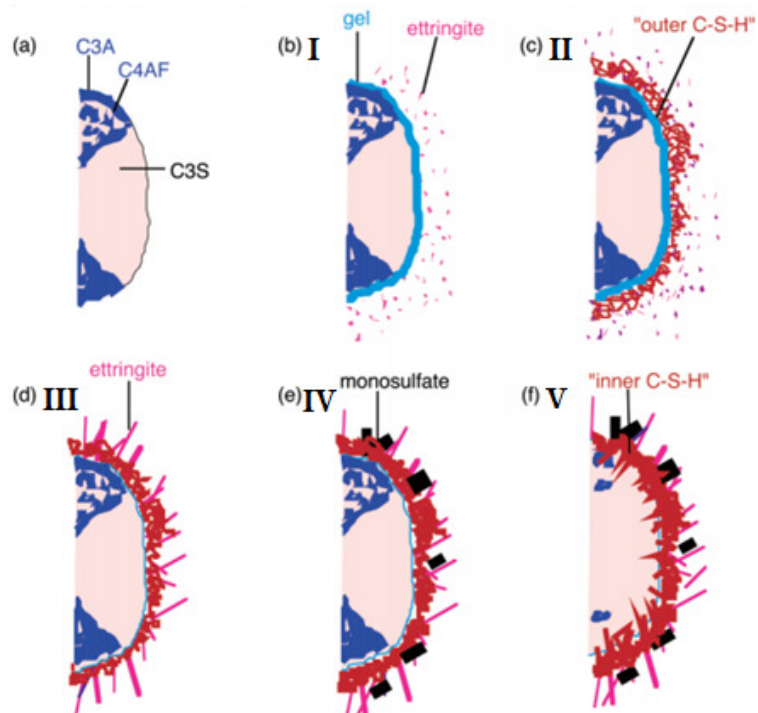
- Fase II – Período de indução: Continuidade da reação da água com os silicatos de cálcio ( $C_3S$  e  $C_2S$ ), formando uma camada adicional de C-S-H em torno da partícula (C-S-H exterior);
- Fase III – Período de aceleração: Ocorre a reação de hidratação secundária dos aluminatos de cálcio ( $C_3A$  e  $C_4AF$ ), formando compostos aciculares longos de trissulfoaluminato de cálcio hidratado ou Etringita (AFt). O C-S-H formado nessa fase é o C-S-H interior;
- Fase IV – Período de desaceleração: Continuidade da hidratação lenta, correspondente a reações no estado sólido. Continua a formar-se C-S-H interior, com diminuição progressiva do espaço livre entre a camada de hidratação e a partícula não hidratada, e aparece uma nova fase de aluminato, monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm);
- Fase V - As reações de hidratação são continuadas ao longo de anos, continuando a se formar C-S-H interior.

É possível associar as fases apresentadas na Figura 16, o qual representa a taxa de liberação de calor de hidratação de uma pasta de cimento em função do tempo, com as fases do desenho esquemático da hidratação das partículas ao longo do tempo (Figura 17), baseado no modelo proposto por Scrivener (1984).

Quando a superfície está completamente coberta com agulhas, o crescimento do C-S-H não é mais possível, e um produto da reação de hidratação interno e denso começa a se formar (SCRIVENER, JUILLAND, MONTEIRO, 2015).

Em suma, a microestrutura da pasta de cimento hidratada é constituída por: fases sólidas (essencialmente, C-S-H, CH, AFt, AFm, partículas de cimento ainda por hidratar e inertes); poros (com diferentes formas, dimensões e conectividades) e; fases líquidas e gasosas (no interior dos poros) (COSTA *et al.*, 2009).

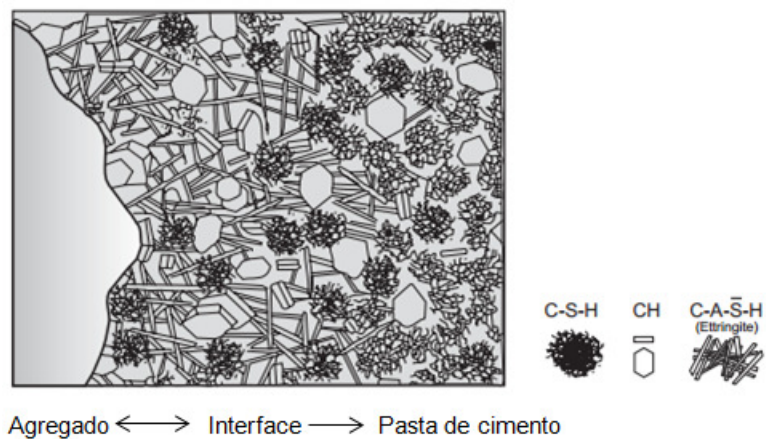
Figura 17 - Desenho esquemático associando as etapas da hidratação de partículas de cimento ao longo do tempo (I a V).



Fonte: Scrivener (1984) apud Bishop (2003).

Na microestrutura de uma pasta de cimento hidratada (Figura 18) podem ser observados aglomerados de partículas de C-S-H, polígonos pontilhados representando os cristais de hidróxido de cálcio e a etringite em formato de agulhas (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Figura 18 - Esquema da zona de transição entre a pasta de cimento e o agregado.



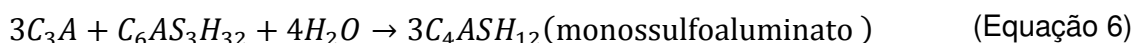
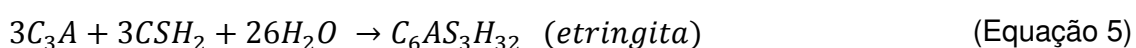
Fonte: (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Para melhor entendimento das reações e formação dos constituintes de hidratação do cimento, a seguir, são discutidas separadamente as reações de hidratação dos aluminatos e silicatos.

#### 2.4.1 Hidratação dos aluminatos

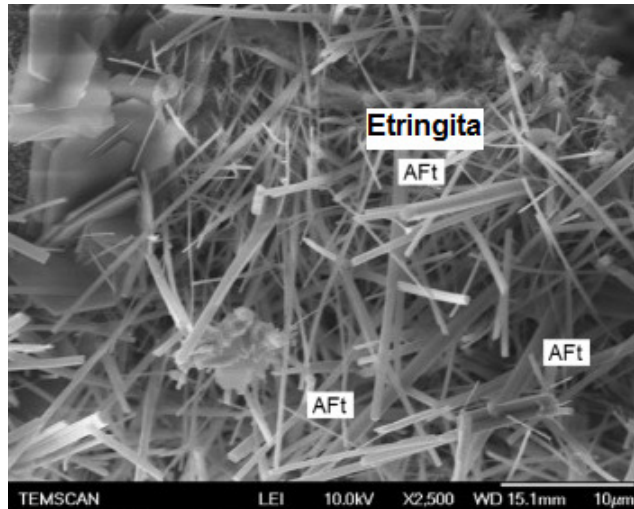
A estrutura hidratada do  $C_3A$  é cristalina, podendo ser cúbica e/ou ortorrômbica. Sua reação com a água é bastante rápida, através da formação de hidratos cristalinos, tais como  $C_3AH_6$ ,  $C_4AH_9$  e  $C_2AH_8$ , com liberação de uma grande quantidade de calor de hidratação, resultando na pega instantânea (MEHTA, MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 2015). Desta forma, é importante que essa reação aconteça na presença de sulfato de cálcio, para que seja desacelerada. Ainda assim, a velocidade de reação do  $C_3A$  com a água é mais rápida que a dos silicatos de cálcio.

Na presença de sulfato de cálcio, o  $C_3A$  reagirá com a água, formando o composto AFt (etringita - trissulfoaluminato de cálcio hidratado) e, se o sulfato de cálcio presente for insuficiente, a reação acontecerá com o excesso de  $C_3A$ , formando o composto AFm (monossulfoaluminato de cálcio hidratado) (BISHOP, 2003). Suas reações aproximadas são representadas a seguir, segundo Bishop (2003).



De acordo com Costa (2016), a morfologia da etringita é semelhante a agulhas, possuindo aspecto alongado, conforme pode ser observado na Figura 19.

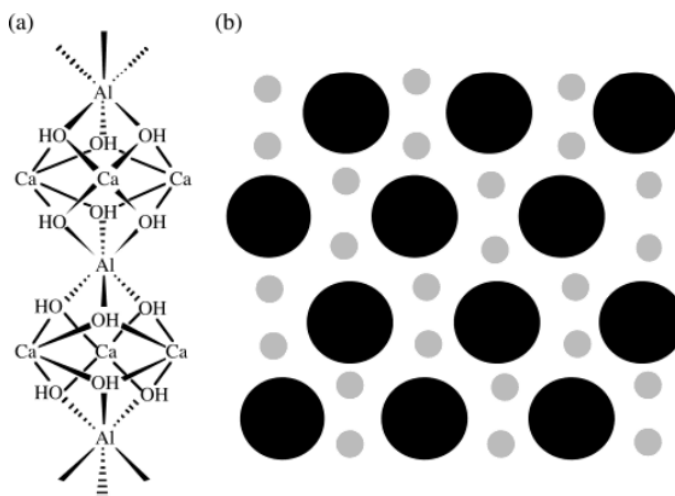
Figura 19 - “Aglulhas” de etringita



Fonte: Ndiaye, Cyr, Ginestet (2017).

A estrutura da etringita (Figura 20) consiste em colunas de alumínio octaédrico, oxigênio tetraédrico e cálcio. A esfera de coordenação de cada cálcio é saturada por água e íons sulfato. Já o empacotamento das colunas é representado, por círculos grandes e os círculos menores representam os canais que contêm íons de água e sulfato (BISHOP, 2003).

Figura 20 – (a) Colunas de Etringita e (b) esquema do sistema de empacotamento das colunas (círculos maiores) e canais que contêm íons de água e sulfato (círculos menores).



Fonte: Bishop (2003).



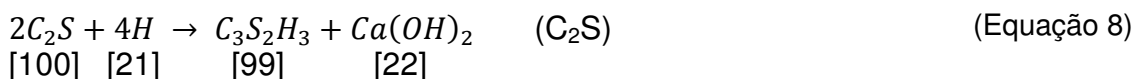
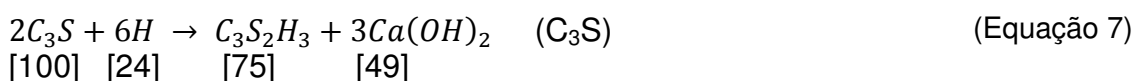
### 2.4.2 Hidratação dos silicatos

O produto de hidratação do  $C_3S$  é o composto hidratado microcristalino  $C_3S_2H_3$ , que libera cal na forma cristalina de  $Ca(OH)_2$  (CINCOTTO, 2011). A hidratação do  $C_2S$  é similar, porém, contém menos cal. Os silicatos de cálcio hidratados são denominados C-S-H.

Segundo Paulon e Kirchheim (2011), a fase C-S-H compõe de 50% a 60% o volume de sólidos em uma pasta de cimento hidratada, sendo a fase mais importante e determinante das suas propriedades.

Já os cristais de hidróxido de cálcio (CH), ou portlantida, constituem 20 a 25% do volume de sólidos na pasta de cimento hidratada, e sua formação pode ser afetada pela disponibilidade de espaço, pela temperatura de hidratação e pela presença de impurezas (PAULON; KIRCHHEIM, 2011).

As reações aproximadas de hidratação da alita e da belita são descritas por Neville (2015) e apresentadas, respectivamente, a seguir:



É possível observar, através de suas massas correspondentes, representadas em colchetes, que tanto o silicato tricálcico como o silicato dicálcico necessitam praticamente da mesma quantidade de água para a hidratação, porém, a quantidade de  $Ca(OH)_2$  produzido pelo  $C_3S$  é superior à quantidade que o  $C_2S$  produz.



### **3. METODOLOGIA**

Com o objetivo de verificar a eficácia da produção de cimento com incorporação do minério não reagido (MNR), foi desenvolvido um programa experimental que possibilitou a caracterização dos materiais utilizados para sinterização dos clínqueres e a sua produção em laboratório. Neste sentido, foram necessárias as seguintes etapas: caracterização dos materiais, produção e análise dos clínqueres, produção e caracterização dos cimentos, análise da hidratação dos cimentos e análise comparativa de emissões de CO<sub>2</sub> e consumo energético, gerados durante a produção dos clínqueres experimentais e o Portland. Após as análises dos clínqueres, foi definida a temperatura ideal de clinquerização e, então, os cimentos foram produzidos a partir da temperatura adotada, contendo diferentes teores de MNR.

#### **3.1 Materiais**

##### *3.1.1 Água de Amassamento*

Para a confecção das farinhas foi utilizada água potável, proveniente do sistema público de abastecimento de água de Salvador-BA.

##### *3.1.2 Matérias-primas*

O minério não reagido (MNR), resíduo proveniente da produção de pigmentos, utilizado neste trabalho, foi fornecido pela Cristal Pigmentos do Brasil S.A. O MNR coletado conforme amostragem de resíduos especificada na NBR 10007 (ABNT, 2004) (Figura 21-A). Este material se apresenta sob a forma de sólido pulverizado, com granulometria irregular. Para a confecção das farinhas, o MNR foi moído em um moinho de bolas até passar na peneira ABNT 75 (200 µm) (Figura 21-B).

Figura 21 - (A) Coleta do MNR e; (B) MNR após de passar na peneira N° 200.



(A)



(B)

Fonte: A autora.

A argila e o calcário (Figura 22) utilizados como matérias-primas dos clínqueres, e a gipsita, utilizada para a confecção dos cimentos, foram fornecidos pela cimenteira Mizu Cimentos Especiais.

Figura 22 - (A) Argila e (B) Calcário, depois de passarem na peneira N° 200 (75  $\mu\text{m}$ ).



(A)



(B)

Fonte: A autora.

### 3.1.3 Clínquer industrial

Foi utilizado um clínquer industrial, fornecido pela Mizu Cimentos Especiais, para realização de análise mineralógica afim de se comparar este clínquer com o clínquer experimental que apresentou o teor de incorporação de  $\text{TiO}_2$  e temperatura de clinquerização ideais.

### 3.1.4 Cimento Portland

Neste trabalho foi utilizado o cimento Portland CP V-ARI, fornecido pela Mizu Cimentos Especiais, utilizado como referência comparativa em relação aos cimentos experimentais, devido às características serem semelhantes, já que estes possuem uma granulometria muito fina e não possuem nenhum tipo de adição.

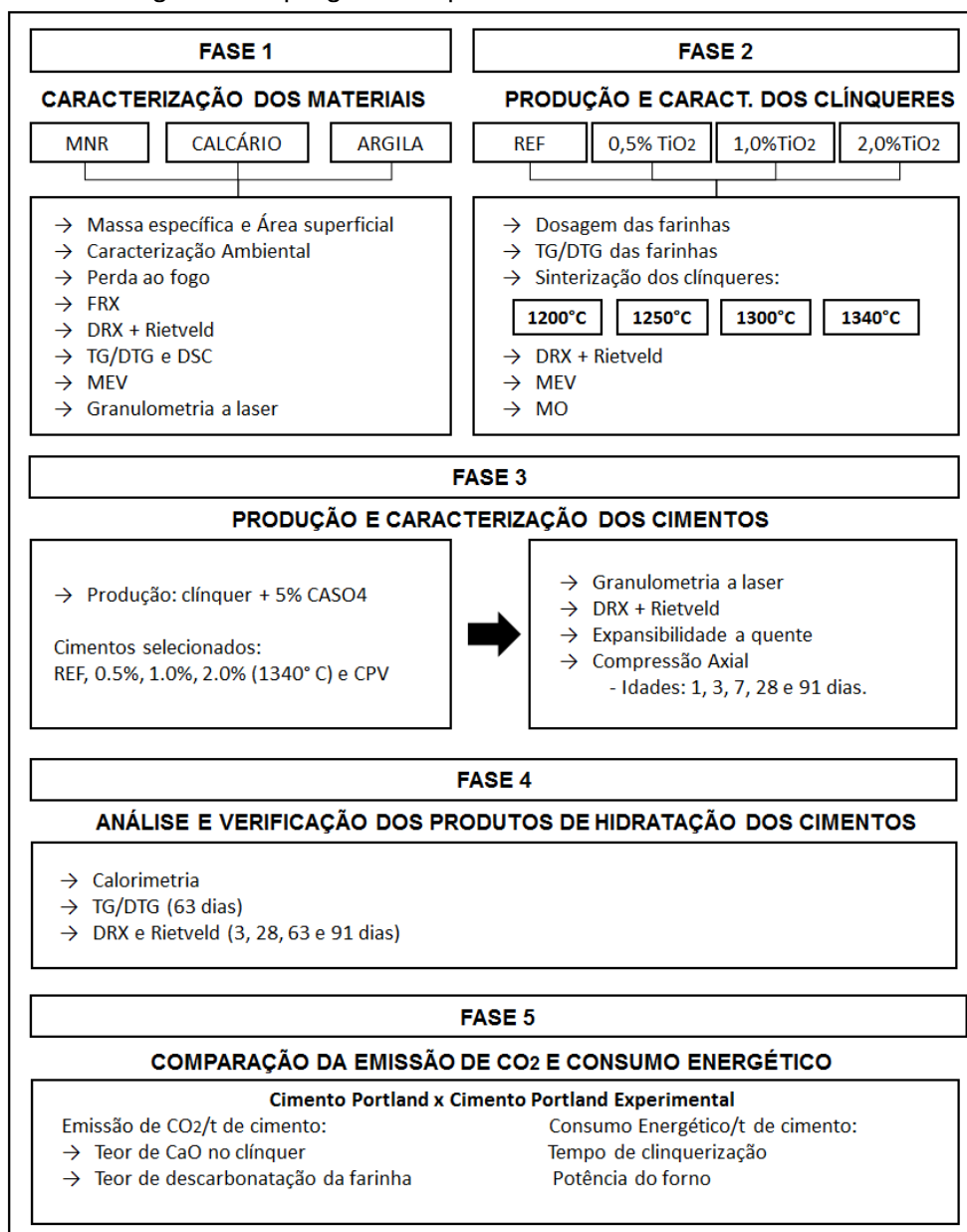
## 3.2 Métodos

O estudo foi baseado em um programa experimental, dividido em cinco fases, descritas a seguir e apresentadas na Figura 23.

- **Fase 1** – Caracterização dos materiais: esta fase foi necessária para a obtenção da composição de óxidos das matérias-primas para a determinação do teor de cada uma delas na respectiva farinha precursora.
- **Fase 2** – Determinação das dosagens e mistura das farinhas cruas: Nesta fase foi realizada a dosagem da mistura crua, definindo a proporção de cada matéria-prima e os teores de  $\text{TiO}_2$  a serem incorporados com a adição de MNR, para realizar a produção e caracterização dos clínqueres através de análises físicas, químicas, mineralógicas, térmicas e morfológicas.
- **Fase 3** – Produção e análise dos cimentos experimentais e do CPV-ARI: Foi realizada a investigação das propriedades físicas, químicas e mecânicas dos cimentos experimentais e do CP V-ARI.

- **Fase 4** – Análise da hidratação dos cimentos: nesta fase foram realizados ensaios de calorimetria, TG/DTG e DRX em pasta de cimentos em diferentes idades.
- **Fase 5** – Comparação da emissão de CO<sub>2</sub> e consumo energético: foram realizados cálculos quantitativos da emissão de CO<sub>2</sub>/t de cimento e consumo energético dos cimentos produzidos e, então, os resultados foram comparados com os valores conhecidos para o cimento Portland.

Figura 23 - Fluxograma do programa experimental.



Fonte: A autora.

### *3.2.1 Caracterização dos Materiais*

#### 3.2.1.1 Caracterização Ambiental

A caracterização ambiental do minério não reagido foi realizada no Laboratório Plantec, localizado em Itacemápolis-SP, de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004). Segundo esta norma, os resíduos podem ser classificados em: classe I (resíduo perigoso); classe II A (resíduo não perigoso e não-inerte); e classe II B (resíduo não perigoso e inerte). Esta classificação é obtida através de ensaios de inflamabilidade, corrosividade (pH), reatividade, toxicidade, patogenicidade, lixiviação - NBR 10005 (ABNT, 2004) e solubilização - NBR 10006 (ABNT, 2004).

#### 3.2.1.2 Massa Específica

As massas específicas dos materiais foram determinadas por meio da técnica de Picnometria a gás hélio, utilizando o equipamento AccuPyc 1330 V2.01, da Micrometrics. Nesta técnica o volume verdadeiro da amostra, incluindo poros, é relacionado com a variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido. Utiliza-se hélio porque este gás, além de inerte, penetra facilmente nos poros (acessíveis) da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo, assim, determinar o volume do sólido com mais rigor (MOURA; FIGUEIREDO, 2002).

A massa específica de um material pode ser considerada como a massa deste por volume, incluindo seus vazios internos (CARRIJO, 2005). Esta técnica foi empregada para realizar as análises de caracterização dos materiais e dos cimentos.

#### 3.2.1.3 Área Superficial Específica Blaine

A área superficial específica é um indicativo da reatividade do material, quanto maior este valor, mais fino e, conseqüentemente, mais reativo é o material (RIBEIRO, 2006).

Foram determinadas as áreas superficiais dos materiais e dos cimentos, pelo método Blaine, utilizando para isto um analisador de área superficial automático da marca AcmeI, modelo BSA1. Este método determina o tempo requerido para uma determinada quantidade de ar fluir através de uma camada da amostra compactada, de dimensões e porosidade especificadas.

#### 3.2.1.4 Distribuição do Tamanho das Partículas

Para a determinação da distribuição de tamanho das partículas das matérias-primas foi utilizado o método da granulometria a laser, que se baseia na sedimentação de partículas em uma dada suspensão, associada à absorção de luz. O princípio é medir o grau de sedimentação das partículas pela quantidade de luz que é transmitida através da solução, sendo a unidade de referência utilizada, a absorção de luz (RIBEIRO, 2006).

Para a determinação do tamanho das partículas dos materiais foi utilizado um granulômetro a laser da marca CILAS, modelo 1180, com faixa de detecção entre 0,04 a 2500  $\mu\text{m}$ , do Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Este ensaio também teve como objetivo avaliar a distribuição do tamanho de partículas dos cimentos experimentais produzidos para verificar a semelhança das curvas granulométricas com o CP V-ARI. A distribuição granulométrica está associada à superfície específica do cimento e, quanto maior a superfície específica, maior será a velocidade das reações de hidratação (COSTA, 2013).

#### 3.2.1.5 Perda ao Fogo (P.F.)

O ensaio de perda ao fogo foi realizado a fim de se determinar a perda de massa do material após sua calcinação, sendo importante para realização da dosagem das farinhas.

O ensaio foi realizado seguindo a especificação da NBR NM 18:2012 (ABNT, 2012), submetendo 1g do material à calcinação até 1000°C em forno mufla microprocessado, marca Quimis, modelo Q318M24, após secagem em



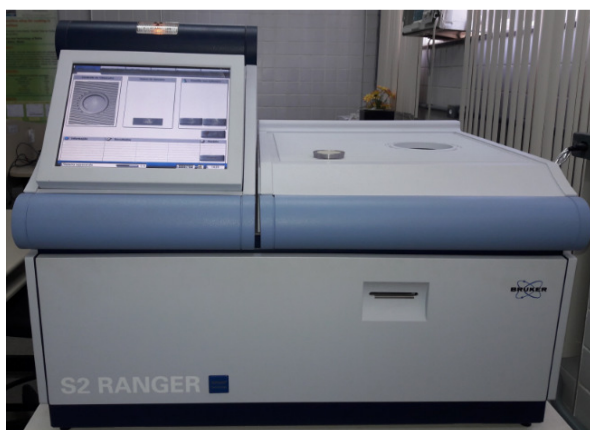
estufa, por 1 hora. Posteriormente, o material foi pesado para determinação do material restante. O dado obtido corresponde à quantidade de materiais inorgânicos, visto que, a massa perdida representa a quantidade de orgânicos e a umidade na amostra. Este ensaio foi realizado para os materiais utilizados na mistura das farinhas e para os cimentos.

#### 3.2.1.6 Composição Química (FRX)

A composição química dos materiais foi determinada por meio da técnica de fluorescência de raios X (FRX). O fenômeno da fluorescência ocorre quando os primeiros fótons de raios X possuem energia suficiente para gerar vacâncias nas camadas eletrônicas dos átomos constituintes da amostra, por conseguinte essas vacâncias provocam a geração de uma segunda radiação (fluorescência) na amostra (RIBEIRO, 2010). A composição dos elementos da amostra é obtida através dessa segunda radiação.

O equipamento utilizado foi o FRX S2 Ranger da marca BRUKER (Figura 24), do Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) do Instituto Federal da Bahia (IFBA). Inicialmente, foram confeccionadas pastilhas das amostras, com aproximadamente 40mm de diâmetro e 4mm de altura, que foram inseridas em um porta-amostras com as mesmas dimensões (Figura 24b).

Figura 24 – (a) Equipamento FRX S2 Ranger Bruker, utilizado para determinação da composição química das matérias primas e; (b) amostra posicionada.



(A)



(B)

Fonte: A autora.

### 3.2.1.7 Avaliação Microestrutural (MO e MEV)

Com o intuito de avaliar a microestrutura dos clínqueres e cimentos desenvolvidos, foram utilizadas as técnicas de microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A técnica da microscopia ótica foi utilizada para verificar a microestrutura dos clínqueres produzidos. Esta avaliação foi realizada no laboratório da Mizu Cimentos Especiais, em Baraúnas (RN), submetendo os clínqueres à análise microscópica por luz refletida.

Considerando que diferentes feições do clínquer e sua textura podem ser reveladas por meio do uso de reagentes químicos que reagem de modo diferente com cada uma das fases (PECCHIO, 2013), conforme é apresentado na Tabela 7, os clínqueres sofreram ataque químico por meio de uma solução de HNO<sub>3</sub> (0,1%) em álcool etílico, durante 10 segundos. Assim, foi possível identificar as fases alita e belita estruturalmente.

Tabela 7 - Reagentes utilizados na identificação de fases do clínquer por microscopia ótica.

Reagente	Concentração	Tempo de Ataque (s)	Tipo	Resposta			
				Alita	Belita	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
KOH + sacarose	Solução de KOH (10%) + sacarose em água	3-4	Coloração	-	-	***	-
Ácido nítrico	Solução de HNO <sub>3</sub> (0,1%) em álcool etílico	8-10	Estrutural	**	***	-	-
Sulfato de magnésio	Solução de MgSO <sub>4</sub> (5%) em água destilada	5	Coloração	***	*	-	-
Ácido nítrico	Solução de HNO <sub>3</sub> (1%) em álcool etílico + 1/3 água	10	Coloração e estrutural	**	***	-	-

Fonte: PECCHIO (2013).

O microscópio eletrônico de varredura é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida.

Segundo Ribeiro (2010), a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra, causando a emissão de elétrons secundários que são utilizados na formação da imagem a ser analisada. O feixe de elétrons de pequeno diâmetro explora a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmite o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura é perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, esse feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Tal imagem permite efetuar análises físico-químicas.

Para a utilização do MEV, as amostras não condutoras requerem uma camada condutora (materiais como ouro ou carbono por vaporização a vácuo) sobre toda a superfície para aterrar os elétrons que as atingem, evitando efeitos de carregamento que impeçam a obtenção das imagens (RIBEIRO, 2010).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) possui um acessório essencial no estudo de caracterização de materiais, o detector de sinais EDS (*Energy Dispersive X-ray Detector*, EDX ou EDS). No momento em que um feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de Raios X (LUIZ *et al.*, 2015). Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais elementos químicos estão presentes naquele local e, assim, identificar qual mineral está sendo observado. Esta técnica foi empregada para determinar a composição química pontual das amostras analisadas e de suas fases constituintes, por MEV, através da identificação de elementos químicos presentes.

A morfologia das matérias-primas e a microestrutura dos clínqueres produzidos foram analisadas, de forma complementar, pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) utilizado foi o modelo Vega 3 LMU – TESCAN (Figura 25), do Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto Federal da Bahia. As imagens de MEV foram obtidas através de detecção por Elétrons Secundários (SE) e tensão de 15kV.

Figura 25 - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo Vega 3 LMU – TESCAN.



Fonte: A autora.

#### 3.2.1.8 Técnicas de Análise Térmica (TG/DTG e DSC)

Os ensaios termogravimétricos avaliam a variação de massa de uma amostra submetida a um ciclo de aquecimento definido. Por meio destas análises é possível observar o comportamento térmico de materiais

carbonosos, bem como a cinética das reações de decomposição térmica de diferentes combustíveis sólidos. A análise das características da combustão permite obter um perfil de queima do material, definido como a representação da perda de peso em função da temperatura, em atmosfera oxidante ou inerte.

A análise termogravimétrica (TG) permite a determinação analítica de variações de massa da amostra (ganho ou perda) durante seu aquecimento no interior de um forno sob aquecimento contínuo e uniforme (COSTA, 2013). Desta forma, foram determinadas as curvas de TG/DTG das farinhas dos clínqueres utilizando uma termobalança da marca Shimadzu, modelo TGA-51-H, do Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) do Instituto Federal da Bahia (IFBA), em um intervalo de temperatura de 25°C a 1000°C, com amostras de 10 mg e taxa de aquecimento de 10°/min. Com a TG/DTG das farinhas, foram observadas as faixas de temperatura em que os principais fenômenos acontecem, sendo possível estimar, ainda, a quantidade de CO<sub>2</sub> liberada durante o processo de calcinação.

Para o MNR, foram obtidas curvas de termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG), e calorimetria exploratória diferencial (DSC) numa termobalança da marca Sartorius, modelo MSU225P-1CE-DU, que possui resolução de 0,00001g. O intervalo de temperatura do ensaio foi de 25°C até 1400°C, com amostras de 50 mg e com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O DSC é outra técnica de análise térmica na qual obtém-se a diferença de energia fornecida à amostra em relação a um material de referência, em função da temperatura em que estes são submetidos durante o ensaio. A partir desta técnica, podem-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transições de fase ou reações de desidratação, de dissociação, de decomposição, entre outras (IONASHIRO, 2005).

Esses ensaios fornecem parâmetros capazes de identificar fenômenos físicos e químicos relevantes para a determinação da composição do material e de seu comportamento sob condições específicas de serviço.

Para todas as análises térmicas foram utilizados cadinhos de platina para condicionamento da amostra e a atmosfera dos ensaios foi de nitrogênio (inerte).

#### 3.2.1.9 Composição Mineralógica (DRX)

Através da difração de raios X (DRX) podem-se identificar as fases cristalinas de um material. Esta identificação se dá pela incidência de um feixe monocromático de raios X de comprimento de onda  $\lambda$ , o qual é difratado por planos de alta concentração atômica da amostra, periodicamente distribuídos, o que leva a interferências destrutivas ou construtivas entre as ondas difratadas (RIBEIRO, 2010). Através da lei de Bragg (Equação 9), é possível definir certas direções das reflexões produzidas pelas interferências construtivas.

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Equação 9

Em que  $n$  é o número inteiro correspondente à ordem de difração;  $\lambda$  representa o comprimento de onda característico do feixe;  $d$  a distância interplanar e  $\theta$  o ângulo de incidência.

Com isso, são obtidas informações das distâncias interplanares dos planos cristalográficos e das intensidades da reflexão, permitindo a caracterização da fase sólida. A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para identificar e quantificar as principais fases cristalinas das matérias-primas, dos clínqueres experimentais e de um clínquer industrial, fornecido pela Mizu Cimentos Especiais, para correlação de resultados. Esta técnica foi utilizada, também, para acompanhar as reações de hidratação dos cimentos, através da análise de pastas de diferentes idades (1, 3, 28, 63 e 91 dias).

Todas as análises mineralógicas foram realizadas utilizando um difratômetro *D2 Phaser Bruker* (Figura 26) com tubo de alvo de cobre (comprimento de onda,  $\lambda$ , igual a 0,154060 nm), com corrente de 10 mA e tensão de 30 KV. Os ensaios foram realizados com a varredura de  $5^\circ$  a  $70^\circ$  ( $2\theta$ ) e incremento de  $0,02^\circ$ /segundo.

Para a identificação das fases cristalinas das matérias-primas e dos clínqueres foi utilizado o *software* DIFFRAC plus-EVA, que possui o *Crystallography Open Database* (COD) como banco de dados.

Figura 26 – Difratorômetro D2 Phaser Bruker utilizado para a avaliação das características mineralógicas das matérias primas e do clínquer.



(A)

(B)

Fonte: A autora.

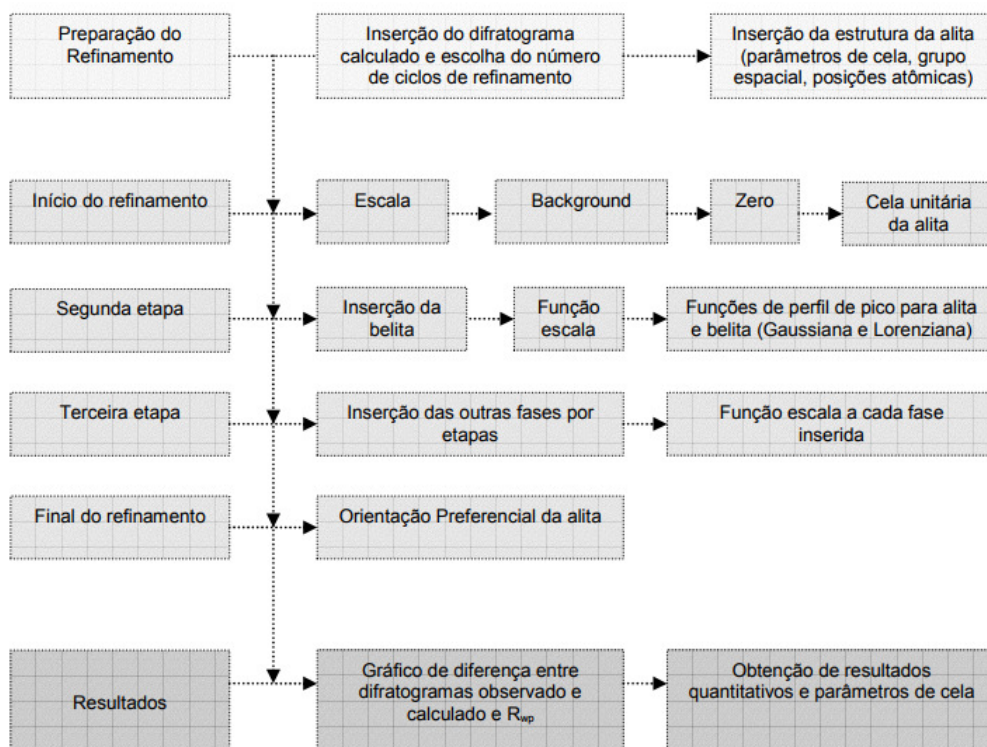
A quantificação das fases cristalinas das matérias-primas foi realizada utilizando o método de Rietveld, por meio do *software* TOPAS e dos arquivos CIF (*Crystallographic Information File*), do sistema COD (*Crystallography Open Database*). De acordo com Gobbo (2009), o método de *Rietveld* consiste em reduzir a diferença entre os espectros medidos e calculados em um difratograma, permitindo refinar não somente os parâmetros geométricos das fases presentes, como também considerar fases cristalográficas.

Para quantificar as fases cristalinas dos clínqueres e das pastas de cimento, também se utilizou o método de Rietveld, por meio do *software* TOPAS, porém, utilizando arquivos do sistema *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), por ser considerado um banco de dados de estruturas cristalinas e parâmetros cristalográficos adequado para o refinamento das fases do clínquer (GOBBO, 2003).

Para a quantificação de fases cristalinas por meio do método Rietveld, é necessário realizar um refinamento de diversos parâmetros e dados obtidos no

difratograma. Carvalho (1996) apud Gobbo (2003) descreve detalhadamente esses parâmetros (Figura 27).

Figura 27 - Fluxograma esquemático das etapas de refinamento de uma amostra de clínquer Portland.



Fonte: Gobbo (2003).

a) Fator de escala: corresponde à correção de proporcionalidade entre o padrão difratométrico calculado e o observado.

b) Linha de base (*background*): é corrigida a partir de dados coletados no próprio difratograma e da interpolação entre estes pontos. É importante conhecer o comportamento da linha de base, já que esta fornece informações a respeito da presença de fases amorfas na amostra e pode ser incluída em uma rotina de quantificação das fases envolvidas.

c) Perfil de pico: conjunto de funções analíticas em que se modelam efeitos relacionados ao perfil. Algumas equações analíticas são propostas para corrigir estes efeitos, como o caso da equação Gaussiana, Lorentziana e a equação que corrige a assimetria.



d) Parâmetros de rede: os parâmetros de rede podem ser corrigidos pela Lei de Bragg ( $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ ), onde o espaçamento  $d$  está relacionado aos índices de Miller  $h, k, l$ , portanto, aos parâmetros de rede ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ). A indexação dos picos é feita levando-se em conta os parâmetros e a intensidade calculada, o que mostra certa vantagem em relação a técnicas convencionais, pois, todos os parâmetros que influenciam na discrepância dos valores de “ $d$ ”, são manipulados conjuntamente com os das intensidades.

e) Fator de estrutura: os parâmetros variáveis deste fator são: posições atômicas, fatores de temperatura isotrópicos ou anisotrópicos e o número de ocupação.

f) Deslocamento: parâmetros de correção dos deslocamentos devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro.

g) Orientação preferencial: correção de problemas gerados na preparação de amostra.

A Tabela 8 apresenta algumas das características das estruturas dos compostos utilizados para a quantificação das fases dos clínqueres e código ICSD de cada estrutura inserida no *software* TOPAS.

Tabela 8 - Características das estruturas utilizadas na quantificação dos clínqueres.

Fase	Sistema Cristalino	Código ICSD
Alita	Monoclínico	Modificado de 64759
Belita	Monoclínico	963
C <sub>3</sub> A cúbico	Cúbico	1841
C <sub>3</sub> A ortorrômbico	Ortorrômbico	1880
C <sub>4</sub> AF	Ortorrômbico	9197
Cal livre	Cúbico	28905
Periclásio	Cúbico	64928

Fonte: Adaptado de Gobbo (2003).

As 16 amostras de clínqueres produzidas tiveram suas fases cristalinas identificadas e quantificadas por DRX. Para a quantificação das fases cristalinas dos clínqueres analisados no Difratômetro de Raios X, utilizou-se o

método de *Rietveld*, baseado no refinamento proposto por Gobbo (2003), que apresenta uma sequência de configurações a serem realizadas no software TOPAS, garantindo a autenticidade dos resultados da quantificação.

### 3.2.2 *Produção dos clínques*

#### 3.2.2.1 Dosagem das farinhas

A dosagem das farinhas foi feita estabelecendo um dos módulos químicos (FSC) e os teores de titânio, ou seja, a proporção de cada matéria-prima na farinha foi definida com base nesses valores estabelecidos. O FSC foi fixado em 98% e 92%, considerando que os valores usuais para FSC variam de 92 a 99% (PECCHIO, 2013; TAYLOR, 1997; CENTURIONE, 1993), e os teores de titânio adicionados à farinha foram iguais a 0,5%, 1% e 2%, o que corresponde a teores de MNR iguais a 1,29%, 2,58% e 5,16%, respectivamente.

#### 3.2.2.2 Moagem e homogeneização das matérias-primas

Depois da correta dosagem da farinha, as matérias-primas foram moídas e homogeneizadas em um moinho rotativo vertical *QUIMIS*, modelo Q298, contendo bolas de aço, com o intuito de realizar a fragmentação das partículas, aumentando a área superficial e, conseqüentemente, a sua reatividade.

O minério não reagido, o calcário e a argila foram moídos até passar totalmente na peneira ABNT # 200 (75  $\mu$ m).

#### 3.2.2.3 Clinquerização

Para o processo de clinquerização, foi seguida a metodologia proposta pela Associação Brasileira de Cimento *Portland* (ABCP) e adotada nos estudos de Centurione (1993), Maringolo (2001) e Costa (2013), buscando reproduzir fielmente as etapas do processamento industrial, incluindo a homogeneização e pré-calcinação da farinha, a sinterização e o resfriamento do clínquer, para que fossem obtidos minerais bem cristalizados. Foram preparadas esferas da farinha com, aproximadamente, 1,5g de massa e 1 cm de diâmetro. Para a

confeção destas esferas, foi adicionado um teor de água igual a 20% (em massa), para dar trabalhabilidade ao material e obter uma consistência adequada, conforme Figura 28.

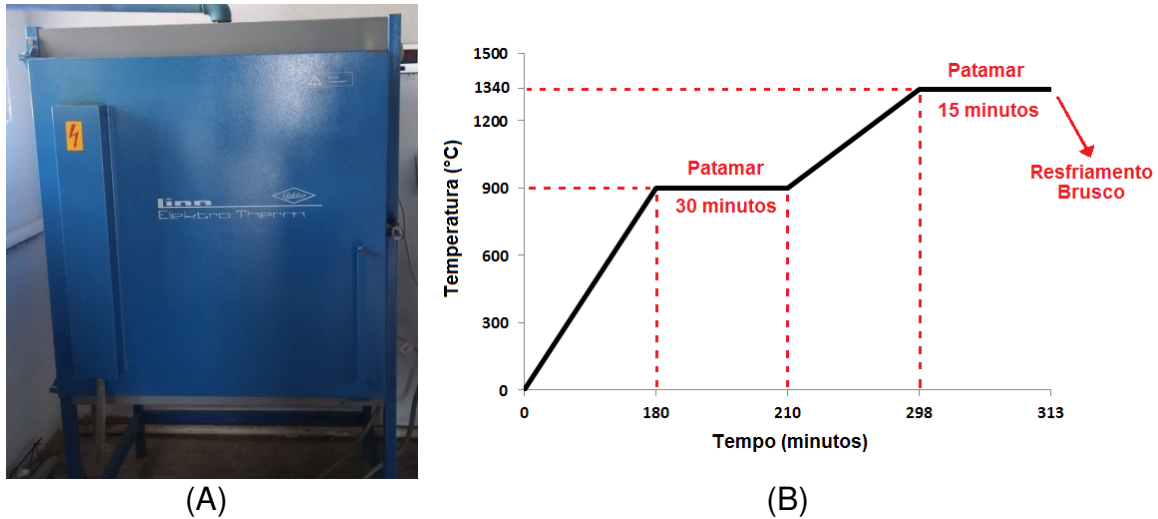
Figura 28 - Esferas das farinhas antes do processo de clínquerização.



Fonte: A autora.

A seguir, estas esferas foram secas em estufa a 100°C, por um período de 12 horas, sendo posteriormente acondicionadas em cadinhos de alumina, e colocadas em um forno da marca Link Elektro Therm, modelo KK-220 (Figura 29a) para a sinterização. As misturas foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 5°C/min, até atingir a temperatura de 900°C, permanecendo nesta temperatura durante 30 minutos. A seguir passaram a uma segunda etapa de aquecimento, à mesma taxa (5°C/min), até atingir a temperatura final, na qual permaneceram durante 15 minutos. Com o objetivo de determinar a temperatura necessária para a formação e desenvolvimento dos cristais de alita nos clínques com minério não reagido, foram utilizadas três temperaturas finais: 1340°C, 1300°C, 1250°C e 1200°C. Na sequência, o material foi resfriado bruscamente, resultando nos clínques experimentais. A rotina de sinterização para a temperatura final de 1340°C é apresentada na Figura 29.

Figura 29 - (a) Forno modelo Lin elektro Therm, utilizado para calcinação dos clínqueres e; (b) rotinas de temperatura de sinterização.



Fonte: A autora.

Por fim, os clínqueres produzidos foram analisados quanto à sua microestrutura e composição mineralógica. Após estas análises, foi definida a temperatura ideal para a produção dos cimentos.

### 3.2.3 Produção e caracterização dos cimentos

A produção dos cimentos foi finalizada adicionando ao clínquer 5% de gipsita, em relação à massa de cimento, em um moinho rotativo vertical Union Process, modelo Szegvari Attritor, com esferas de aço (Figura 30) a 3240 rpm.

Figura 30 - Moinho rotativo vertical.



Fonte: A Autora.

### 3.2.3.1 Hidratação dos Cimentos

No processo de pega e endurecimento do cimento, a reação exotérmica com a água produz uma capa superficial de produtos de hidratação envolvendo cada partícula, associada a uma elevação da temperatura. Esta elevação de temperatura é denominada calor de hidratação e pode ser determinada.

Foram analisadas as evoluções do calor de hidratação dos cimentos experimentais através de ensaios de calorimetria, realizados em um microcalorímetro de condução Tam Air, da marca TA Instruments, de oito canais, em uma temperatura de estabilização de 25°C, no Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído (LAMTAC), da UFRGS. A mistura foi executada com a relação água/cimento de 0,45, com auxílio de um misturador automático, na frequência de 400rpm, por aproximadamente 1 minuto. Para a realização do ensaio, o calorímetro foi calibrado estabilizando sua linha de base durante, no mínimo, 30 minutos e, após a inserção das amostras nos canais, estes foram monitorados por 48 horas.

### 3.2.3.2 Expansibilidade

Quando o cimento possui elementos como cal livre (CaO), óxido de magnésio (MgO) e sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>), em excesso, pode sofrer expansões prejudiciais ao produto endurecido, e somente com o ensaio de estabilidade dimensional é possível verificar se essa expansão excessiva está ocorrendo.

O ensaio de expansibilidade foi realizado com base no método de Le Chatelier, de acordo com as recomendações da NBR 11582 (ABNT, 2016). Este método recomenda a realização do ensaio de expansibilidade a frio e a quente, moldando três corpos de prova para cada situação. De acordo com Ribeiro *et al.* (2012) e Neville e Brooks (2013), a expansibilidade a frio visa verificar a influência do MgO e a expansibilidade a quente (método acelerado) visa verificar a influência do CaO na expansibilidade.

Assim, devido à limitação da quantidade de cimento produzido e ao baixo teor de magnésio presente, foram realizados somente ensaios de

expansibilidade a quente nos cimentos experimentais. Também devido à pequena quantidade de cimento disponível, não foi determinada a pasta de consistência normal, que exige 500g de cimento. Assim, adotou-se a relação água/cimento de 0,45.

### 3.2.3.3 Resistência à Compressão

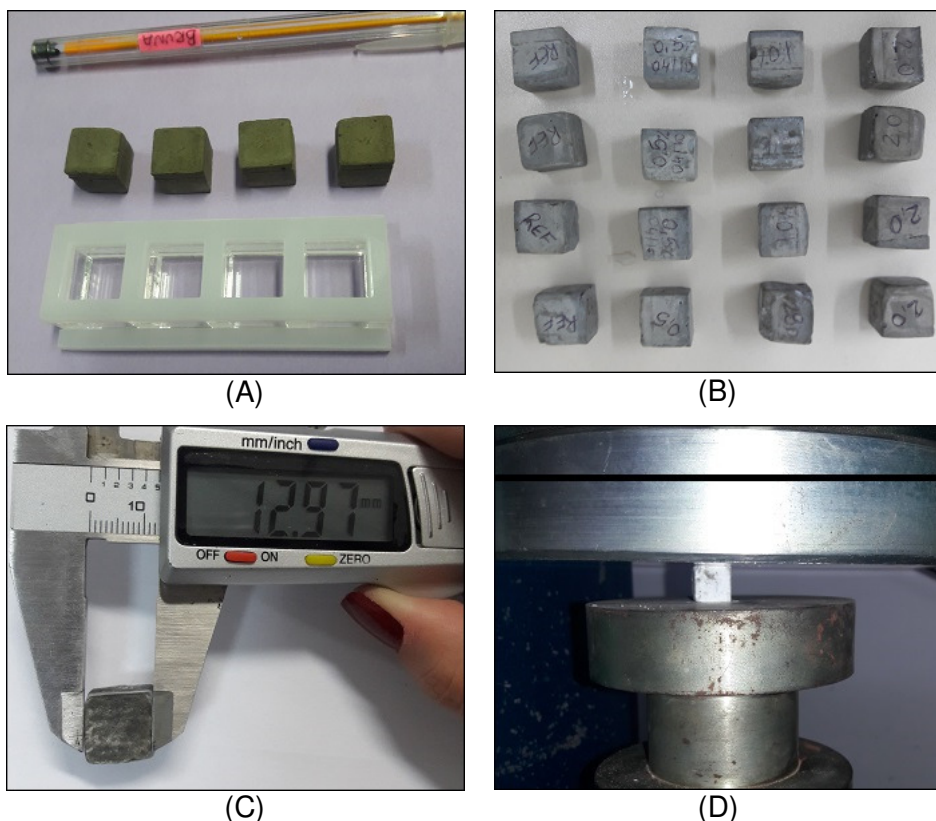
A resistência dos cimentos produzidos e do cimento industrial (CP V-ARI) foi avaliada nas idades de 1, 3, 7, 28 e 91 dias. A importância do ensaio de resistência à compressão é dada pela verificação da conformidade quanto às especificações e comparação de tipos de cimento para determinar sua aplicação. O tipo de cimento e idade de cura do corpo de prova estão diretamente relacionados com o desenvolvimento da resistência à compressão.

Segundo o procedimento recomendado pela NBR 7215 (ABNT, 1997), para a determinação da resistência à compressão axial do cimento, é necessária a moldagem de corpos de prova cilíndricos de 50mm de diâmetro e 100mm, exigindo uma quantidade de cimento além da capacidade de produção em laboratório. Devido a esta limitação, foi empregado o método proposto por Mehta (1974), e adotado por Costa (2013), que utiliza corpos de prova em escala reduzida, sendo necessária menor quantidade de cimento. Foram verificadas resistências à compressão de corpos de prova contendo os cimentos obtidos experimentalmente e o cimento CP V-ARI, utilizado como referência.

Foram moldados corpos de prova cúbicos de aproximadamente 13 x 13 x 13 mm<sup>3</sup> (Figura 31) em moldes de acrílico, de pastas com relação água/cimento de 0,45. Após a desmoldagem, os corpos de prova foram submetidos a cura, por meio de submersão em água satura de cal.

O ensaio para avaliação da resistência mecânica foi realizado em uma prensa Eletro-hidráulica digital Contenco 20T, com velocidade de carregamento de 0,2 N/mm<sup>2</sup>.s, adotado para a obtenção de um desvio padrão adequado (COSTA, 2013).

Figura 31 - (A) Molde de acrílico; (B) Corpos de prova; (C) Verificação dimensional; (D) Rompimento CP.



Fonte: A autora.

### 3.3 Análise de emissão de CO<sub>2</sub> e consumo energético: Cimento experimental e cimento industrial

#### 3.3.1 Análise de emissão de CO<sub>2</sub>

Para quantificar a emissão de CO<sub>2</sub> por massa de cimento Portland produzido, deve-se considerar o conteúdo de clínquer presente no cimento, que pode variar (COSTA, 2013). Para realizar esta quantificação, foram utilizadas as equações 10 a 12, adotadas por Costa (2013), considerando a calcita (CaCO<sub>3</sub>) como única fonte de CaO durante a formação das fases do clínquer Portland.

$$M_{\text{cimento}} = M_{\text{clínquer}} \cdot \left(1 + \frac{\%CaSO_4}{100}\right) + M_{\text{adição}} \quad (\text{Equação 10})$$

Considerando que a massa de  $\text{CO}_2$  será determinada para uma tonelada de cimento, e que os cimentos analisados não possuem nenhum tipo de adição, isolou-se  $M_{\text{clínquer}}$  da seguinte maneira:

$$M_{\text{clínquer}} \left( \frac{\text{kg}}{\text{ton}} \right) = \frac{1000}{1 + \left( \frac{\% \text{CaSO}_4}{100} \right)} \quad (\text{Equação 11})$$

Para conversão em massa de  $\text{CaO}$ , presente na farinha do clínquer para emissão de  $\text{CO}_2$ , fez-se uso da seguinte relação:

$$\frac{\text{Massa molar CaO}}{\text{Massa molar CO}_2} = \frac{56 \text{ u}}{44 \text{ u}} \quad (\text{Equação 12})$$

Logo, a emissão de  $\text{CO}_2$  por tonelada de cimento pode ser determinada da seguinte maneira:

$$\text{CO}_2 \left( \frac{\text{kg}}{\text{ton}} \right) = \frac{44}{56} \cdot \left[ \frac{1000}{1 + \left( \frac{\% \text{CaSO}_4}{100} \right)} \right] \cdot \% \text{CaO}_{\text{clínquer}} \quad (\text{Equação 13})$$

Foram, então, quantificadas as emissões de  $\text{CO}_2$  por tonelada de cimento produzido para os cimentos experimentais e comparadas com a emissão média mundial gerada pela produção de cimento Portland industrial.

### 3.3.2 Análise do consumo energético

O consumo energético do cimento experimental foi confrontado com o consumo energético do cimento Portland industrial.

Com a redução da temperatura atingida no processo de clínquerização há uma redução no consumo energético e, conseqüentemente, será necessária menor quantidade de combustível, emitindo menos  $\text{CO}_2$  para o meio ambiente, tornando o cimento experimental ainda mais ecoeficiente.



A produção de cimento consome aproximadamente 110 kW.h de energia por tonelada de cimento produzido (SNIC, 2013). Porém, o processo de clínquerização é responsável por apenas uma parcela desse consumo, uma vez que o restante é devido a outros processos ao longo da produção do cimento. A Tabela 9 apresenta o consumo de energia para cada processo produtivo.

Tabela 9 - Energia demandada para cada processo produtivo de cimento.

<b>Processo</b>	<b>Energia necessária (kWh/t)</b>	<b>%</b>
Extração e mistura da matéria-prima	5,5	5
Moagem da matéria-prima	26,4	24
Homogeneização da matéria-prima	6,6	6
Clinquerização	24,2	22
Moagem do cimento	41,8	38
Transporte, empacotamento, etc.	5,5	5

Fonte: Adaptado de Potgieter (2012).

Observa-se na Tabela 9, que o processo de clínquerização é responsável por cerca de 22% do consumo total de energia demandada para a produção de cimento. Buscou-se, então, analisar neste trabalho somente este processo, confrontando o consumo necessário de energia para a produção de clínqueres com incorporação de  $\text{TiO}_2$  e clínquer Portland industrial, considerando suas temperaturas máximas de clínquerização,  $1340^\circ\text{C}$  e  $1450^\circ\text{C}$ , respectivamente.

Conhecendo-se as temperaturas de clínquerização, o tempo necessário para que o processo aconteça nas duas temperaturas, e o consumo de energia, por tonelada de cimento produzido, necessária para que o processo ocorra até  $1450^\circ\text{C}$ , foi possível calcular o consumo de energia para um cimento produzido à temperatura de  $1340^\circ\text{C}$ , por meio da Equação 14. Além disso, foi possível calcular a economia, em reais, que poderia se obter reduzindo-se a temperatura de clínquerização, como consequência da incorporação de  $\text{TiO}_2$  no clínquer. Para isto, considerou-se a produção anual de cimento Portland de 70

milhões de toneladas por ano (SNIC, 2016) e tarifa média anual de R\$ 0,50/kW.h, com bandeira verde, sem acréscimo de tarifas.

$$\text{Consumo} \left( \frac{\text{kW} \cdot \text{h}}{\text{ton}} \right) = \frac{\text{Potência (kW)} \times \text{Tempo (horas)}}{\text{Quantidade produzida (ton)}} \quad (\text{Equação 14})$$

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados, inicialmente, os resultados de caracterização das matérias-primas utilizadas para a produção dos clínqueres e, posteriormente, a caracterização dos clínqueres e dos cimentos produzidos.

### 4.1 Caracterização das Matérias-primas

#### 4.1.1 Caracterização Física

As matérias-primas foram moídas e passadas na peneira de abertura de malha 75 $\mu$ m e secas em estufa na temperatura de 100°C, sendo, então, submetidas aos ensaios de caracterização. A Tabela 10 apresenta os resultados de massa específica e superfície específica Blaine das matérias-primas utilizadas para a produção dos clínqueres.

Tabela 10 - Massa específica e superfície específica Blaine das matérias-primas utilizadas.

Material	Propriedade	
	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	Superfície específica Blaine (cm <sup>2</sup> /g)
Calcário	2,7255 $\pm$ 0,0014	6244 $\pm$ 131
Argila	2,6985 $\pm$ 0,0020	6469 $\pm$ 637
MNR	3,2457 $\pm$ 0,0047	5856 $\pm$ 420

Fonte: A autora.

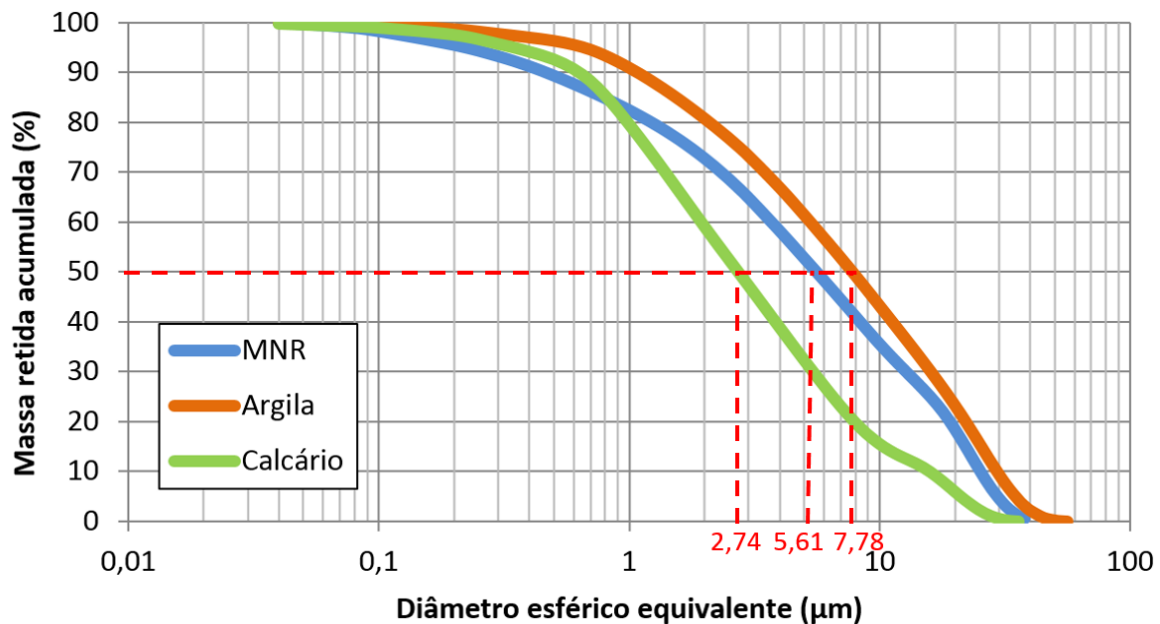
Observa-se que as matérias-primas apresentaram elevada superfície específica, o que indica que o processo de moagem foi eficaz ao fragmentar as partículas do material. Este indicativo assegura a reatividade do material para o processo de clinquerização no forno.

#### 4.1.2 Distribuição do Tamanho das Partículas

A distribuição do tamanho das partículas das matérias primas, foram determinadas por sedigrafia a laser.

A Figura 32 apresenta as curvas granulométricas do MNR, do calcário e da argila.

Figura 32 - Distribuição de tamanho de partículas do MNR, do calcário e da argila.



Fonte: A autora.

As curvas granulométricas indicam que os diâmetros das partículas das matérias-primas são inferiores a 75 µm, estando estas matérias-primas adequadas para a homogeneização das farinhas. Observando as curvas granulométricas, nota-se que as partículas de MNR possuem dimensão intermediária, entre o calcário e a argila, porém o mesmo não é evidenciado nos resultados de área superficial Blaine, que indicam que as partículas de MNR possuem menor área superficial. Essa discrepância provavelmente ocorreu devido a uma aglomeração das partículas de MNR no ensaio de área superficial Blaine, visto que o ensaio de granulometria a laser é considerado mais confiável devido a dispersão das partículas que ocorre no ensaio.

#### 4.1.3 Caracterização Química (FRX) e Perda ao Fogo

A Tabela 11 apresenta a composição química do calcário, da argila e do MNR, obtidas por fluorescência de raios X (FRX) e também sua perda ao fogo. Para o MNR, foram analisados três lotes, contudo, os valores apresentados na Tabela 10 se referem à média destes resultados, que apresentaram baixo desvio padrão.

Todas as matérias-primas apresentam, em sua composição química, os principais componentes do clínquer (cal, sílica, alumina e óxido de ferro). Desta forma, não foi necessária a utilização de corretivos químicos, tais como areia e óxido de ferro, para incorporação na farinha.

Tabela 11 - Composições químicas das matérias-primas, em óxidos, obtidas por FRX.

Material	Constituinte (%)										
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Outros	PF*
Calcário	47,09	8,21	2,07	1,19	2,06	0,65	-	0,22	0,49	0,12	37,80
Argila	0,24	60,41	21,51	4,94	1,25	1,57	-	1,08	0,12	-	8,47
MNR	12,12	13,50	2,35	6,99	1,37	0,40	2,79	39,86	9,19	3,02	8,15

\* Perda ao Fogo

Fonte: A autora.

É possível observar que o MNR apresenta um alto teor de dióxido de titânio, o que era esperado visto que o resíduo é gerado na produção de TiO<sub>2</sub>. O titânio é de particular interesse, pois, atua como mineralizante no processo de clínquerização, contribuindo, assim, para a formação da alita e para o consumo de cal livre (MA, CHEN, WANG, 2009).

Segundo Maringolo (2001), qualquer resíduo não-perigoso oriundo de processo industrial que possua os mesmos constituintes principais presentes no clínquer Portland pode ser utilizado como substituto do material natural para a produção de clínquer mineralizado. O MNR, além de TiO<sub>2</sub>, possui os principais constituintes das matérias-primas utilizadas na produção de clínquer Portland (cálcio, alumínio, ferro e silício).

Destaca-se, ainda, a alta concentração de enxofre no resíduo, superior a 9%. Segundo *Katyal et al.* (1999), o enxofre proveniente da matéria-prima e do combustível usualmente é incorporado nas principais fases do clínquer como sulfato. Porém, na prática, a adição de enxofre deve ser limitada já que uma parte do  $\text{SO}_3$  pode ser volatizada e, conseqüentemente, causar danos ao processo produtivo, além de causar problemas ambientais. A quantidade de  $\text{SO}_3$  adicionada à farinha é geralmente inferior a 2% (HORKOSS; LTEIF; RIZK, 2016), limitando a utilização do MNR utilizado a 22%. Desta forma, a quantidade de enxofre presente no resíduo, está dentro da quantidade considerada adequada para incorporação na farinha até este teor, uma vez que o teor máximo de MNR incorporado foi de 5,16%. Em relação à perda ao fogo, o MNR é o que possui a menor perda (8,15%), muito próxima da perda apresentada pela argila (8,47%). Além disso, como esperado, devido ao processo de descarbonatação, o calcário apresenta uma elevada perda ao fogo (37,80%). Desta forma, ao se substituir o calcário pelo MNR, na farinha, é esperado que ocorra um aumento na produtividade do processo (uma menor perda de massa da farinha) e menor geração de  $\text{CO}_2$ . Os resultados de análise química e perda ao fogo foram essenciais para a dosagem das farinhas do clínquer.

#### 4.1.4 Caracterização Mineralógica (DRX)

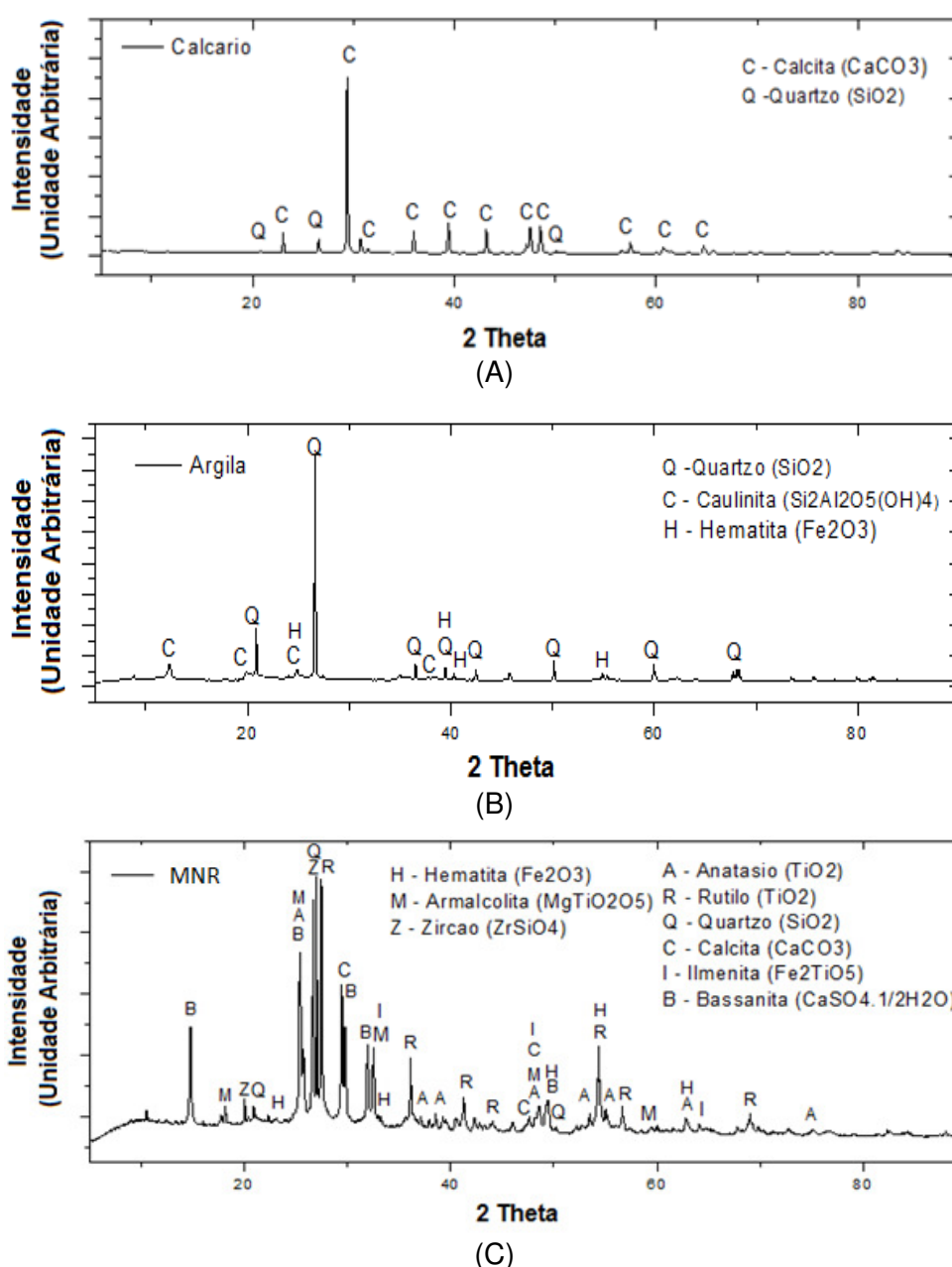
A Figura 33 apresenta os difratogramas de raios-X, obtidos para o calcário, argila e MNR.

Em relação ao calcário, foram identificadas majoritariamente as fases calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e, para a argila, foram identificadas as fases quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), caulinita [ $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ] e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Por fim, para o MNR, diversas fases foram identificadas, evidenciando, portanto, a heterogeneidade do resíduo. Com relação às fases identificadas no resíduo, observa-se que o cálcio está presente em duas fases: calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e bassanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ). Dessa forma, com o aquecimento, apenas um percentual passará pelo processo de descarbonatação para a liberação do óxido de cálcio, ao contrário do calcário, em que todo o cálcio se encontra na

estrutura da calcita. Portanto, uma substituição de calcário por MNR deve resultar em uma menor emissão de  $\text{CO}_2$ .

A bassanita (sulfato de cálcio hemidratado) provavelmente foi originada pela desidratação da gipsita (sulfato de cálcio di-hidratado), na etapa de secagem em estufa a  $100^\circ\text{C}$  no laboratório. Já a gipsita, pode ser oriunda de reações entre o ácido sulfúrico, utilizado na etapa de sulfatação, e do hidróxido de cálcio, adicionado na etapa de neutralização do MNR.

Figura 33 - Difratomogramas de raios X, obtidos para (a) Calcário, (b) Argila e (c) MNR.



Fonte: A autora.

Utilizando o software TOPAS, foi efetuada a quantificação das fases cristalinas identificadas. A Tabela 12 apresenta os valores percentuais das fases cristalinas e o teor de amorfismo das matérias primas. Os elevados teores de fases não cristalinas no resíduo e na argila são um indicativo de alta reatividade, o que pode contribuir com as reações no processo de clínquerização.

Tabela 12 - Quantificação de fases cristalinas e do grau de amorfismo das matérias-primas utilizadas na produção do clínquer.

<b>Fase cristalina</b>	<b>MNR (%)</b>	<b>Calcário (%)</b>	<b>Argila (%)</b>
Bassanita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ )	17,29	-	-
Rutilo ( $\text{TiO}_2$ )	9,91	-	-
Anatásio ( $\text{TiO}_2$ )	6,28	-	-
Armalcolita ( $\text{MgTi}_2\text{O}_5$ )	4,27	-	-
Zircão ( $\text{ZrSiO}_4$ )	1,61	-	-
Ilmenita ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ )	0,75	-	-
Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	0,50	-	1,45
Quartzo ( $\text{SiO}_2$ )	7,37	6,45	50,67
Calcita ( $\text{CaCO}_3$ )	3,02	85,75	-
Caulinita ( $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot (\text{OH})_4$ )	-	-	5,98
Fases não cristalinas	49,00	7,80	41,90

Fonte: A autora.

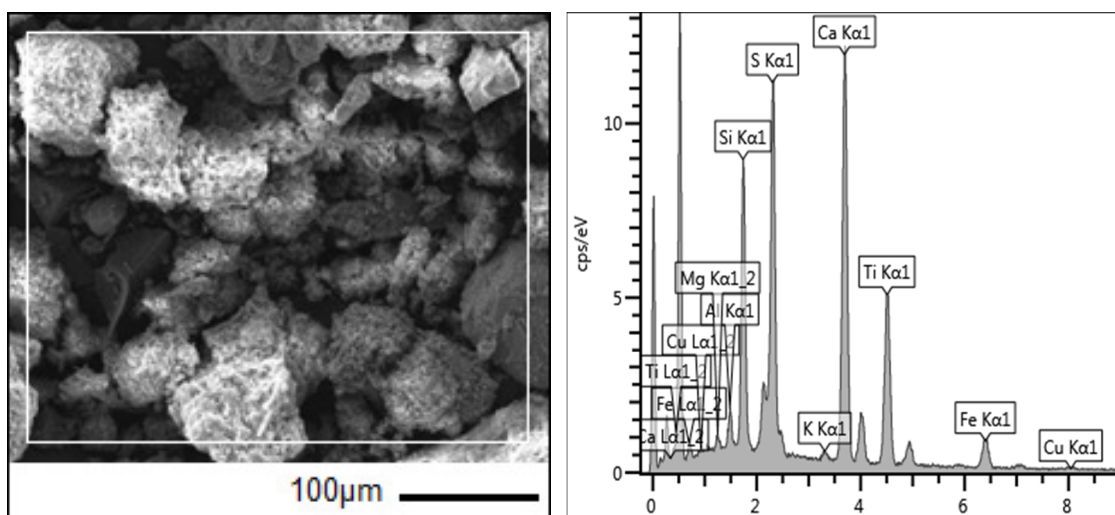
#### 4.1.5 Caracterização Morfológica (MEV)

A morfologia das matérias-primas foi identificada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A distribuição elementar foi determinada a partir de análises realizadas com o detector de energia dispersiva de raios X (EDS) acoplado ao MEV. As Figuras 34 a 36 apresentam, juntamente com as imagens de MEV, o mapeamento por EDS do MNR, do calcário e da argila, respectivamente. Foram analisados três lotes do resíduo MNR e, devido à similaridade entre elas, verificada nas análises de MEV e EDS, é apresentada somente a análise de um lote como sendo representativa.



Devido à heterogeneidade morfológica apresentada pelo MNR (Figura 34), analisou-se uma área que abrangesse todas as formas de partículas encontradas, obtendo-se, assim, o mapeamento elementar desta área, por EDS. Observa-se que a composição química da área analisada da amostra de MNR identificou O, C, Ti, Ca, Si, Fe, S, K, Al e Mg, elementos característicos de sua composição, bem distribuídos por toda a amostra.

Figura 34 - Morfologia do MNR obtida por MEV e mapeamento elementar da amostra, por meio de detector EDS.

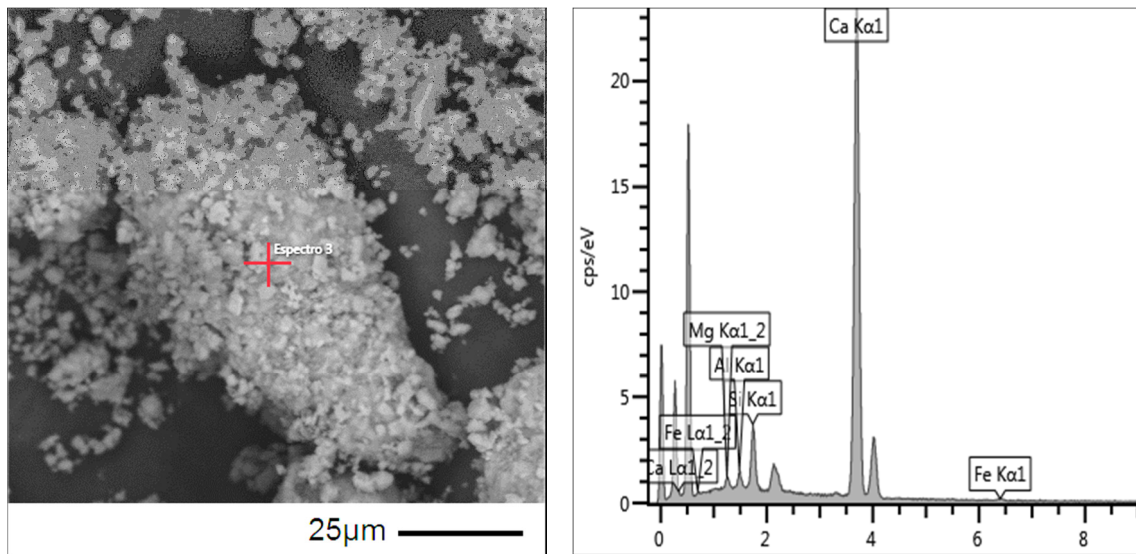


Fonte: A autora.

As amostras de calcário (Figura 35) e argila (Figura 36) analisadas por MEV não apresentaram variações morfológicas, o que confirmou sua homogeneidade. Desta forma, o mapeamento elementar das amostras foi realizado de forma pontual, como pode ser verificado com as marcações em vermelho nas imagens.

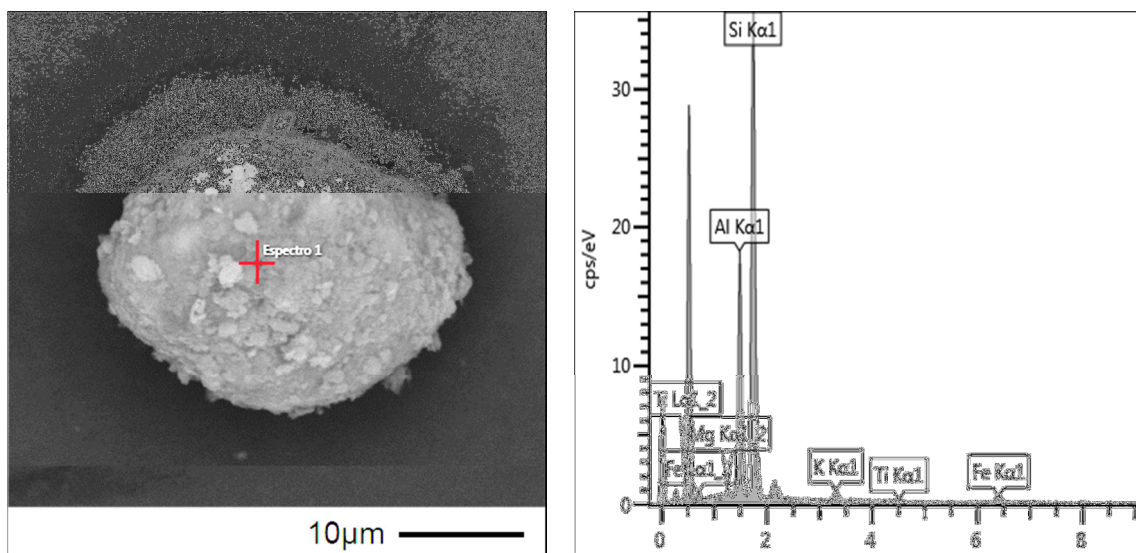
A composição química pontual da amostra de calcário, obtida por EDS, identificou os elementos O, Ca, Ti, Si, Fe e Al e Mg, ratificando a composição química obtida anteriormente por FRX. Da mesma forma, a amostra de argila, apresentou em sua composição química pontual, elementos também encontrados na composição determinada por FRX: O, Ti, Si, Fe, Al, Mg e K.

Figura 35 - Morfologia do calcário, obtida por MEV e mapeamento elemental da amostra, por meio de detector EDS.



Fonte: A autora.

Figura 36 - Morfologia da argila, obtida por MEV e mapeamento elemental da amostra, por meio de detector EDS.



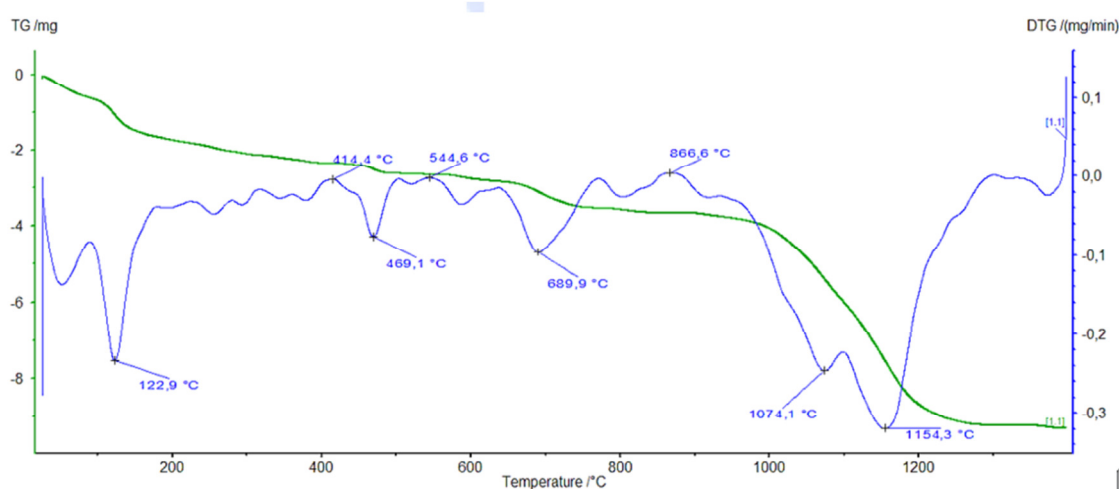
Fonte: A autora.

#### 4.1.6 Análises Térmicas (TG/DTG e DSC)

Somente o MNR foi submetido a análise térmica individualmente. O calcário e a argila foram analisados termicamente já na forma de farinha.

Para a caracterização do MNR, foram realizados ensaios de termogravimetria (TG/DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), os quais forneceram informações relativas à perda de massa e à variação do patamar energético do material quando submetido a uma variação de temperatura controlada. Devido à grande variedade de componentes presentes no MNR, verificaram-se, no ensaio de termogravimetria (TG/DTG, Figura 37), diversos picos de perdas de massa.

Figura 37 - Análise termogravimétrica do minério não reagido (MNR) utilizado.



Fonte: A autora.

A Tabela 13 resume os eventos térmicos, com os respectivos fenômenos, faixas de temperatura, temperatura de pico e perda de massa, observados para o MNR.

Como pode ser observado na Figura 37, o primeiro pico de perda de massa corresponde à perda de água adsorvida na amostra. O segundo pico relevante, identificado a 122,9°C está associado à desidratação do sulfato de cálcio di-hidratado (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O).

Ribeiro *et al.* (2015) observaram, ao realizar ensaio de termogravimetria com o minério não reagido, uma perda de massa contínua na faixa de 400 a

600°C, associada à decomposição térmica do hidróxido de cálcio [Ca(OH)<sub>2</sub>], o que é evidenciado Figura 37. Entre 600° e 800°C, a pequena quantidade de CaCO<sub>3</sub>, possivelmente formada pela interação do hidróxido de cálcio do MNR com o dióxido de carbono atmosférico, deve ter sofrido processo de descarbonatação, gerando a perda de massa observada nessa faixa de temperatura. Acima de 950°C observa-se uma perda de massa possivelmente associada à volatilização do dióxido e trióxido de enxofre, SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub> (CORTADA MUT *et al.*, 2014). Ao final do ensaio de termogravimetria, o MNR apresentou perda de massa residual de 82,72%.

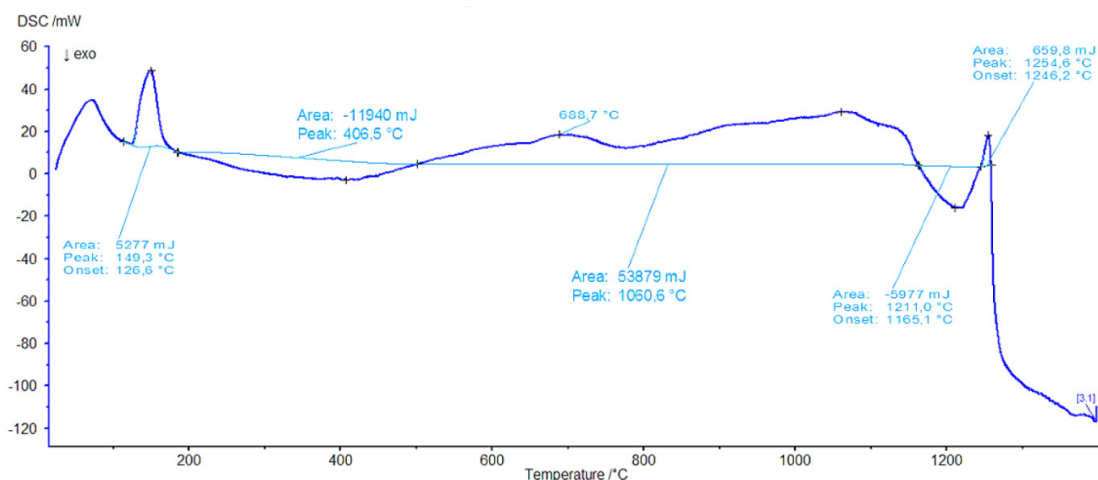
Tabela 13 - Eventos identificados no ensaio de termogravimetria do MNR.

<b>Evento</b>	<b>Fenômeno</b>	<b>Faixa de Temperatura (°C)</b>	<b>Temperatura de Pico na DTG (°C)</b>	<b>Perda de Massa (%)</b>
1	Perda de umidade	0 - 100	50	1,48
2	Desidratação - Sulfato de cálcio di-hidratado	100 - 180	123	2,16
3	Decomposição térmica do hidróxido de cálcio [Ca(OH) <sub>2</sub> ]	200 - 600	581	2,55
4	Descarbonatação do carbonato de cálcio (CaCO <sub>3</sub> )	600 - 870	700	1,78
5	Volatilização do SO <sub>2</sub> e SO <sub>3</sub>	950 - 1400	1130	9,31

Fonte: A autora.

O ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC, Figura 38) permitiu a análise dos eventos térmicos ocorridos no material, e seus picos endotérmicos e exotérmicos.

Figura 38 - Análise calorimétrica exploratória diferencial (DSC) do minério não reagido (MNR) utilizado.



Fonte: A autora.

Considerando a composição majoritária do dióxido de titânio no minério não reagido, é de se esperar que os picos associados a esse material prevaleçam em relação aos demais. Segundo MOTHÉ (2009) picos endotérmicos estão, geralmente, associados a reações de desidratação, transições de fase e decomposição de materiais.

O primeiro pico endotérmico, observado na faixa entre 130° e 150°C corresponde ao fenômeno de desidratação da amostra. Com relação ao segundo pico, Hanaor e Sorrell (2010) apontam que a transformação irreversível de anatásio para rutilo acontece a partir dos 600° C. Dessa forma, é de se esperar que o pico observado próximo à temperatura de 700° C seja correspondente a esse fenômeno. Sabe-se, ainda, que essa mudança de fase ocorre de modo contínuo até 1200°C, assim, os picos que se situam até esta temperatura devem estar associados à resquícios dessa mudança de fase.

Além da transição de fase do dióxido de titânio, pode-se perceber dois fenômenos exotérmicos, um entre 180° e 500° C e outro entre 1170° e 1240°C, possivelmente associados a fenômenos de cristalização da fração amorfa do material ou oxidação de alguns dos elementos constituintes do minério não reagido.

#### 4.1.7 Caracterização Ambiental

Para caracterizar o minério não reagido, foram analisados três lotes, de acordo com a NBR 10004:2004. Para tanto, foram realizados os procedimentos de lixiviação e solubilização, cujos resultados são apresentados nas Tabelas 14 e 15, respectivamente.

Todas as concentrações médias, dos três lotes, do extrato lixiviado, estão dentro dos limites estabelecidos na NBR 10004:2004, contudo, a concentração média de ferro do extrato solubilizado está acima do limite normativo, classificando, assim, o resíduo como “resíduo não-perigoso não inerte” (Classe II-A), mesma classificação encontrada por Ribeiro *et al.* (2015).

Os desvios relativos entre os três lotes, em geral, foram altos, indicando, assim, uma alta heterogeneidade do resíduo, do ponto de vista de periculosidade ambiental quanto a compostos lixiviados e solubilizados. Devido a esta heterogeneidade, os lotes 1 e 2 são classificados como “resíduo não-perigoso inerte” (Classe II-B), diferente da classificação encontrada para o lote 3 e para a média.

Tabela 14 - Concentrações observadas no extrato lixiviado dos três lotes de MNR, obtidas de acordo com a NBR 10005:2004.

Lixiviado							
Parâmetros	Resultados						VMP*
	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Média	Desvio	Desvio	
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	%	mg/L
Arsênio	0,019	0,009	0,01	0,013	0,006	43,48	1
Bário	0,131	0,089	0,141	0,120	0,028	22,93	70
Chumbo	0,048	0,051	0,016	0,038	0,019	50,61	1
Cromo	0,318	0,182	0,243	0,248	0,068	27,50	5

\*VMP – Valor Máximo Permitido segundo a NBR 10004:2004

Fonte: A autora.

Tabela 15 - Concentrações observadas no extrato solubilizado dos três lotes do MNR, obtidas de acordo com a NBR 10006:2004.

Solubilizado							
Parâmetros	Resultados						VMP**
	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Média	Desvio	Desvio	
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	%	mg/L
Alumínio	0,15	0,06	0,234	0,148	0,087	58,80	0,2
Bário	0,103	0,048	0,052	0,068	0,031	45,32	0,7
Chumbo	0,001	0,006	0,007	0,005	0,003	68,88	0,01
Cianeto	0,002	0,008	<0,001	0,005	0,004	84,85	0,07
Cloreto	1,625	9,1	5,339	5,355	3,738	69,80	250
Cobre	0,009	0,03	0,024	0,021	0,011	51,51	2
Cromo	0,008	0,003	0,004	0,005	0,003	52,92	0,05
Fenóis totais	<0,005	<0,005	0,01	<0,005	-	-	0,01
Ferro	0,101	0,226	0,674	0,334	0,301	90,30	0,3
Surfactantes (como LAS)	<0,1	0,13	0,233	<0,115	0,073	0,63	0,5
Manganês	0,003	0,02	0,019	0,014	0,010	68,14	0,1
Nitrato (como N)	<0,113	0,48	<0,113	<0,2925	-	-	10
Sódio	3,152	5,558	4,887	4,532	1,242	27,39	200
Sulfato	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	-	-	250
Zinco	0,013	0,018	0,021	0,017	0,004	23,32	5

\* VMP – Valor Máximo Permitido segundo a NBR 10004:2004

\*\* São destacados em pretos os valores acima do VMP

Fonte: A autora.

## 4.2 Produção e Caracterização dos Clínqueres

### 4.2.1 Dosagem das Farinhas

A dosagem das matérias primas foi definida de acordo com sua composição química obtida por FRX, e através dos módulos químicos que relacionam os óxidos principais do clínquer. Sabendo-se que, com o incremento do FSC, haverá um aumento do conteúdo de alita e uma redução do conteúdo de belita, e que este fator é normalmente fixado de 92 a 99%,

foram dosadas e produzidas farinhas com FSC fixado em dois valores: 98%, visando o aumento do teor de alita, visto que este valor foi utilizado por diversos pesquisadores (RODRIGUÉZ *et al.* 2013; SCHOON *et al.*, 2012; VILAPLANA *et al.*, 2015; BURUBERRI, SEABRA, LABRINCHA, 2015) para a produção de clínquer Portland, e 92%, para comparação e verificação das fases formadas nos clínqueres. Contudo, o objetivo deste trabalho é produzir clínquer Portland, ou seja, clínquer com alto teor de alita. Com a composição química das matérias primas e com o FSC fixado, foi possível obter a dosagem de cada matéria prima e os valores de MS e MA.

As proporções das matérias-primas e os valores dos diferentes parâmetros químicos (FSC, MS e MA), utilizados para a dosagem das farinhas dos clínqueres produzidos, são apresentados para FSC 98 e FSC 92, nas Tabelas 16 e 17, respectivamente.

Tabela 16 - Dosagem das matérias-primas e parâmetros químicos para FSC 98.

<b>Componentes / Parâmetros</b>	<b>Referência (0% MNR)</b>	<b>0,5% TiO<sub>2</sub> (1,29% MNR)</b>	<b>1% TiO<sub>2</sub> (2,58% MNR)</b>	<b>2% TiO<sub>2</sub> (5,16% MNR)</b>
% Calcário	90,08	89,10	88,13	86,18
% Argila	9,92	9,61	9,29	8,66
% MNR	0,00	1,29	2,58	5,16
FSC	98	98	98	98
MS	2,41	2,39	2,37	2,33
MA	2,56	2,43	2,30	2,08

Fonte: A autora.

Tabela 17 - Dosagem das matérias-primas e parâmetros químicos para FSC 92.

<b>Componentes / Parâmetros</b>	<b>Referência (0% MNR)</b>	<b>0,5% TiO<sub>2</sub> (1,29% MNR)</b>	<b>1% TiO<sub>2</sub> (2,58% MNR)</b>	<b>2% TiO<sub>2</sub> (5,16% MNR)</b>
% Calcário	88,81	87,85	86,88	84,95
% Argila	11,19	10,87	10,54	9,89
% MNR	0,00	1,29	2,58	5,16
FSC	92	92	92	92
MS	2,40	2,38	2,37	2,33
MA	2,64	2,51	2,38	2,16

Fonte: A autora.



Observa-se que, com o aumento do teor de dióxido de titânio adicionado e, conseqüente, aumento no teor de MNR utilizado, há uma redução no módulo de alumina (MA). Isto acontece, pois, o MNR, em sua composição química, possui uma relação entre os teores de  $Al_2O_3$  e  $Fe_2O_3$  menor do que o calcário e a argila. Observa-se, também, uma pequena redução no módulo de sílica (MS) com o aumento do teor de MNR utilizado, já que o resíduo apresenta uma relação entre o teor de  $SiO_2$  e a soma de  $Al_2O_3$  e  $Fe_2O_3$  menor do que o calcário e a argila.

As Tabelas 18 e 19 apresentam as proporções entre as fases dos clínqueres com FSC 98 e 92, respectivamente, estimadas estequiometricamente a partir de análises químicas, em óxidos, e por meio do cálculo potencial de Bogue.

Com o aumento do teor de dióxido de titânio adicionado, observa-se uma pequena redução nos teores estimados de alita, belita e  $C_3A$ , devido ao aumento do teor de impurezas com a utilização do MNR. Porém, observa-se um aumento na concentração estimada de  $C_4AF$ , devido a uma redução no módulo de alumina ao introduzir o resíduo na matéria-prima. Isto acontece pelo fato de o MNR possuir uma relação entre  $Al_2O_3$  e  $Fe_2O_3$  menor do que o calcário e a argila. Contudo, na prática, devido ao efeito mineralizante do dióxido de titânio, espera-se um aumento na concentração de  $C_3S$ , com uma conseqüente redução na concentração de  $C_2S$ .

Tabela 18 - Teores estimados de fases dos clínqueres com FSC fixado em 98, obtidos por meio do cálculo potencial de Bogue.

<b>Fase Estimada</b>	<b>Referência (0% MNR)</b>	<b>0,5% <math>TiO_2</math> (1,29% MNR)</b>	<b>1% <math>TiO_2</math> (2,58% MNR)</b>	<b>2% <math>TiO_2</math> (5,16% MNR)</b>
$C_3S$	64,44	63,91	63,39	62,35
$C_2S$	10,51	10,23	9,96	9,41
$C_3A$	12,23	11,78	11,34	10,47
$C_4AF$	7,31	7,56	7,81	8,31
MgO	3,04	3,02	3,00	2,96
Impurezas	2,47	3,49	4,50	6,51

Fonte: A autora.

Tabela 19 - Teores estimados de fases dos clínques com FSC fixado em 92, obtidos por meio do cálculo potencial de Bogue.

Fase Estimada	Referência (0% MNR)	0,5% TiO <sub>2</sub> (1,29% MNR)	1% TiO <sub>2</sub> (2,58% MNR)	2% TiO <sub>2</sub> (5,16% MNR)
C <sub>3</sub> S	49,96	49,72	49,48	49,01
C <sub>2</sub> S	23,90	23,62	23,34	22,78
C <sub>3</sub> A	13,01	12,72	12,42	11,83
C <sub>4</sub> AF	7,47	7,64	7,80	8,13
MgO	3,01	2,99	2,98	2,95
Impurezas	2,48	3,14	3,80	5,13

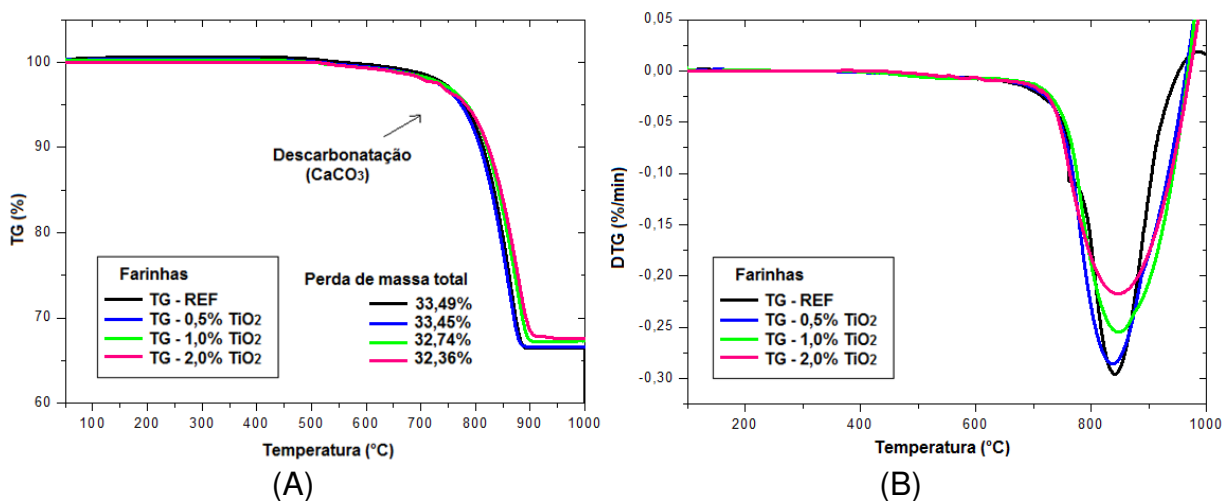
Fonte: A autora.

#### 4.2.2 Análise Térmica das Farinhas (TG/DTG)

Foram realizadas análises termogravimétricas somente das farinhas dos clínques com FSC fixado em 98, para que fosse possível determinar a quantidade de CO<sub>2</sub> liberada durante o processo de calcinação, até os 1000°C.

Foi realizada a comparação das perdas de massa ao longo da evolução da temperatura (TG/DTG) de quatro farinhas produzidas com FSC fixado em 98, contendo, respectivamente, 0%, 0,5%, 1% e 2% de TiO<sub>2</sub>. A Figura 39 apresenta as curvas TG e DTG das farinhas com FSC fixado em 98.

Figura 39 - Curvas termogravimétricas (TG/DTG) das farinhas com FSC fixado em 98.



Fonte: A autora.

Entre as temperaturas de 700 a 900°C as perdas de massa foram verificadas. Nessa faixa de temperatura corre a descarbonatação do calcário, com liberação de CO<sub>2</sub> ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ) (CENTURIONE, 1993). Observa-se nas curvas de TG e DTG (Figura 39), que as farinhas contendo MNR apresentam menor perda de massa. Isto ocorre devido a substituição parcial do calcário pelo MNR, que apresenta menor perda ao fogo, porém, essa variação é relativamente pequena.

Como verificado por meio da análise das perdas de massa totais apresentadas na TG, à medida que se aumentou a incorporação do MNR à farinha, houve uma redução na emissão de CO<sub>2</sub> resultante da descarbonatação. A redução máxima na emissão foi de 1,13%, em relação ao clínquer referência.

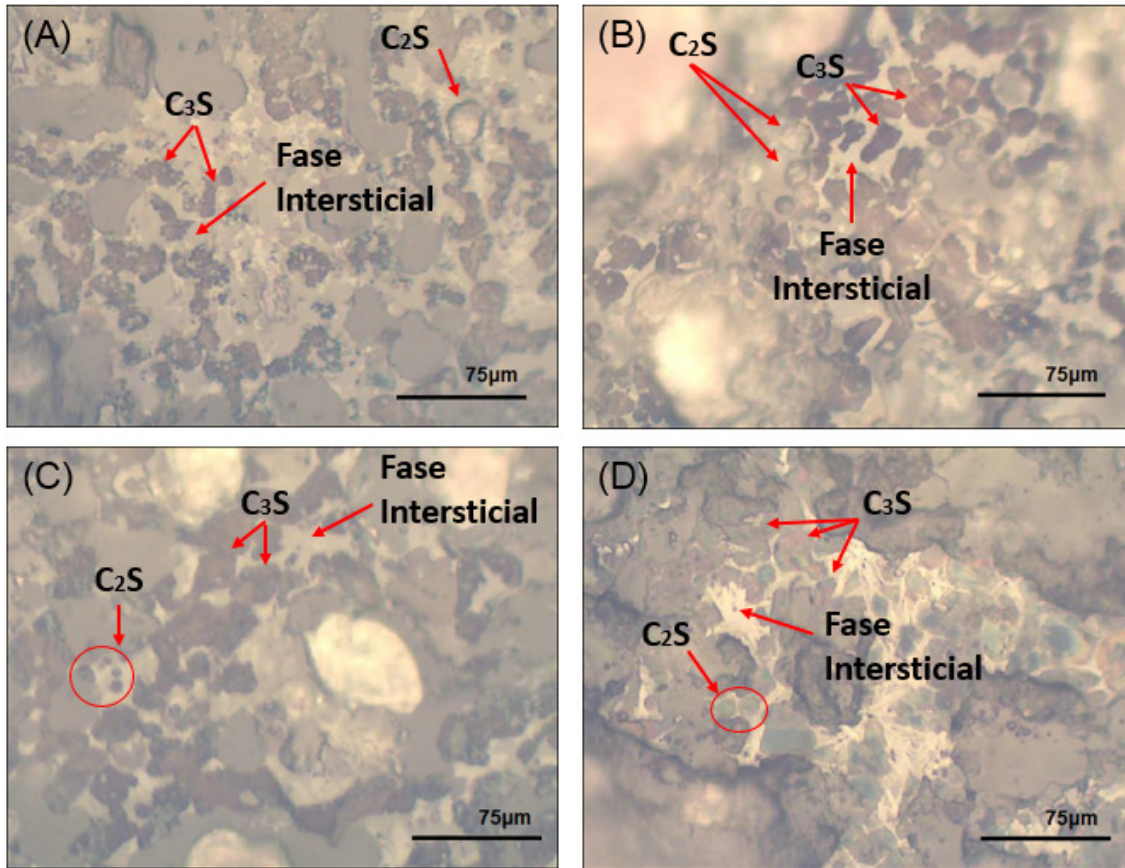
Conforme apresentado por Hasanbeigi, Prive e Lin (2012), a emissão de CO<sub>2</sub> gerada somente pela calcinação da matéria-prima é bastante alta, aproximadamente 540 kg de CO<sub>2</sub> por tonelada de cimento Portland produzido. A análise termogravimétrica apresentada indica que, com a utilização do clínquer contendo titânio em sua composição, haverá uma redução desta emissão. A análise que verifica esta hipótese será apresentada no item 4.5 deste trabalho.

#### *4.2.3 Análise Microestrutural dos Clínqueres*

A Figura 40 apresenta as microestruturas dos diferentes clínqueres sinterizados a 1340°C, obtidas por microscopia óptica, em relatório técnico fornecido pela Mizu Cimentos Especiais. Optou-se em realizar análises de microestrutura (microscopia óptica e MEV) somente em clínqueres produzidos com FSC fixado em 98 e na temperatura de 1340°C, por ser a temperatura e FSC que mais se aproximam ao cimento Portland produzido industrialmente.

A Tabela 20 apresenta resumidamente a avaliação dos clínqueres submetidos à microscopia por luz refletida, com informações sobre forma e distribuição das fases identificadas. Além disso, a avaliação fornece as dimensões dos cristais de alita para cada clínquer analisado.

Figura 40 - Micrografias dos clínqueres sinterizados a 1340°C, obtidas por microscopia óptica. (A) Referência, (B) 0,5% de TiO<sub>2</sub>, (C) 1,0% de TiO<sub>2</sub> e (D) 2,0% de TiO<sub>2</sub>.



Fonte: A autora.

Tabela 20 - Avaliação de fases identificadas por microscopia óptica.

Clínquer	Fase	Forma e distribuição
Referência (0% MNR)	<b>Alita (C<sub>3</sub>S)</b>	Cristais hexagonais, subdiomórficos a xenomórficos; Ocorrem em zonas regulares; Constituído por belita e secundariamente por fase intersticial.; <b>Dimensão Média: 30µm</b>
	<b>Belita (C<sub>2</sub>S)</b>	Cristais arredondados; Ocorrem agrupas em zonas regulares.
	<b>Fase intersticial</b>	Cristalizada
	<b>Periclásio</b>	Não observado
	<b>Cal livre</b>	Pequenas zonas regulares e raros cristais dispersos.

Tabela 20 (continuação) - Avaliação de fases identificadas por microscopia óptica.

<b>0,5% TiO<sub>2</sub></b> <b>(1,29% MNR)</b>	<b>Alita</b> <b>(C<sub>3</sub>S)</b>	Cristais hexagonais, subdiomórficos a xenomórficos; Ocorrem em zonas regulares; Constituído por belita e secundariamente por fase intersticial.; <b>Dimensão Média: 35µm</b>
	<b>Belita</b> <b>(C<sub>2</sub>S)</b>	Cristais arredondados; Ocorrem agrupas em zonas regulares.
	<b>Fase intersticial</b>	Cristalizada
	<b>Periclásio</b>	Cristais dispersos
	<b>Cal livre</b>	Zonas regulares e cristais dispersos.
<b>1,0% TiO<sub>2</sub></b> <b>(2,58% MNR)</b>	<b>Alita</b> <b>(C<sub>3</sub>S)</b>	Cristais xenomórficos; Ocorrem em zonas regulares; Constituído por belita e secundariamente por fase intersticial.; <b>Dimensão Média: 40µm</b>
	<b>Belita</b> <b>(C<sub>2</sub>S)</b>	Cristais arredondados; Ocorrem agrupas em zonas regulares.
	<b>Fase intersticial</b>	Cristalizada
	<b>Periclásio</b>	Não observado
	<b>Cal livre</b>	Zonas regulares e raros cristais dispersos
<b>2,0% TiO<sub>2</sub></b> <b>(5,16% MNR)</b>	<b>Alita</b> <b>(C<sub>3</sub>S)</b>	Cristais xenomórficos; Ocorrem em zonas regulares; Constituído por belita e secundariamente por fase intersticial.; <b>Dimensão Média: 40µm</b>
	<b>Belita</b> <b>(C<sub>2</sub>S)</b>	Cristais arredondados em início de decomposição Ocorrem agrupados em zonas regulares.
	<b>Fase intersticial</b>	Cristalizada
	<b>Periclásio</b>	Não observado
	<b>Cal livre</b>	Zonas regulares e cristais dispersos

Fonte: A autora.

Os clínqueres apresentaram cristais de alita bem formados, equidimensionais, com bordas sub-retilíneas, com sinal de corrosão, evidenciando, assim, o resfriamento brusco (PECCHIO, 2013). Além disso, foi verificado que os cristais de alita observados possuem formas e dimensões consideradas normais, variando de hexagonais a xenomórficos, com 30 a 40µm, apresentando inclusão normal, constituída de belita e fase intersticial.

Os cristais de alita normalmente possuem bordas sub-retilíneas com bordas corroídas e sua dimensão varia de 30 a 40  $\mu\text{m}$ , quando as condições de queima são normais. É possível observar ainda, na Figura 40, o desenvolvimento dos cristais de alita com a incorporação do  $\text{TiO}_2$ , indicando, assim, que o MNR está atuando como mineralizante, acelerando as reações no processo de clínquerização. No clínquer REF foram observados cristais de  $\text{C}_3\text{S}$  com dimensões médias de 30 $\mu\text{m}$ , já nos clínqueres com 0,5% de  $\text{TiO}_2$ , os cristais apresentaram 35  $\mu\text{m}$ , e com 1,0 e 2,0%, os cristais se desenvolveram até 40 $\mu\text{m}$ .

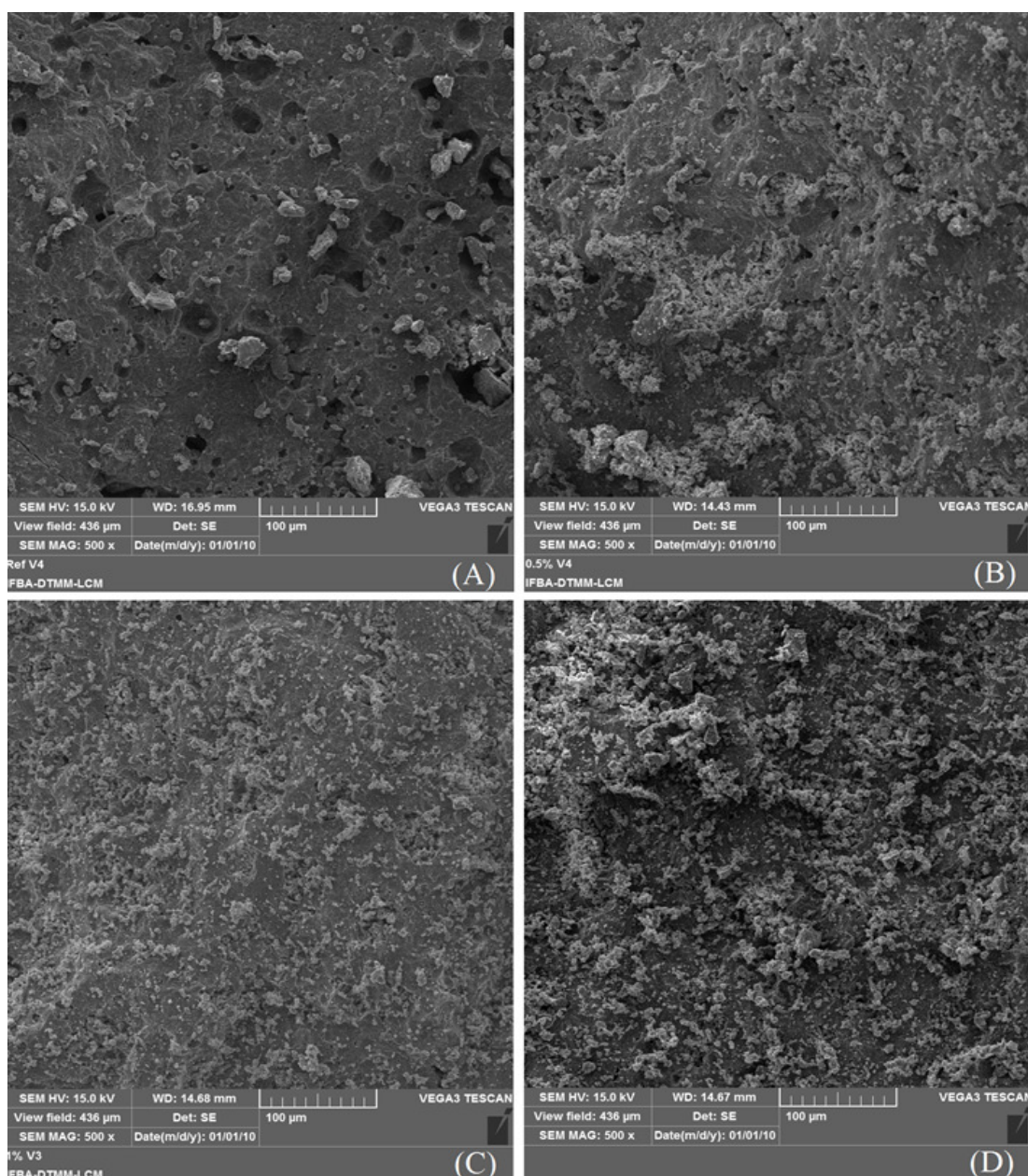
Os cristais de belita estão presentes nos clínqueres em formas arredondadas, em zonas regulares. Já a fase intersticial, que preenche os vazios entre os silicatos quando se cristaliza, se apresenta na forma de microcristais de alita envoltos por uma matriz de  $\text{C}_4\text{AF}$ , onde é possível observar os cristais de alita escuros e o  $\text{C}_4\text{AF}$  claro e predominante. Esta fase é observada na forma cristalizada, indicando seu resfriamento brusco ou normal. A sua forma semicristalina indicaria resfriamento normal a lento (COSTA *et al.*, 2013). Quanto à cal livre, foram verificados cristais arredondados em zonas regulares e dispersos entre os demais cristais.

Ressalta-se que as análises de microscopia óptica foram dificultadas pelo tamanho do clínquer, de aproximadamente 9 mm, o que dificultou a preparação das amostras para análise. Além disso, os clínqueres foram analisados já em estado de decomposição, provavelmente por má conservação até a realização das análises, o que dificultou a interpretação das imagens.

A Figura 41 apresenta as micrografias dos clínqueres Portland produzidos, obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Analisando as micrografias dos diferentes clínqueres, percebe-se que a quantidade e o volume dos poros diminuem com o aumento do teor de MNR utilizado. Isso ocorre devido ao efeito mineralizante do dióxido de titânio presente no MNR, que aumenta a quantidade de fase líquida durante a clínquerização e diminui sua viscosidade. Com o aumento do material fundido e a redução na viscosidade, os espaços vazios são preenchidos por essa fase, que no resfriamento, se cristaliza, tornando-se  $\text{C}_3\text{A}$  e  $\text{C}_4\text{AF}$ .

Figura 41 - Micrografias dos clínqueres Portland produzidos, obtidas por MEV. (A) Referência, (B) 0,5% de  $\text{TiO}_2$ , (C) 1,0% de  $\text{TiO}_2$  e (D) 2,0% de  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: A autora.

#### 4.2.4 Análises Mineralógicas (DRX)

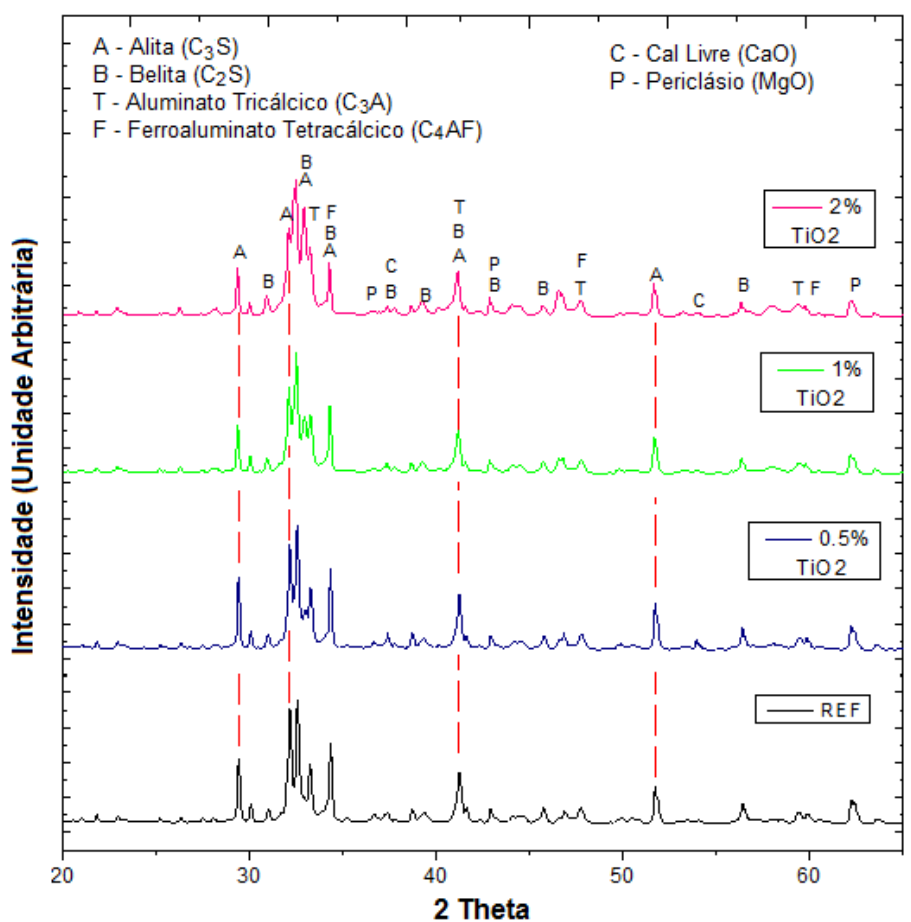
Os clínqueres experimentais com FSC fixados em 98 e 92 foram submetidos a análise por difração de raios X, em todas as suas temperaturas de sinterização e todos os teores de  $\text{TiO}_2$  incorporados (totalizando 40 clínqueres experimentais). Além disso, um clínquer industrial, fornecido pela

Mizu Cimentos Especiais, foi analisado e comparado ao clínquer experimental que obteve melhor desempenho.

#### 4.2.4.1 Clínqueres com FSC fixado em 98

As Figuras 42 a 45 apresentam os difratogramas obtidos para clínqueres calcinados a 1340, 1300, 1250 e 1200°C, respectivamente. Observam-se picos das principais fases cristalinas esperadas para o clínquer (alita, belita, aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico) em todos os difratogramas.

Figura 42 - Difratogramas de raios X obtidos para clínqueres calcinados a 1340°C.



Fonte: A autora.

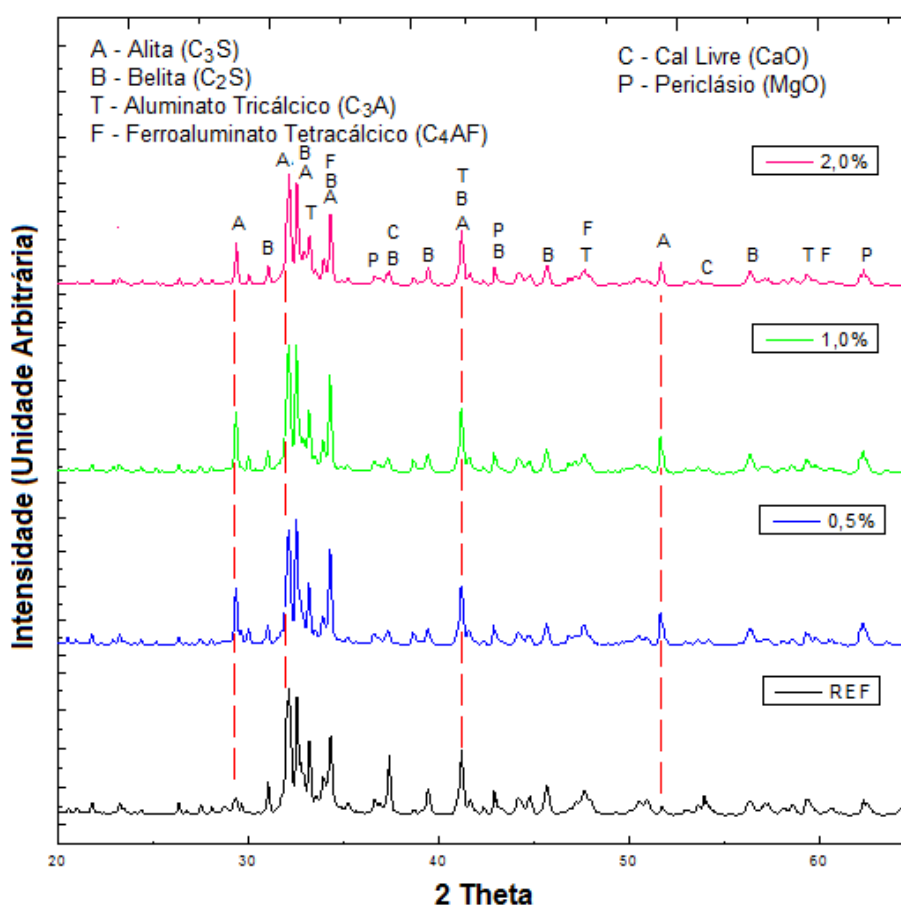
Nota-se, também, picos das fases cal livre e periclásio. A cal livre, provavelmente, permaneceu no clínquer devido a condições insuficientes de queima (tempo e/ou temperatura). Essa fase é indesejável no clínquer, já que a



sua hidratação é expansiva, podendo, portanto, gerar fissuras e danos a matriz cimentícia endurecida. O periclásio, proveniente do óxido de magnésio presente no calcário, também é indesejável no clínquer já que apresenta baixa atividade hidráulica e, em excesso, também pode resultar em reações expansivas.

Observa-se na Figura 42, um aumento na intensidade dos picos de alita, nos clínqueres referência, 0,5% e 1%. Porém, o clínquer contendo 2% de  $TiO_2$  apresenta pico de alita com intensidade inferior ao clínquer de referência. Isto ocorre porque clínqueres contendo quantidades superiores a 1% de  $TiO_2$  apresentam deficiência na formação da fase líquida, afetando, conseqüentemente, a formação dos minerais do clínquer (MA; CHEN; WANG, 2009).

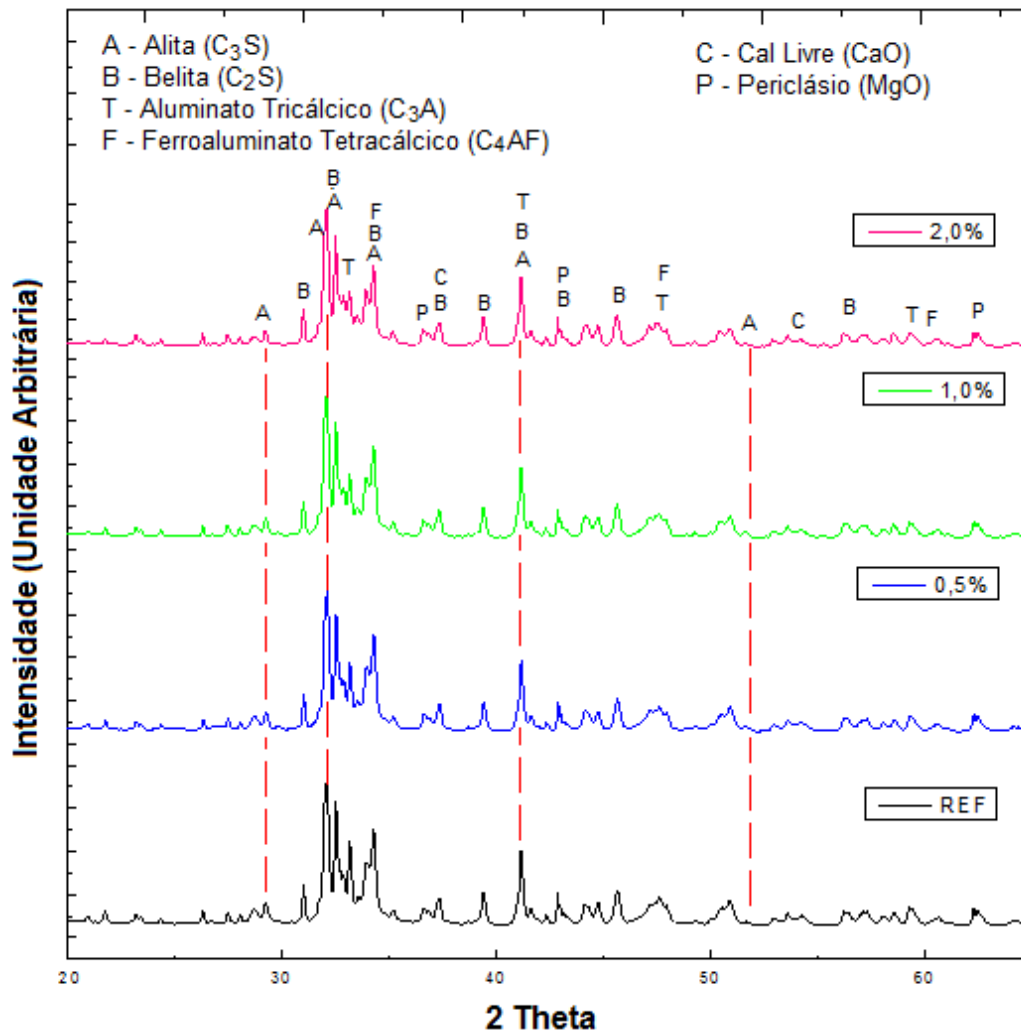
Figura 43 - Difratomogramas de raios X obtidos para clínqueres calcinados a 1300°C.



Fonte: A autora.

Na Figura 43, o mesmo aumento gradativo na intensidade dos picos de alita, nos clínqueres referência, 0,5% e 1%, é observado, com sua redução nos clínqueres contendo 2% de  $\text{TiO}_2$ . Além disso, observa-se uma redução na intensidade dos picos de alita nos clínqueres de referência.

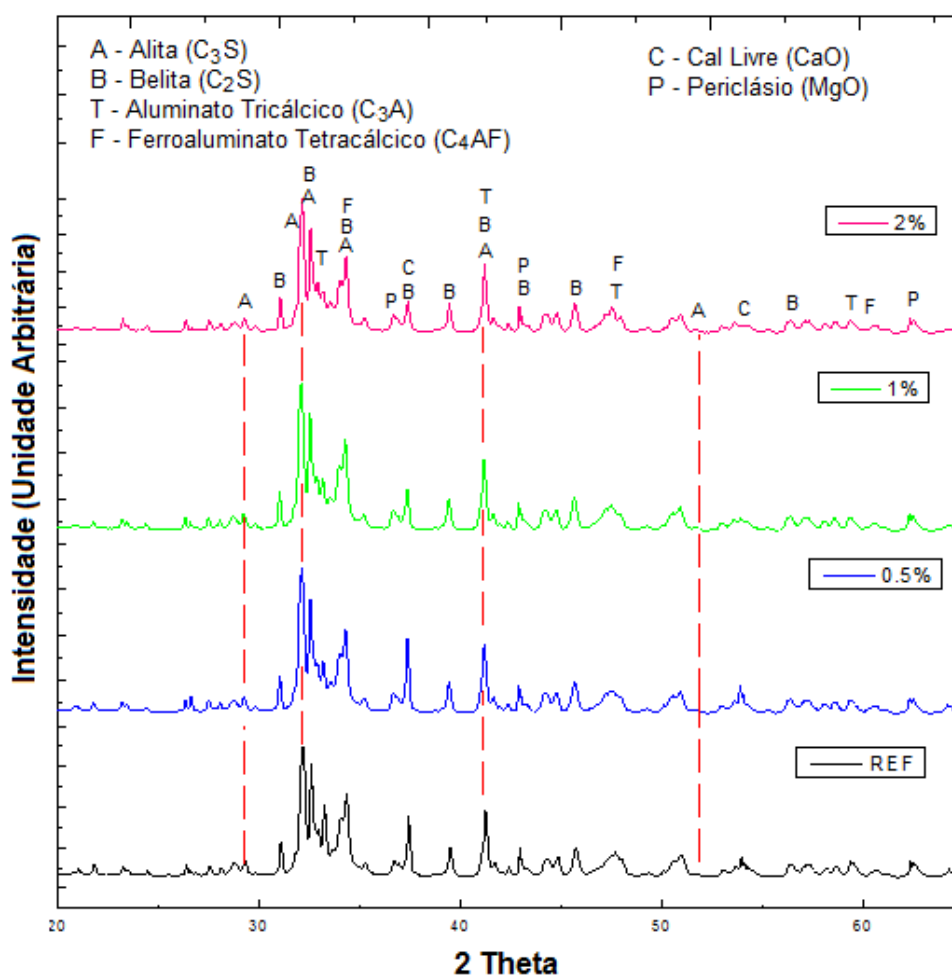
Figura 44 - Difratomogramas de raios X obtidos para clínqueres calcinados a  $1250^\circ\text{C}$ .



Fonte: A autora.

Nas Figuras 44 e 45, observam-se picos das principais fases cristalinas esperadas para o clínquer, apresentando picos desenvolvidos de belita e baixos picos de cal livre e periclásio. Contudo, a intensidade dos principais picos de alita é relativamente pequena, evidenciando a ineficácia nas temperaturas de sinterização.

Figura 45 - Difratomogramas de raios X obtidos para clínqueres calcinados a 1200°C.

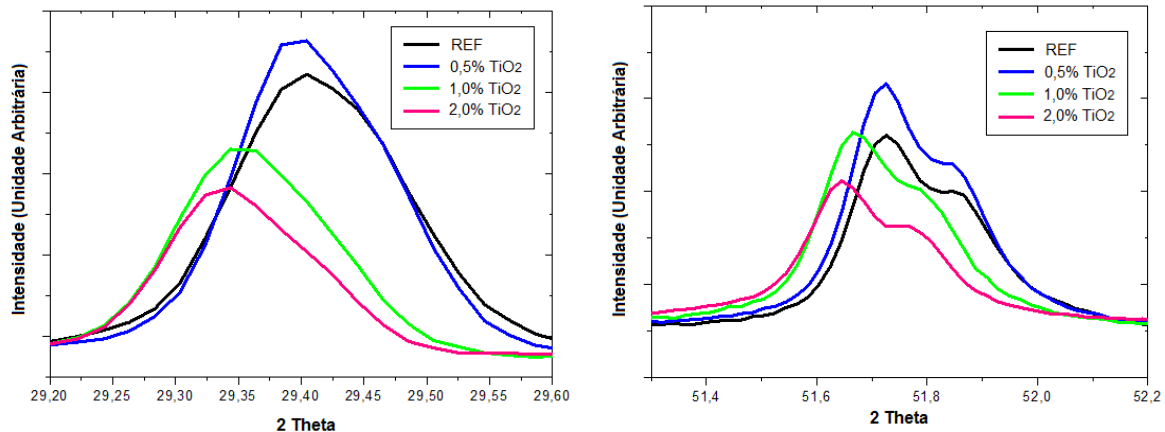


Fonte: A autora.

Por análise visual dos difratogramas, é possível observar a temperatura de clínquerização que mais favoreceu a intensidade dos picos de alita. Além da temperatura, para facilitar a visualização do clínquer que apresenta maior intensidade nos picos de alita, são apresentados na Figura 46, os principais picos da alita, isoladamente. A Figura 46 apresenta a intensidade dos picos de alita entre 29,30° e 29,5° (2 Theta) e 51,6° e 52° (2 Theta), para os clínqueres sinterizados a 1340° C.

Através da análise dos picos característicos da alita, observa-se que o clínquer contendo 2% de  $TiO_2$  teve menor intensidade, e o clínquer contendo 0,5% de  $TiO_2$  se destacou, apresentando maior intensidade nos dois picos. Contudo, para confirmação da análise visual dos difratogramas, foi necessário realizar análise quantitativa das fases identificadas nos clínqueres.

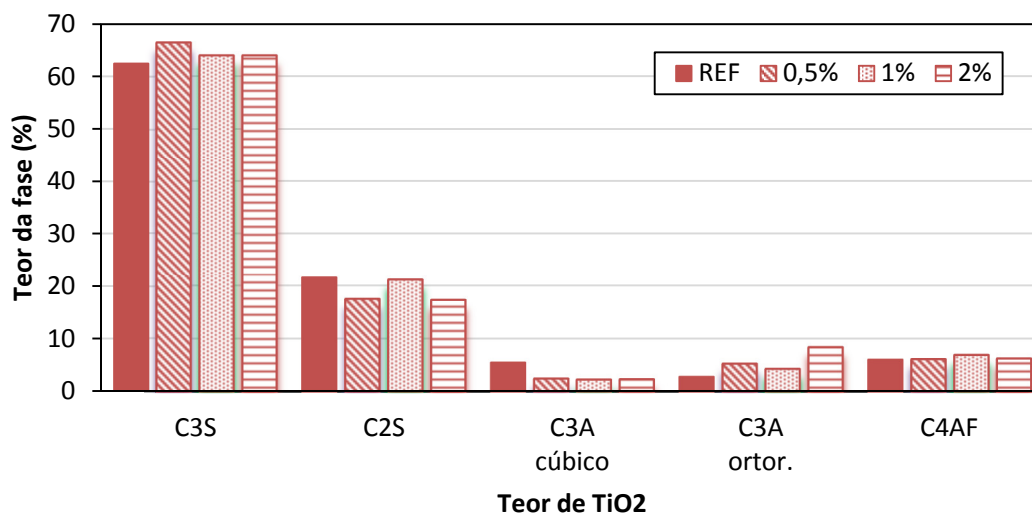
Figura 46 - Picos isolados alita.



Fonte: A autora.

Na Tabela 21 são apresentadas as concentrações das fases dos clínqueres sinterizados em todas as temperaturas, refinados através do método de Rietveld, proposto por Gobbo (2003), na qual constam os teores de cristalinidade obtidos para cada amostra. Os teores de alita, belita, C<sub>3</sub>A cúbico, C<sub>3</sub>A ortorrômbico e C<sub>4</sub>AF, na temperatura de 1340°C são apresentados na Figura 47. Onde é possível observar, que todos os clínqueres apresentaram teores semelhantes de alita, na temperatura de 1340°C. Contudo, a quantificação vai ao encontro da análise qualitativa, apresentando o clínquer de 0,5% com maior teor de alita.

Figura 47 - Teores das principais fases do clínquer produzido a 1340°C.



Fonte: A autora.

Nota-se também, redução nos teores de belita com incremento de  $\text{TiO}_2$  na composição dos clínqueres, a transformação de  $\text{C}_3\text{A}$  cúbico em  $\text{C}_3\text{A}$  ortorrômbico com o aumento da incorporação do MNR na farinha do clínquer, e baixo teor de  $\text{C}_4\text{AF}$ , com um pequeno aumento com o incremento do resíduo. Posteriormente, estas fases são apresentadas e discutidas separadamente.

Tabela 21 - Concentração (%) de compostos do clínquer obtida através do método Rietveld, proveniente da análise do software TOPAS.

Clínquer		$\text{C}_3\text{S}$	$\text{C}_2\text{S}$	$\text{C}_3\text{A}$ cúbico	$\text{C}_3\text{A}$ ortor.	$\text{C}_4\text{AF}$	CaO	MgO	Rwp
1340°C	REF	62,46	21,52	5,50	2,80	6,01	0,16	1,55	8,98
	0,5% $\text{TiO}_2$	66,45	17,48	2,46	5,28	6,16	0,88	1,29	9,27
	1% $\text{TiO}_2$	64,02	21,20	2,28	4,29	6,95	0,14	1,12	9,97
	2% $\text{TiO}_2$	63,96	17,33	2,34	8,38	6,26	0,25	1,48	11,26
1300°C	REF	60,55	23,26	3,01	9,65	1,17	1,09	1,26	10,98
	0,5% $\text{TiO}_2$	61,56	24,31	5,71	1,93	4,87	0,00	1,61	10,70
	1% $\text{TiO}_2$	56,32	27,58	6,79	1,66	5,85	0,12	1,68	8,00
	2% $\text{TiO}_2$	45,39	35,41	6,25	4,60	6,60	0,00	1,74	9,63
1250°C	REF	47,94	36,19	4,64	5,06	4,73	0,05	1,36	11,23
	0,5% $\text{TiO}_2$	55,14	24,27	4,10	8,15	6,79	0,12	1,42	12,65
	1% $\text{TiO}_2$	54,71	25,23	4,71	5,72	7,45	0,27	1,91	11,95
	2% $\text{TiO}_2$	40,54	33,57	4,20	6,34	12,14	1,53	1,67	10,56
1200°C	REF	10,51	47,42	6,49	25,58	6,19	1,69	2,11	12,36
	0,5% $\text{TiO}_2$	11,55	48,37	3,73	23,50	8,22	2,61	2,03	12,95
	1% $\text{TiO}_2$	11,15	47,40	5,81	19,09	11,75	2,49	2,32	11,36
	2% $\text{TiO}_2$	8,13	50,72	7,73	12,77	17,25	1,07	2,30	11,40

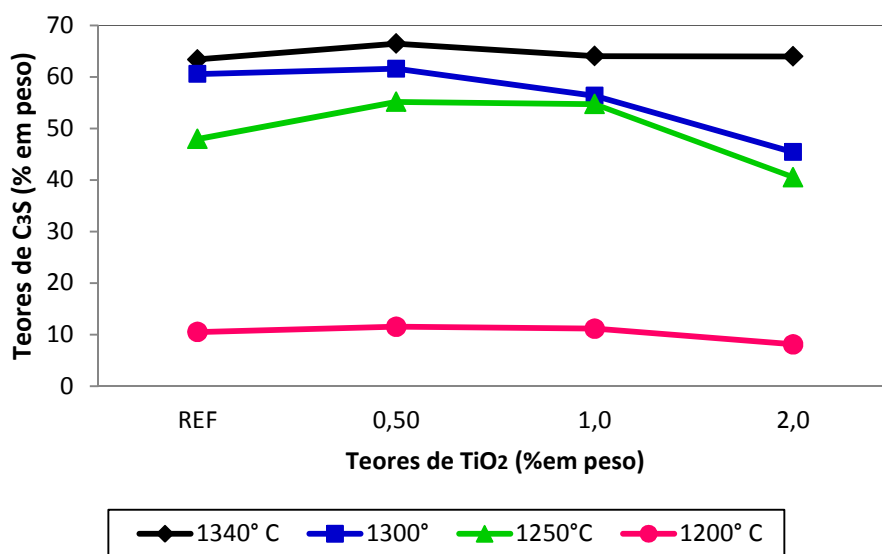
#### a) Alita ( $\text{C}_3\text{S}$ )

O  $\text{C}_3\text{S}$  é o constituinte principal do clínquer Portland, estando presente nos picos de difração de maior intensidade entre 29 e 30° (2 theta).

Nos difratogramas e na quantificação apresentada na Tabela 19 foram observados distintos comportamentos. Conforme é apresentado na Figura 48, os clínqueres sinterizados em todas as temperaturas de clinquerização

apresentaram redução nos teores de alita quando se adicionou 2% de  $\text{TiO}_2$ . E, além do desenvolvimento nos picos de alita na temperatura de  $1340^\circ\text{C}$ , verificou-se que os clínqueres contendo até 0,5% de  $\text{TiO}_2$  apresentaram aumento nos teores de alita, para todas as temperaturas de sinterização. Indicando o efeito mineralizante do  $\text{TiO}_2$  neste teor.

Figura 48 - Teores de  $\text{C}_3\text{S}$  (% em peso) formados em clínqueres contendo diferentes teores de  $\text{TiO}_2$  e sinterizados em temperaturas diferentes.



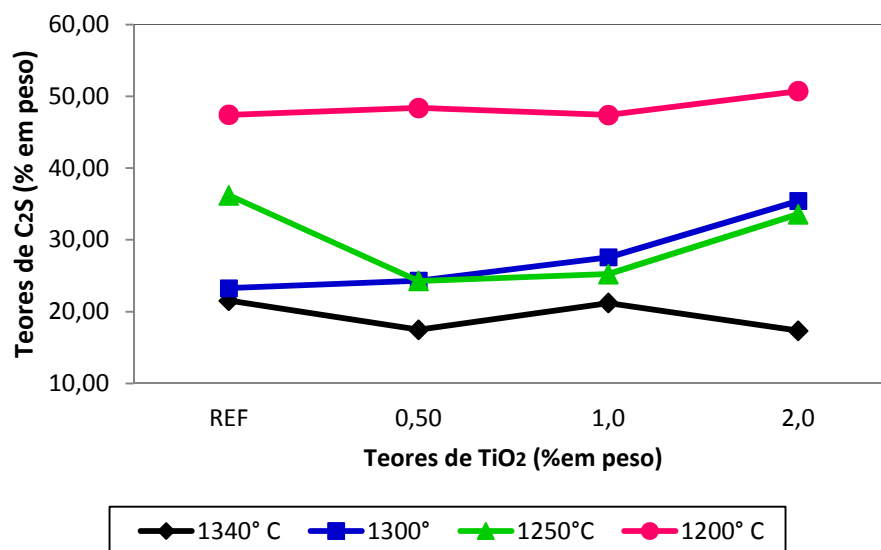
Fonte: A autora.

#### b) Belita ( $\text{C}_2\text{S}$ )

O  $\text{C}_2\text{S}$  é o constituinte secundário do clínquer, tendo sua presença identificada nos picos entre  $30,5$  e  $31,7^\circ$  ( $2\theta$ ). Verifica-se na Figura 49, que os clínqueres obtidos nas temperaturas de  $1340^\circ\text{C}$  apresentaram um decréscimo nos teores de belita quando se adicionou  $\text{TiO}_2$ , o que ocorre, possivelmente, devido à cristalização das primeiras alitas, a partir de cristais pré-existentes de belita e cal livre (CENTURIONE, 1993). O mesmo aconteceu na temperatura de  $1250^\circ\text{C}$ .

Não houve alteração para clínqueres obtidos a  $1200^\circ\text{C}$ , no entanto, verificou-se um aumento do teor de  $\text{C}_2\text{S}$  para clínqueres obtidos a  $1300^\circ\text{C}$ .

Figura 49 - Teores de  $C_2S$  (% em peso) obtidos para cada teor de  $TiO_2$  em diferentes temperaturas de sinterização.



Fonte: A autora.

### c) Aluminato Tricálcico ( $C_3A$ )

Em todas as amostras de clínquer, foram identificadas fases cristalinas de  $C_3A$  ortorrômbico (Figura 50a) e cúbico (Figura 50b).

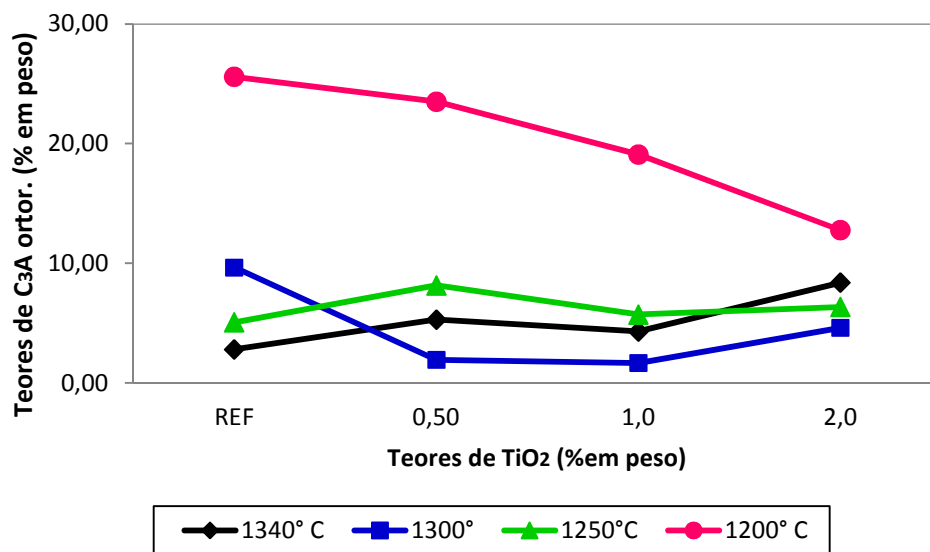
O  $C_3A$  é formado a partir da cristalização do material fundente durante o processo de clínquerização e possui, normalmente, formas de aluminato cúbico ou ortorrômbico. O  $C_3A$  no clínquer é normalmente cúbico, contudo, pequenas quantidades do polimorfo ortorrômbico também podem estar presentes, favorecidas pelo aumento do teor álcalis nas matérias-primas e/ou pelo resfriamento rápido do clínquer (ALONSO; PUERTAS, 2015).

A forma ortorrômbica é prismática e se apresenta como um material escuro, já a forma cúbica se constitui de cristais uniformes retangulares (GOBBO, 2003). O íon  $Na^+$  pode ser incorporado pela estrutura cristalina do  $C_3A$  em substituição ao  $Ca^{2+}$ , modificando sua estrutura cristalina. Assim, a forma ortorrômbica do  $C_3A$ , está associada a sua forma cúbica.

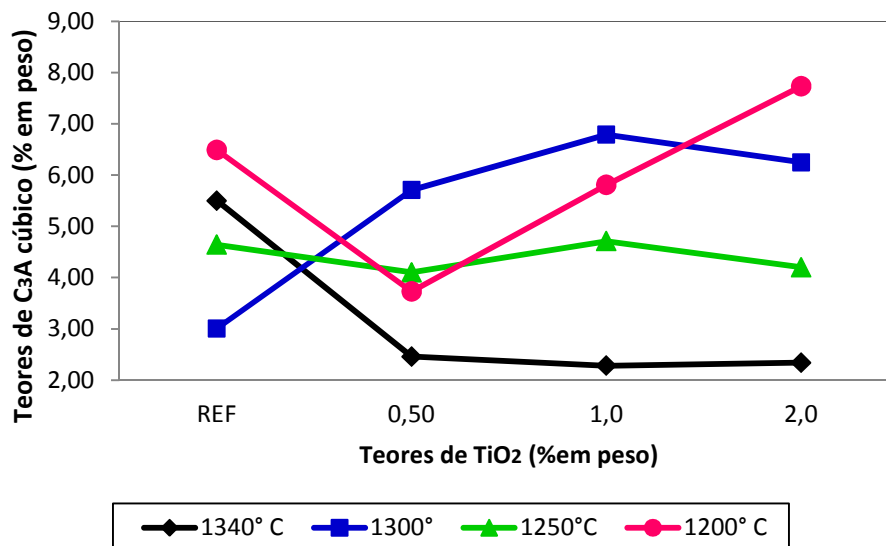
Na temperatura de 1340°C, verifica-se um crescente aumento nos teores de  $C_3A$  ortorrômbico, nos clínqueres com até 1% de  $TiO_2$ . Possivelmente, isto acontece devido a incorporação do MNR, que possui  $Na_2O$  em sua

composição. Segundo Gobbo (2003), este composto pode favorecer a formação do  $C_3A$  ortorrômbico. As demais temperaturas de sinterização não favoreceram a formação do  $C_3A$  com incorporação de  $TiO_2$ .

Figura 50 - Teores de  $C_3A$  (A) ortorrômbico e (B) cúbico (% em peso), presentes nos clínqueres contendo diferentes teores de  $TiO_2$  e obtidos em distintas temperaturas de sinterização.



(A)



(B)

Fonte: A autora.

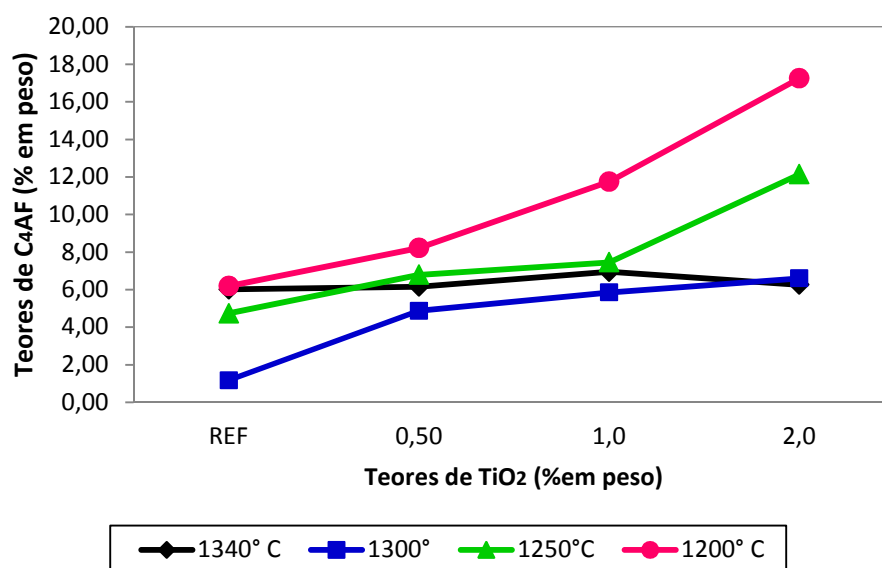


Já o  $C_3A$  cúbico, pode ter sua formação influenciada pelo teor de  $SO_3$  presente na farinha do clínquer, quanto maior o teor de  $SO_3$ , maior será o teor de  $C_3A$  cúbico encontrado no clínquer (GOBBO, 2003). Porém, não foram verificadas variações significativas com o teor de MNR incorporado ao clínquer. Os clínqueres contendo 2% de  $TiO_2$  apresentam teores crescentes de  $C_3A$  cúbico nas temperaturas de 1340°C, 1300°C e 1200°C, contudo, para os demais teores de  $TiO_2$ , os teores de  $C_3A$  cúbico mostraram uma dispersão aleatória.

#### d) Ferroaluminato Tetracálcico ( $C_4AF$ )

Verifica-se na Figura 51 o aumento nos teores de  $C_4AF$  nos clínqueres, com o aumento nos teores de  $TiO_2$ , para todas as temperaturas de calcinação, confirmando, assim, que o MNR influencia na formação da fase líquida, como foi apresentado nas micrografias dos clínqueres. Isto é, a incorporação do  $TiO_2$  aumenta o conteúdo fundente, formador de  $C_4AF$ .

Figura 51 - Teores de  $C_4AF$  (% em peso), presentes nos clínqueres contendo diferentes teores de  $TiO_2$  e obtidos em temperaturas de calcinação.

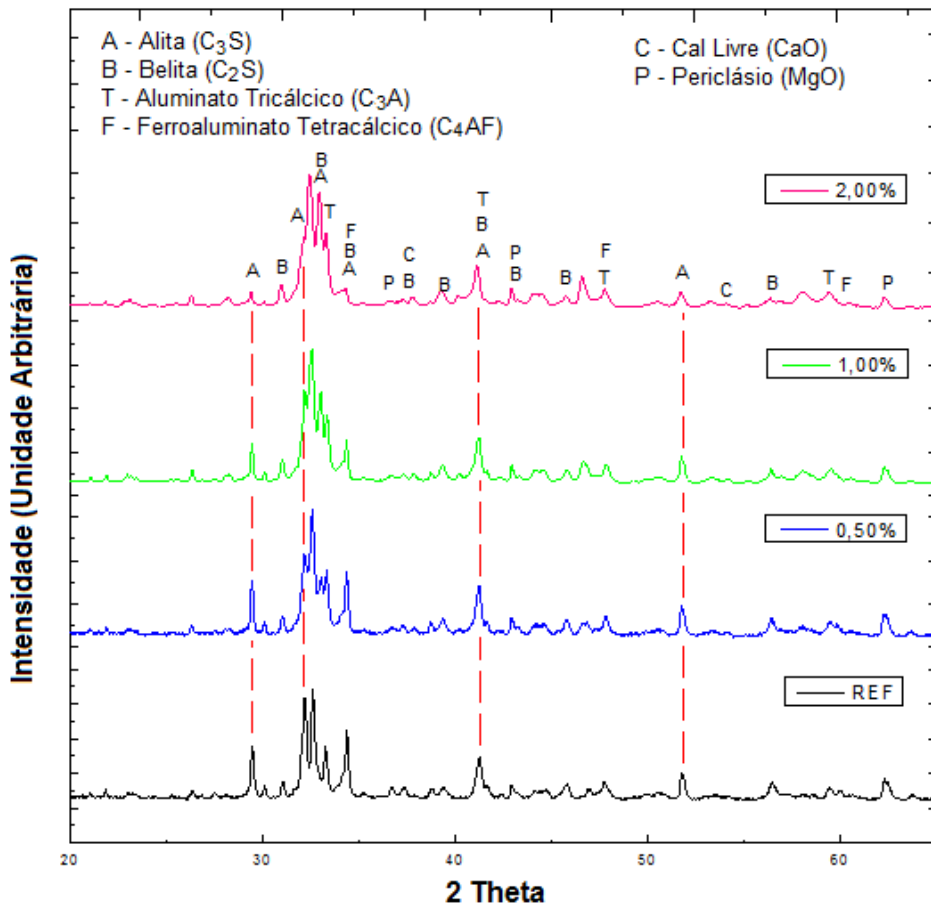


Fonte: A autora.

#### 4.2.4.2 Clínqueres com FSC fixado em 92

Da mesma forma que para os clínqueres produzidos com FSC fixado em 98, realizaram-se análises por difração de raios X para os clínqueres de FSC 92. As Figuras 52 a 55 apresentam os difratogramas obtidos para todas as temperaturas de sinterização (1340, 1300, 1250 e 1200°C). Podem ser observados picos de alita, belita, aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico, porém, com intensidades bastante diferentes dos clínqueres com FSC fixado em 98.

Figura 52 - Difratogramas de raios X obtidos para clínqueres calcinados a 1340°C.



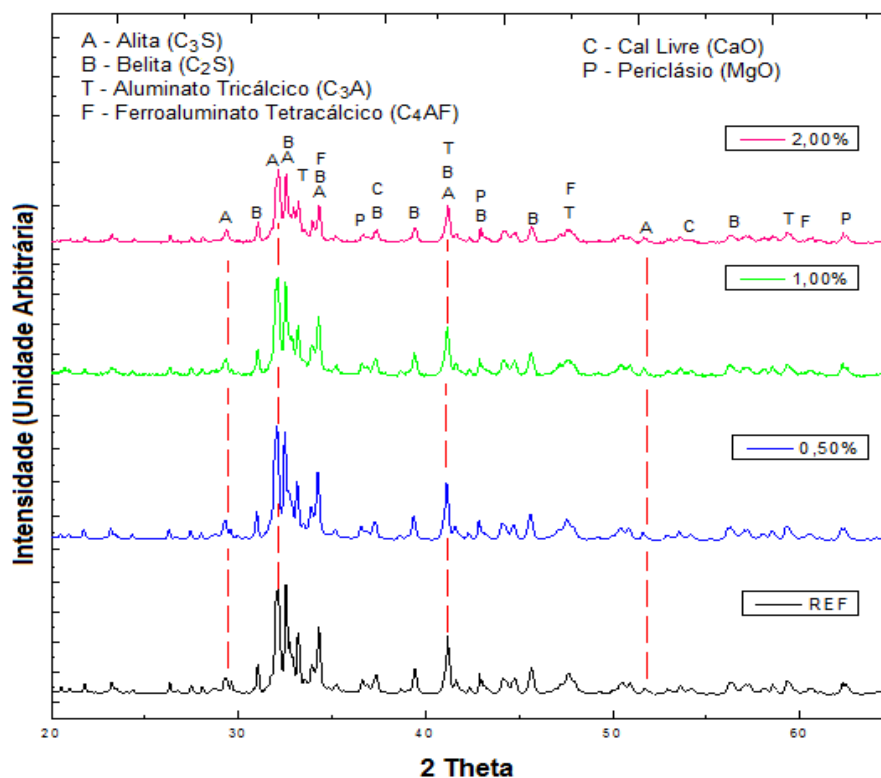
Fonte: A autora.

Também podem ser observados picos de cal livre, devido a condições insuficientes de queima (tempo e/ou temperatura), e de periclásio, proveniente do óxido de magnésio presente no calcário.

Clínqueres com FSC mais baixos, como 92%, tendem a formar menos alita, pois, a redução do FSC tende a formar mais belita (CENTURIONE, 1999). No entanto, é possível observar na Figura 52, a presença de picos de alita, e um pequeno aumento em um de seus principais picos, localizado entre 29° e 30° (2 theta), com a incorporação de 0,5% de  $\text{TiO}_2$ . Porém, esse pico é relativamente pouco intenso e, assim como acontece nos clínqueres de FSC 98, clínqueres com incorporação de  $\text{TiO}_2$  superior a 0,5% apresentam decréscimo nos picos de alita. Este indicativo, confirma, mais uma vez, que quantidades superiores a 1% de  $\text{TiO}_2$  na farinha dos clínqueres apresentam deficiência na formação da fase líquida que se cristaliza e envolve os cristais de alita (MA; CHEN; WANG, 2009).

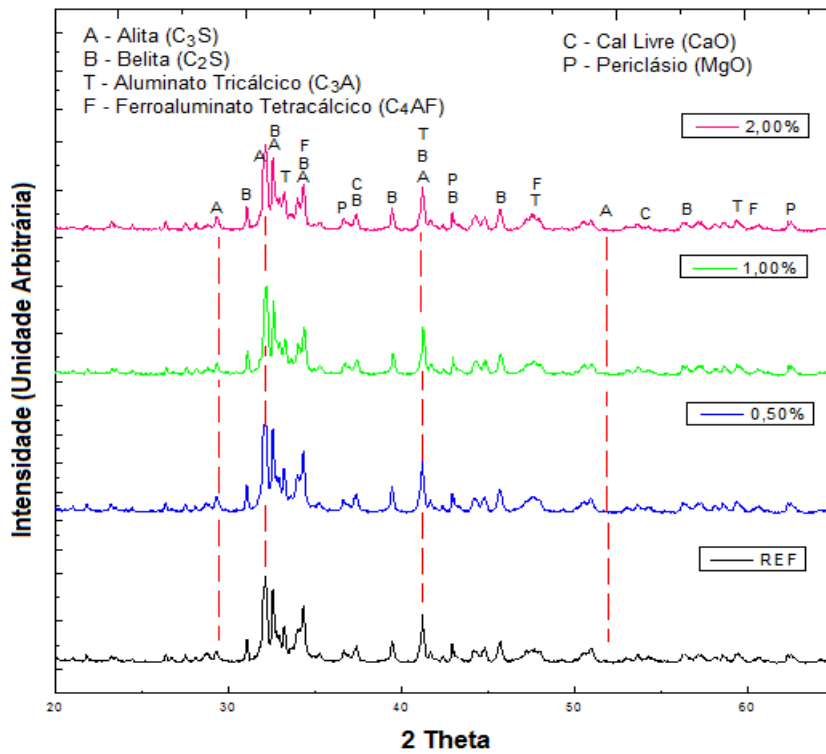
Nas Figuras 53 a 55, são apresentados os difratogramas referentes ao clínqueres sinterizados nas temperaturas de 1300, 1250 e 1200°C respectivamente. Nota-se que os picos principais da alita tiveram pouco ou nenhuma intensidade, indicando que essas temperaturas de clinquerização não foram eficientes para a formação de fases nos clínqueres com FSC 92%.

Figura 53 - Difratogramas de raios X obtidos para clínqueres calcinados a 1300°C.



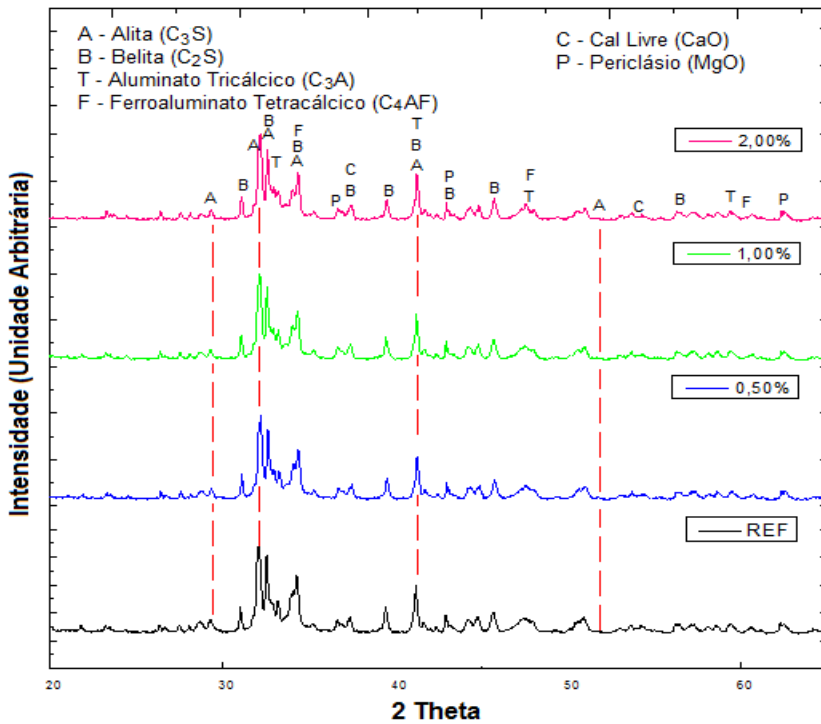
Fonte: A autora.

Figura 54 - Difratoformas de raios X obtidos para clínqueres calcinados a 1250°C.



Fonte: A autora.

Figura 55 - Difratoformas de raios X obtidos para clínqueres calcinados a 1200°C.



Fonte: A autora.

Através da análise dos difratogramas, verifica-se que, para os clínqueres com FSC fixado em 92, somente na temperatura de 1340°C observaram-se picos desenvolvidos de alita. Nas demais temperaturas verificou-se um aumento nos picos de belita. Contudo, para verificação dos teores quantitativos das fases identificadas nos clínqueres, realizou-se análise quantitativa.

A Tabela 22 apresenta as concentrações das fases dos clínqueres sinterizados em todas as temperaturas, refinados através do método de Rietveld, proposto por Gobbo (2003), na qual constam os graus de cristalinidade obtidos para cada amostra.

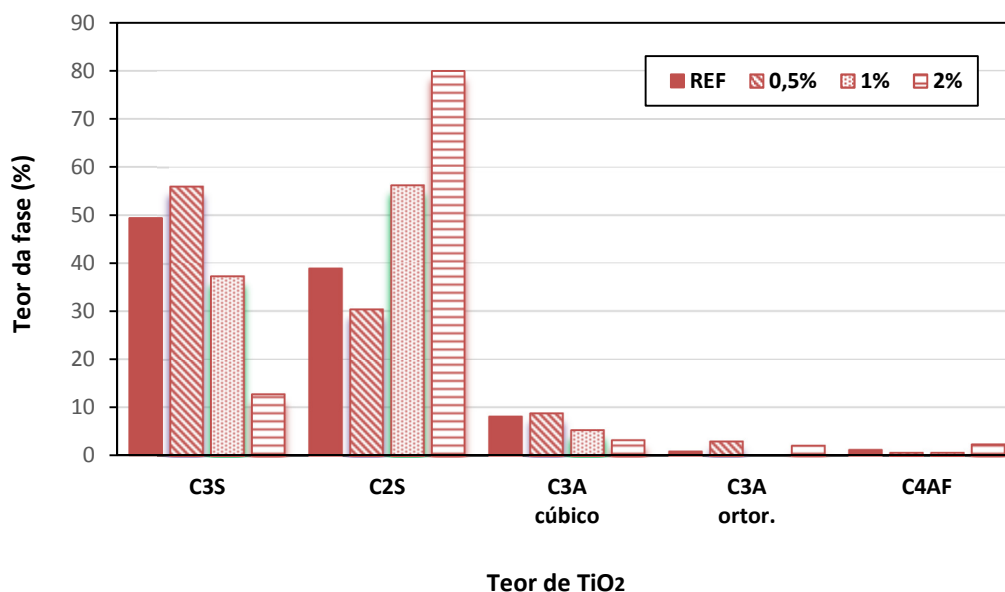
Tabela 22 - Concentração (%) de compostos do clínquer com FSC fixado em 92, por meio do método de Rietveld, proveniente da análise do software TOPAS.

Clínquer		Teor de Fases (%)							Grau de Cristalinidade (%)
		C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A cúbico	C <sub>3</sub> A ortor.	C <sub>4</sub> AF	CaO	MgO	
1340° C	REF	49,37	38,74	8,11	0,88	1,21	0,00	1,68	85,70
	0,5% TiO <sub>2</sub>	55,90	30,33	8,76	2,99	0,61	0,00	1,51	84,20
	1% TiO <sub>2</sub>	37,11	56,20	5,27	0,00	0,61	0,00	0,81	86,80
	2% TiO <sub>2</sub>	12,67	79,79	3,25	2,06	2,33	0,00	0,00	86,00
1300° C	REF	34,19	44,15	8,90	0,44	9,27	0,00	0,00	87,00
	0,5% TiO <sub>2</sub>	41,34	45,03	5,26	0,93	5,50	0,00	1,94	87,50
	1% TiO <sub>2</sub>	26,30	56,80	6,47	2,18	6,07	0,00	2,18	86,50
	2% TiO <sub>2</sub>	10,94	69,31	10,31	0,23	7,23	0,00	1,97	85,60
1250° C	REF	21,69	59,93	5,63	3,30	8,14	0,63	1,69	89,10
	0,5% TiO <sub>2</sub>	20,49	54,99	5,03	0,99	10,37	0,00	3,14	88,90
	1% TiO <sub>2</sub>	15,62	66,38	6,45	0,00	9,30	0,12	2,13	89,70
	2% TiO <sub>2</sub>	13,95	67,47	7,24	1,11	9,18	0,00	2,05	89,60
1200° C	REF	17,86	61,86	4,94	0,90	12,24	0,01	2,51	90,15
	0,5% TiO <sub>2</sub>	18,44	64,10	3,96	0,64	10,65	0,00	2,10	90,10
	1% TiO <sub>2</sub>	14,57	64,77	4,49	2,43	11,74	0,00	2,00	90,20
	2% TiO <sub>2</sub>	13,60	68,70	3,92	0,92	10,85	0,00	0,00	90,00

Fonte: A autora.

Os teores de alita, belita,  $C_3A$  cúbico,  $C_3A$  ortorrômbico e  $C_4AF$ , apresentados na Tabela 20, na temperatura  $1340^\circ\text{C}$ , são representados pela Figura 56.

Figura 56 - Teores (% em peso) de fases do clínquer sinterizado a  $1340^\circ\text{C}$ , com FSC fixado em 92.



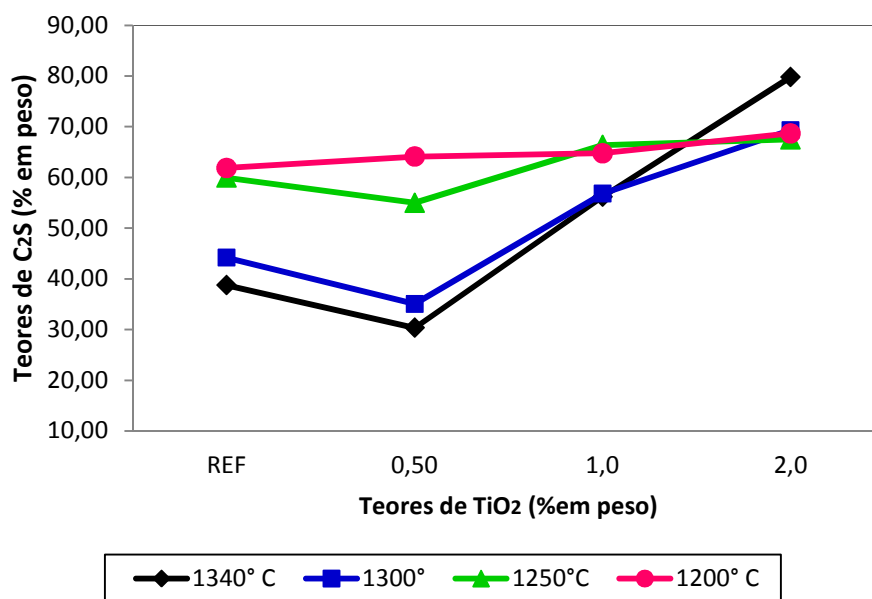
Fonte: A autora.

É possível observar na Figura 56 que somente o clínquer com 0,5% de  $\text{TiO}_2$  apresentou alto teor de alita. Observa-se, também, um aumento de belita com o incremento de  $\text{TiO}_2$ . Verifica-se que a quantificação vai ao encontro da análise qualitativa, apresentando o clínquer com 0,5% de  $\text{TiO}_2$  com maior teor de alita. Nota-se, também, a transformação de  $C_3A$  cúbico em  $C_3A$  ortorrômbico, nesse caso, oriunda provavelmente de queima inadequada, e altos teores de  $C_4AF$ .

Como foi verificado nos difratogramas dos clínqueres com FSC fixado em 92%, somente aquele produzido na temperatura de  $1340^\circ\text{C}$  apresentou significativa formação de alita. E como pode ser observado na Figura 57, todos os clínqueres desenvolveram grandes quantidade de belita, tendo, ainda, sua formação aumentada com a incorporação de  $\text{TiO}_2$  e consequente redução de alita (Figura 58). Além disso, todos os clínqueres apresentaram baixas ou

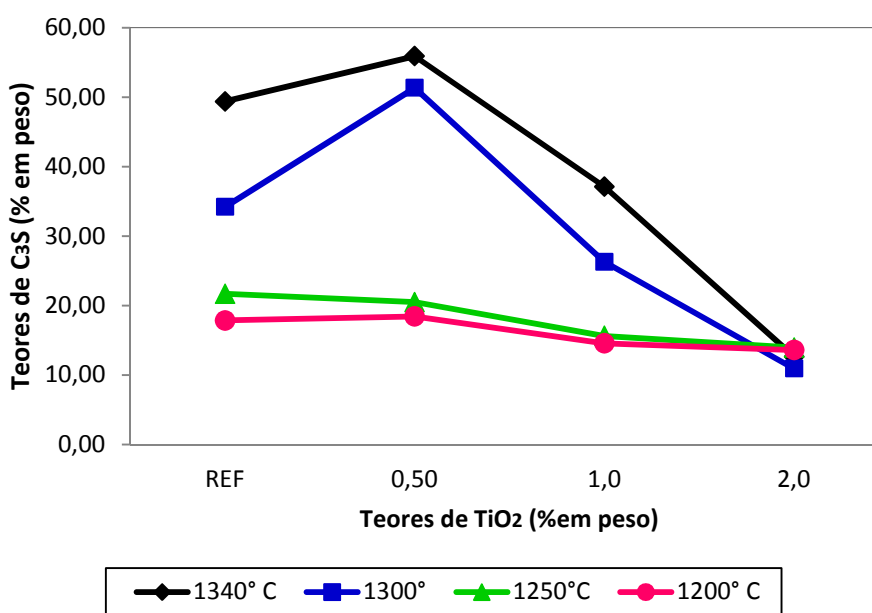
nenhuma formação de cal livre, o que já era esperado para um clínquer com baixo fator de saturação de cal (92%).

Figura 57 - Teores de belita formados em todas as temperaturas, em clínqueres com FSC fixado em 92.



Fonte: A autora.

Figura 58 - Teores de alita formados em todas as temperaturas, em clínqueres com FSC fixado em 92.

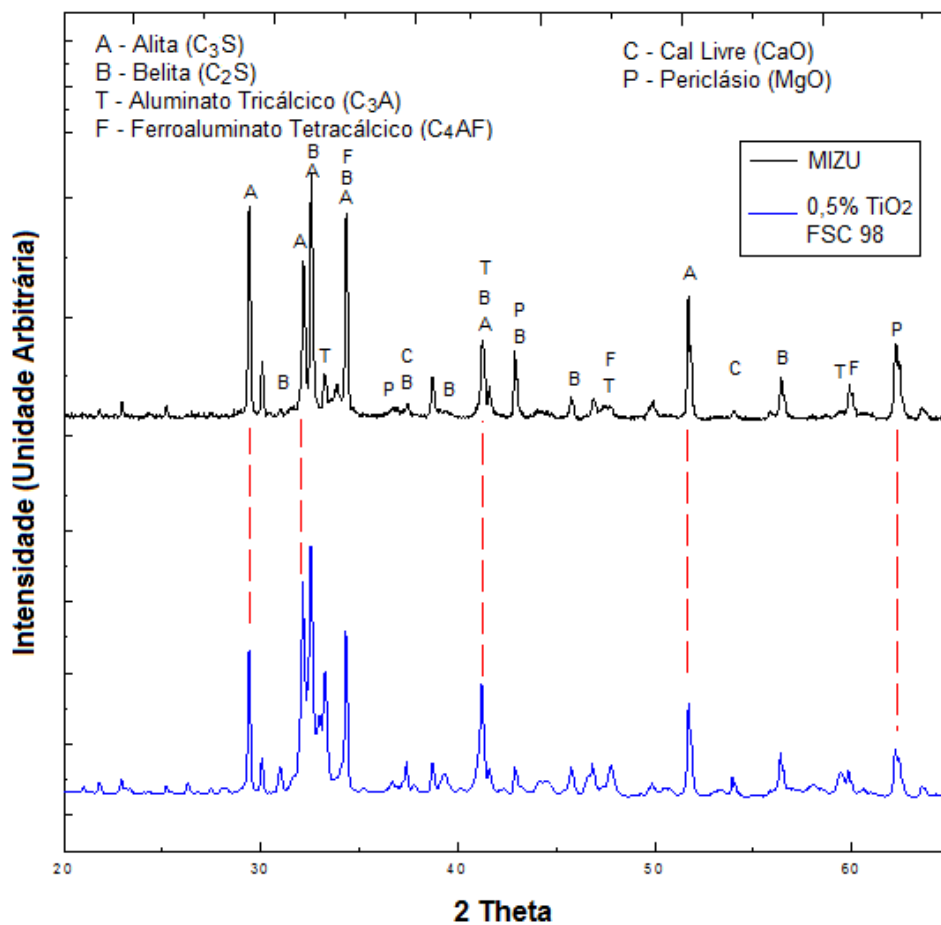


Fonte: A autora.

#### 4.2.4.3 Comparação entre o clínquer experimental e o clínquer fornecido pela Mizu Cimentos Especiais.

A alita é responsável pelo desenvolvimento das resistências mecânicas do clínquer. Por este motivo, comparou-se o clínquer produzido industrialmente, fornecido pela Mizu Cimentos Especiais, devido ao elevado teor de alita, com o clínquer produzidos experimentalmente, contendo 0,5% de  $\text{TiO}_2$ , que apresentou maior teor de alita entre os demais clínqueres. A análise comparativa foi realizada por meio de difração de raios X, identificando e quantificando suas fases cristalinas. A Figura 59 apresenta os difratogramas dos clínqueres analisados e a Tabela 23, sua quantificação.

Figura 59 - Difratogramas dos clínqueres fornecidos pela Mizu Cimentos Especiais MIZU e contendo 0,5% de  $\text{TiO}_2$ , com FSC igual a 98%.



Fonte: A autora.



É possível observar a alta intensidade nos picos de alita identificados no clínquer Mizu, localizados entre 29 e 30° (2 Theta) e 52 e 53° (2 Theta). O que é confirmado através da quantificação apresentada na Tabela 23.

Tabela 23 - Concentrações (%) de compostos cristalinos do clínquer contendo 0,5% de TiO<sub>2</sub>, com FSC igual a 98 e do clínquer fornecido pela Mizu Cimentos Especiais, determinadas por meio do método de Rietveld, proveniente da análise do software TOPAS.

Clínquer	FSC	Temp (°C)	Teor de Fases (%)							rwp
			C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A cúbic	C <sub>3</sub> A ortor	C <sub>4</sub> AF	CaO	MgO	
<b>MIZU</b>	110	1450	79,91	5,59	3,64	0,00	5,18	0,66	5,22	9,56
<b>0,5% TiO<sub>2</sub></b>	98	1340	66,45	17,48	2,46	5,28	6,16	0,88	1,29	9,27

Fonte: A autora.

Esse alto teor de alita é decorrente do alto FSC fixado na dosagem da farinha do clínquer Mizu (110%). Um alto fator de saturação de cal garante altos teores de alitas, porém pode favorecer a formação de periclásio (MgO), fato que é verificado na análise do clínquer Mizu e não ocorre no clínquer de 0,5% de TiO<sub>2</sub>. Ressalta-se, ainda, que fases contendo MgO são indesejáveis no clínquer, pois, sua alta concentração no cimento possibilita que aconteçam reações expansivas quando o periclásio é hidratado, além de seu efeito diluidor das fases hidraulicamente ativas do clínquer. Por este motivo, o teor de MgO é limitado no cimento em até 6% (PECCHIO, 2013). Apesar do alto o teor de MgO no clínquer Mizu, este valor encontra-se dentro dos limites.

Verifica-se, também, que no clínquer Mizu não houve transformação da fase C<sub>3</sub>A de cúbica para ortorrômbica, como ocorre para o clínquer experimental, contendo 0,5% de TiO<sub>2</sub>. Isto ocorre porque o clínquer Mizu não utiliza nenhum elemento em sua composição que possa ocasionar essa transformação, ao ponto que o clínquer experimental, contendo 0,5% de TiO<sub>2</sub> possui elementos como Na e K, presentes na composição do MNR.

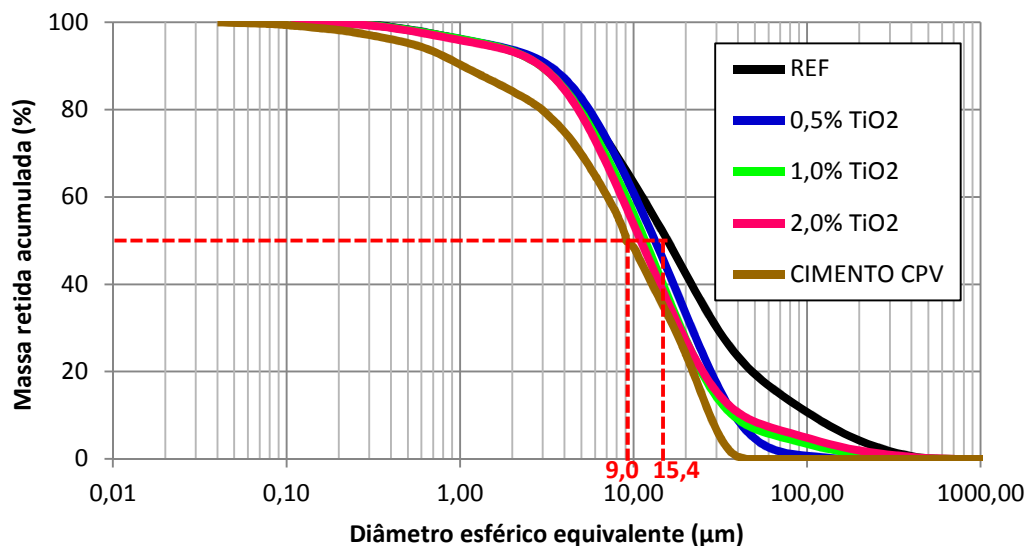
### 4.3 Caracterização e Avaliação dos Cimentos

Nesta seção são apresentados apenas os resultados de caracterização dos cimentos produzidos experimentalmente para um FSC fixado em 98% e obtidos à temperatura de 1340°C, uma vez que estes apresentaram os melhores resultados nas etapas anteriores.

#### 4.3.1 Granulometria, Massa Específica e Área Superficial Blaine

Foram realizadas análises de distribuição do tamanho das partículas dos cimentos, por granulometria a laser, assim como ensaios para a determinação da massa específica e superfície específica. A Figura 60 apresenta as curvas de distribuição granulométrica dos cimentos produzidos experimentalmente para um FSC fixado em 98% e obtidos à temperatura de 1340°C.

Figura 60 - Curvas de distribuição granulométrica dos cimentos produzidos experimentalmente para um FSC fixado em 98% e obtidos à temperatura de 1340°C, contendo diversos teores de TiO<sub>2</sub>.



Fonte: A autora.

Observa-se na Figura 60 que a curva de referência (REF) apresentou uma maior concentração de partículas superiores a 10 µm, contudo, esta amostra não apresentou menor área superficial, como pode ser verificado na Tabela 24,

que apresenta os resultados de massa específica, área superficial e perda ao fogo dos cimentos.

As curvas apresentam o cimento CPV ARI e os cimentos com incorporação de MNR como mais finos, e o cimento contendo 0% de MNR (REF) contendo partículas maiores, porém sua área superficial analisada por Blaine difere desses resultados. Esta variação indica novamente que o ensaio de área superficial Blaine não foi adequado, pois, pode ter ocasionado a aglomeração das partículas durante a realização do ensaio, resultando assim, em menores áreas superficiais, quando estas deveriam ser maiores. Para determinar o tamanho das partículas, a granulometria a laser é considerada mais confiável devido a dispersão das partículas que ocorre no ensaio.

Tabela 24 - Massa específica, área superficial específica e perda ao fogo dos cimentos experimentais produzidos experimentalmente para um FSC fixado em 98% e obtidos à temperatura de 1340°C, contendo diversos teores de TiO<sub>2</sub> e do cimento CPV ARI.

<b>Cimento</b>	<b>Massa Específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Área Superficial Blaine (cm<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Perda ao fogo (%)</b>
<b>CP V ARI - Mizu</b>	3,13	4255,00	4,10
<b>Referência (0% MNR)</b>	3,10	4849,50	3,40
<b>0,5% TiO<sub>2</sub> (1,29% MNR)</b>	3,20	4049,50	1,80
<b>1,0% TiO<sub>2</sub> (2,58% MNR)</b>	3,19	4056,25	2,10
<b>2,0% TiO<sub>2</sub> (5,16% MNR)</b>	3,22	3972,75	2,13

Fonte: A autora.

Verifica-se ainda, nas curvas apresentadas, que o cimento contendo 0% de MNR (REF), apresenta maior diâmetro dos grãos, indicando que o processo de moagem foi mais efetivo nos clínqueres que possuem MNR. Este resultado aponta que possivelmente haverá redução no consumo de energia durante o processo de moagem, já que este processo foi facilitado quando utilizou-se clínqueres contendo MNR. Isto pode estar relacionado ao TiO<sub>2</sub> presente no

MNR, considerando que o titânio é um auxiliar de moagem muito eficaz com alto rendimento (SVERAK, BAKER, KOZDAS, 2013).

Observa-se também, o aumento da densidade dos cimentos com a incorporação de MNR, o que já era esperado, visto que, o MNR apresentou maior massa específica, entre as matérias primas, utilizadas para a produção dos clínqueres.

Quanto a perda ao fogo, todos os cimentos apresentaram resultados adequados de acordo com a NBR NM 18:2012, que exige que a perda ao fogo máxima de cimentos seja de 12%.

#### 4.3.2 Resistência Mecânica

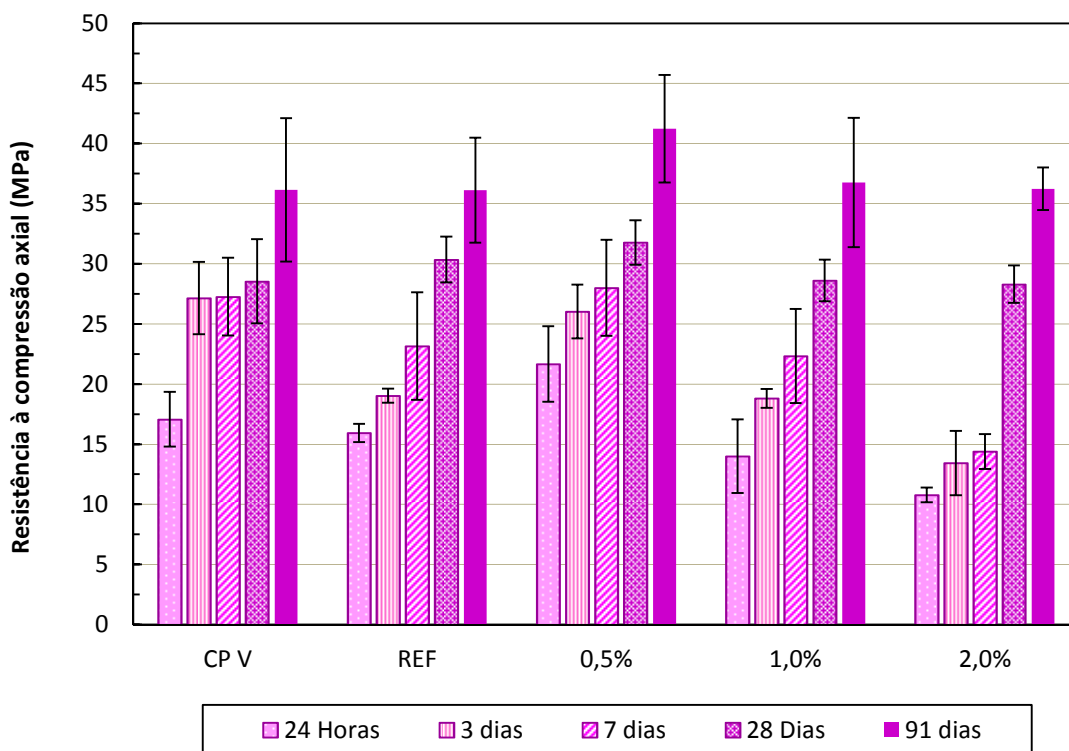
Foram realizados ensaios de resistência à compressão axial em escala reduzida, em pasta dos cimentos experimentais e do cimento CP V - ARI, nas idades de 1, 3, 7, 28 e 91 dias e os resultados são apresentados na Figura 61. Foram rompidos por compressão axial, quatro corpos de prova de cada cimento, para cada idade. A Tabela 23 apresenta os resultados do teste de análise de variância de fator único, com um nível de confiança de 95%, para as resistências à compressão nas idades de 1, 3, 7, 28 e 91 dias.

Com a análise de variância (Tabela 25), observa-se que existem evidências de diferença significativa entre as resistências a compressão axial nas idades de 1, 3 e 7 dias, enquanto que não foram observadas evidências de diferença significativa entre as resistências aos 28 e 91 dias. Comparando-se todos os cimentos analisados, destaca-se que o cimento produzido experimentalmente para um FSC fixado em 98% e obtido à temperatura de 1340°C, contendo 0,5% de  $TiO_2$  (0,5 $TiO_2$ -98-1340) apresentou melhor desempenho, com a maior evolução de resistência ao longo do tempo, apresentando, também, maiores resistências nas idades de 1, 3 e 7 dias, quando comparado aos outros cimentos.

Nas primeiras idades, 3 e 7 dias, o cimento 0,5% de  $TiO_2$  (0,5 $TiO_2$ -98-1340) apresentou resistência semelhante ao cimento CP V-ARI. Essa alta resistência, principalmente nas primeiras idades, é oriunda do alto teor de alita

presente no clínquer ( $\pm 66\%$ ). Confirmando, assim, os resultados encontrados na caracterização mineralógica, em que se observou que este cimento apresentou maior teor de alita, e que o restante dos clínqueres tiveram seu teor de alita reduzido com o aumento de teor de  $\text{TiO}_2$  incorporado. Observa-se ainda, o aumento de resistência no cimento de 2,0% de  $\text{TiO}_2$  (2,0 $\text{TiO}_2$ -98-1340) em idades maiores (28 e 91 dias), devido seu maior teor de belita, identificado também na análise mineralógica, já que a reação de hidratação da belita, e o consequente ganho de resistência, acontece mais lentamente (TAYLOR; FAMY; SCRIVENER, 2001).

Figura 61 - Resistência à compressão do cimento fornecido pela Mizu e dos cimentos produzidos experimentalmente para um FSC fixado em 98% e obtidos à temperatura de 1340°C, contendo diversos teores de  $\text{TiO}_2$ , a partir do ensaio em escala reduzida.



Fonte: A autora.

Por outro lado, observa-se que cimentos com maiores teores de  $\text{TiO}_2$  apresentaram menores resistências iniciais, no entanto, há um significativo ganho de resistência entre as idades de 7 e 91 dias, sendo que, nesta idade, os valores são semelhantes aos demais, não apresentando evidências de

diferença significativa, como observado na análise ANOVA (Tabela 25). Esse comportamento é um indicativo da maior concentração de belita para os cimentos produzidos nestas condições, conforme caracterização mineralógica apresentada anteriormente.

Tabela 25 - Confiança estatística para o ensaio de resistência a compressão, através de análise de variância (ANOVA).

<b>Idade (dias)</b>	<b>SQ</b>	<b>GL</b>	<b>MQ</b>	<b>F</b>	<b>Valor p</b>	<b>F<sub>c</sub></b>	<b>Efeito Significativo</b>
1	256,73	4	64,18	11,23	0,0005	3,26	Sim
3	575,16	4	143,79	32,15	0,0000	3,26	Sim
7	395,44	4	98,86	5,60	0,0051	3,01	Sim
28	36,83	4	9,21	1,91	0,1581	3,01	Não
91	41,50	4	10,38	0,44	0,7793	3,84	Não

Nota: SQ – Soma quadrada; GL – Graus de liberdade; MQ – Média quadrada; F – Valor calculado de F; Valor p – nível de significância; F<sub>c</sub> – F crítico; Se P < 5% e F<sub>c</sub> < F o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: A autora.

Os resultados apresentados na Figura 61 são referentes à média dos valores obtidos. Como pode ser observado, o desvio padrão apresentado é relativamente alto. Isto se deve a grande irregularidade dos corpos de prova, devido à sua pequena dimensão. Durante todo o processo do ensaio foram tomados cuidados necessários, porém, algumas irregularidades nas superfícies e arestas dos corpos de prova permaneceram, o que pode ter induzido alguns resultados.

#### 4.3.3 Expansibilidade

A expansibilidade dos cimentos produzidos experimentalmente para um FSC fixado em 98% e obtidos à temperatura de 1340°C, contendo 0,5% de TiO<sub>2</sub> e do cimento CPV-ARI foram medidas em laboratório com agulhas de Le

Chatelier. Devido à pequena quantidade de material produzido em laboratório, optou-se por realizar o ensaio de expansibilidade somente a quente.

A Tabela 26 apresenta os resultados do ensaio de expansibilidade a quente. Verifica-se que todos os cimentos atendem as exigências da norma NBR 11582 (ABNT, 1991), que exige que a expansibilidade de cimentos seja inferior a 5mm.

Tabela 26 - Expansibilidade a quente dos cimentos produzidos experimentalmente e do cimento CP V ARI, obtida por meio das agulhas de Le Chatelier.

<b>Cimento</b>	<b>CPV ARI Mizu</b>	<b>REF (0% MNR)</b>	<b>0,5% TiO<sub>2</sub> 1,29% MNR</b>	<b>1% TiO<sub>2</sub> (2,58% MNR)</b>	<b>2% TiO<sub>2</sub> (5,16% MNR)</b>
<b>Expansibilidade (mm)</b>	0,0	0,8	0,2	0,0	0,2

Fonte: A autora.

#### **4.4 Análise da hidratação dos cimentos**

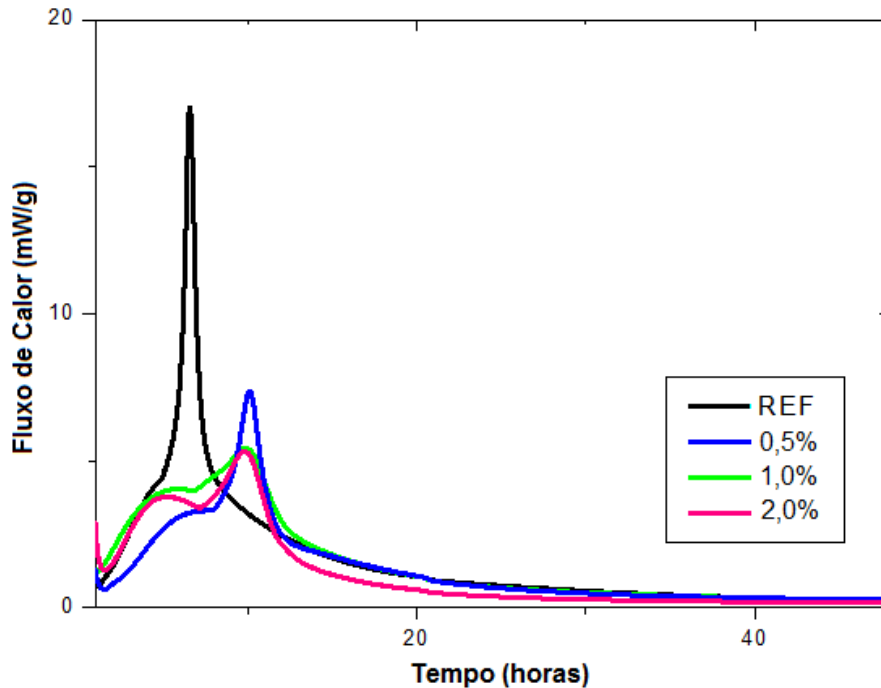
##### *4.4.1 Análise calorimétrica*

Para se estudar o fluxo de calor dos cimentos experimentais, durante a hidratação da matriz cimentícia, foram analisadas pastas dos diferentes cimentos com relação água/cimento de 0,45.

Conforme observado na Figura 62, nos primeiros instantes, quando o cimento entra em contato com a água, a velocidade das reações é acelerada devido às reações iniciais de dissolução dos sulfatos, e esta aceleração dificulta a observação do pico inicial de evolução de calor.

Nota-se na Figura 62, que durante a transição do período de indução para o período de aceleração, a taxa de fluxo de calor variou pouco com a incorporação de TiO<sub>2</sub>, exceto para o cimento de 0,5%, que apresentou menor taxa. No entanto, ao longo da hidratação do C<sub>3</sub>S, é verificado que a taxa de hidratação diminuiu com o aumento do teor de TiO<sub>2</sub>, tendo sua hidratação mais lenta, com pico do fluxo de calor referente a hidratação da alita retardado.

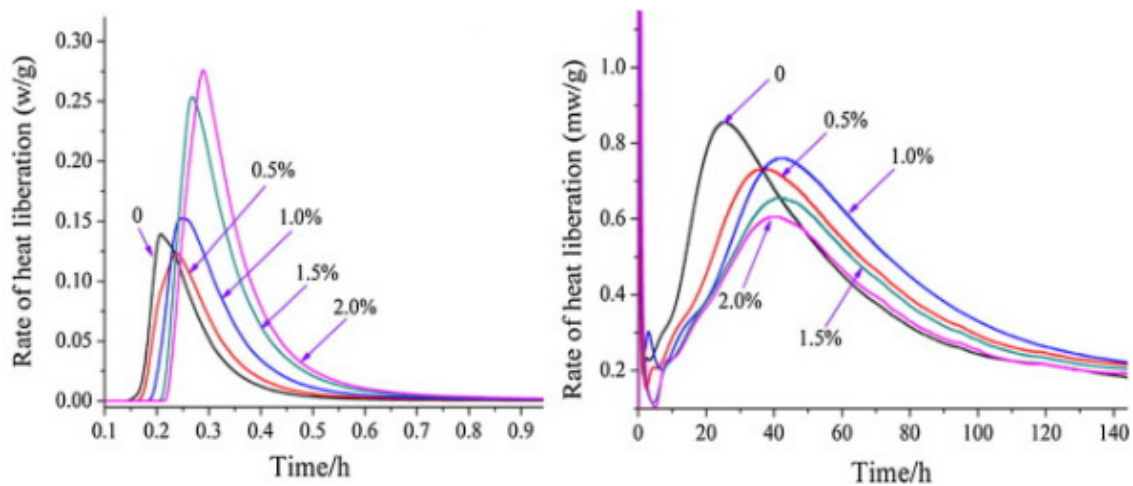
Figura 62 - Taxa de liberação de calor dos cimentos produzidos experimentalmente para um FSC fixado em 98% e obtidos à temperatura de 1340°C, contendo diversos teores de TiO<sub>2</sub>.



Fonte: A autora.

Resultado semelhante foi obtido por Shang *et al.* (2017), que avaliaram o calor de hidratação de cimentos produzidos a partir de clínqueres com TiO<sub>2</sub>, conforme apresentado na Figura 63.

Figura 63 - Taxa de liberação de calor de clínqueres contendo TiO<sub>2</sub>, obtida em estudo de Shang *et al.* (2017).

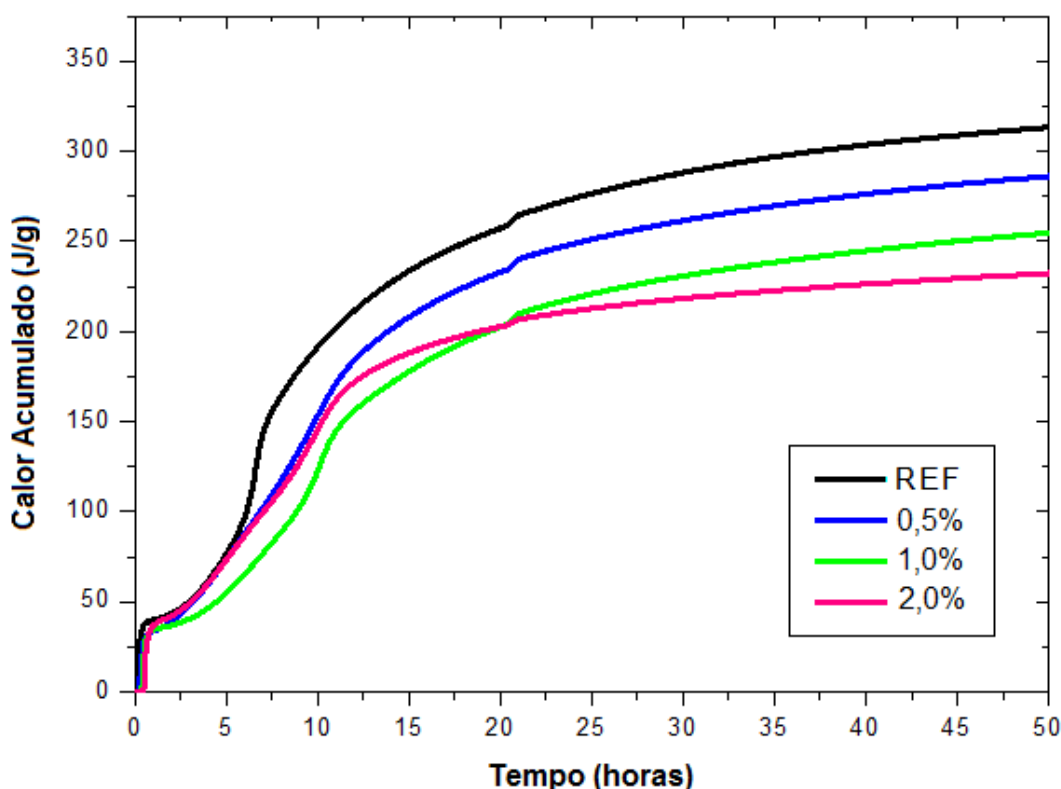


Fonte: Adaptado de Shang *et al.* (2017).



Essa redução de calor, se deve à ação de íons específicos, como o titânio, que possuem um efeito significativo sobre a morfologia da camada de produtos de hidratação que são precipitados para os grãos de  $C_3S$  (STEPHAN; DIKOUNDOU; RAUDASCHL-SIEBER, 2008). Os precipitados de titânio atuam como uma barreira difusiva, cobrindo a superfície das partículas de  $C_3S$  e atrasando a hidratação (SHANG *et al.*, 2017). Além disso, o titânio pode formar um menor teor de hidróxidos solúveis, o que contribui para o retardo das reações de hidratação (WANG *et al.*, 2016). Este fenômeno pode ser confirmado avaliando-se a quantidade de calor acumulada, apresentadas na Figura 64, em que é possível observar um decréscimo do calor acumulado na hidratação dos cimentos com o aumento da incorporação de  $TiO_2$ .

Figura 64- Calor acumulado dos cimentos experimentais.

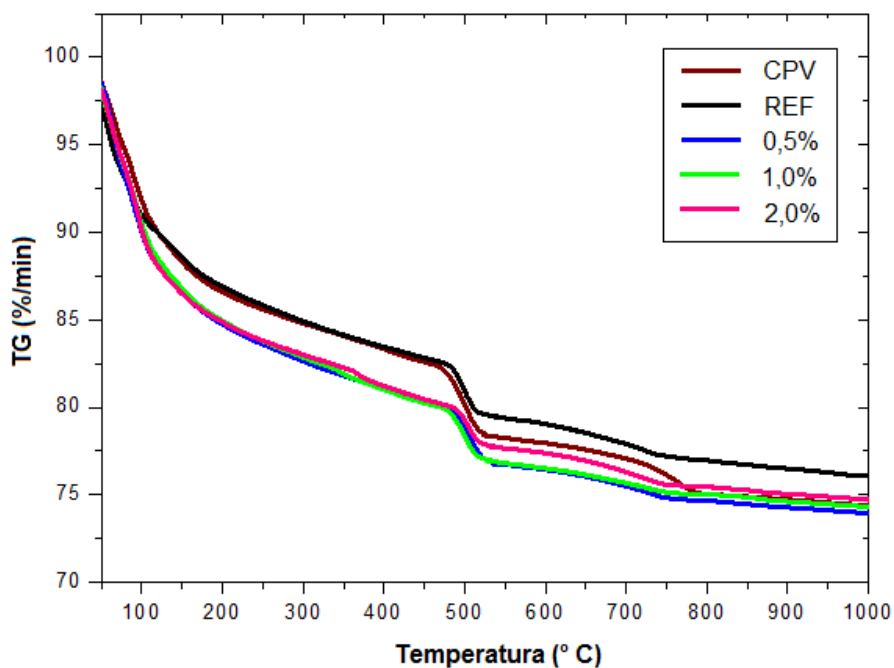


Fonte: A autora.

#### 4.4.2 Identificação dos compostos hidratados

No intuito de se identificar os produtos de hidratação, foram utilizadas as técnicas de termogravimetria e difração de raios X, com quantificação destas fases pelo método de Rietveld. Foram analisadas por meio de termogravimetria (TG/DTG), pastas dos cimentos produzidos experimentalmente e do cimento CP V ARI, com 63 dias de cura, a fim de se determinar a quantidade de água livre, água quimicamente combinada, portlandita e calcita. A quantificação dos compostos hidratados foi realizada em função da fração volátil avaliada até 1000°C. A Figura 65 compara as curvas termogravimétricas das cinco pastas.

Figura 65 - Curvas termogravimétricas (TG) das pastas dos cimentos produzidos experimentalmente para um FSC fixado em 98% e obtidos à temperatura de 1340°C, contendo diversos teores de TiO<sub>2</sub> e do cimento CP V ARI, aos 63 dias de idade.

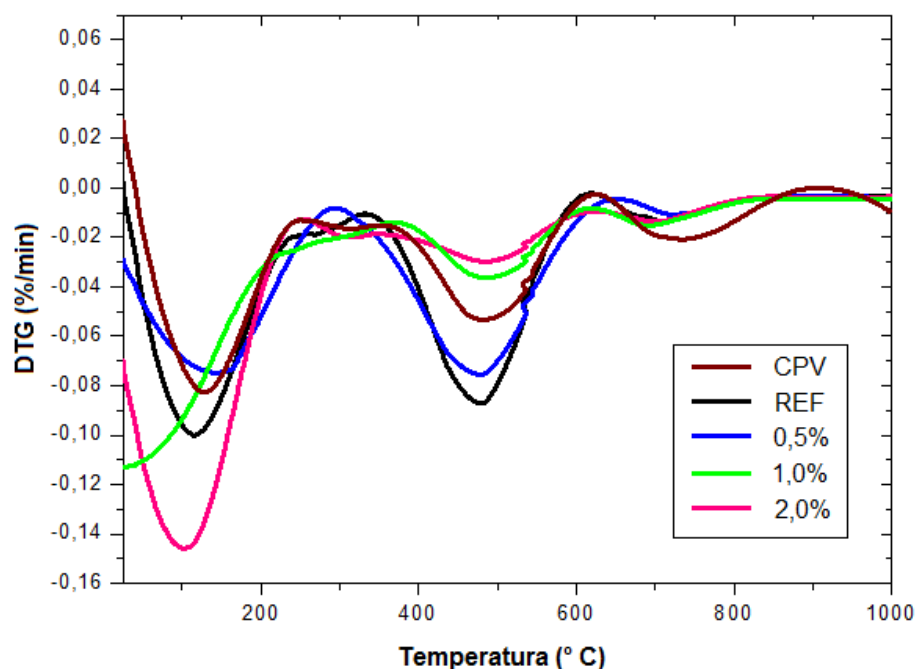


Fonte: A autora.

A Figura 66 compara as derivadas das curvas de TG das pastas dos cimentos analisadas. Até 105°C observa-se uma perda de massa referente a saída de água adsorvida e a decomposição da etringita. Na faixa de temperatura entre 105°C e 350°C observa-se outra perda de massa referente a decomposição do C-S-H, do monocarboaluminato e do monossulfoaluminato,

com a saída de água quimicamente combinada (ROMANO *et al.*, 2016; LOTHENBACH *et al.*, 2008).

Figura 66 - Curvas termogravimétricas (DTG) das pastas dos cimentos produzidos experimentalmente para um FSC fixado em 98% e obtidos à temperatura de 1340°C, contendo diversos teores de TiO<sub>2</sub> e do cimento CP V ARI , aos 63 dias de idade.



Fonte: A autora.

Além disso, identificou-se a decomposição das fases portlandita e calcita, nos intervalos de 360-550°C e 600-1000°C, respectivamente (ROMANO *et al.*, 2016). As perdas de massa referentes a esses compostos são apresentadas na Tabela 27. Nesta tabela são apresentadas faixas de temperaturas características para seus eventos térmicos. Os resultados referentes às perdas de massa foram recalculados considerando a estequiometria das reações químicas envolvidas. Utilizando-se fatores de conversão adotados por Romano *et al.* (2016). Os teores de perda de massa até 350°C se referem à decomposição bruta, onde não foram utilizados fatores de conversão, pois nessa faixa ocorre uma sobreposição de eventos, com decomposição de diferentes fases, não sendo possível diferenciá-las (LOTHENBACH, DURDZINSKI, WEERDT, 2016).

Observa-se que os cimentos que contêm  $\text{TiO}_2$  apresentaram maior perda de massa associada à perda de água quimicamente combinada, indicando que a incorporação do  $\text{TiO}_2$  intensificou a formação dos compostos hidratados da reação com os silicatos, sulfatos e aluminatos.

Na faixa característica de decomposição da portlandita (360 a 550°C), observa-se, para os cimentos experimentais, uma redução da perda de massa com o incremento do teor de  $\text{TiO}_2$ , confirmando o que fora observado na análise calorimétrica. Os precipitados de titânio podem estar atuando como uma barreira difusiva, atrasando as reações de hidratação dos silicatos nas primeiras horas (SHANG et al., 2017).

Tabela 27 - Quantificação das perdas de massa dos cimentos produzidos experimentalmente para um FSC fixado em 98% e obtidos à temperatura de 1340°C, contendo diversos teores de  $\text{TiO}_2$  e do cimento CP V ARI, fornecido pela Mizu Cimentos Especiais, aos 63 dias de idade.

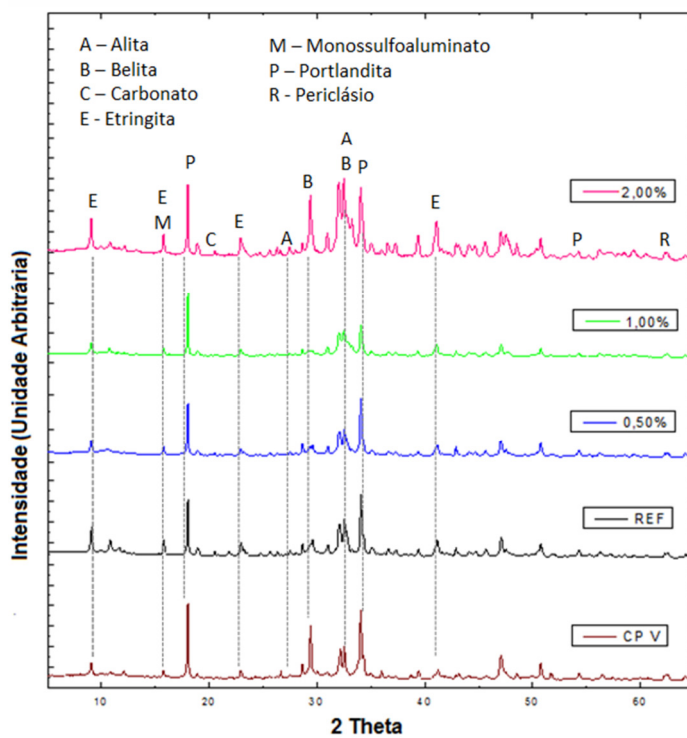
Pasta de Cimento	Perda de massa por evento (%)				
	Água Livre + Etringita	Água combinada	Portlandita	Calcita	Total
	Até 105°C	105 - 350°C	360 - 550°C	600-1000°C	0-1000°C
CP V ARI - Mizu	8,779	7,139	20,193	8,078	25,607
REF	9,330	6,538	23,405	6,800	26,046
0,5%	10,667	7,523	22,307	5,638	25,685
1,0%	10,175	7,917	18,256	5,300	25,288
2,0%	10,584	7,963	18,180	5,017	23,948

Fonte: A autora.

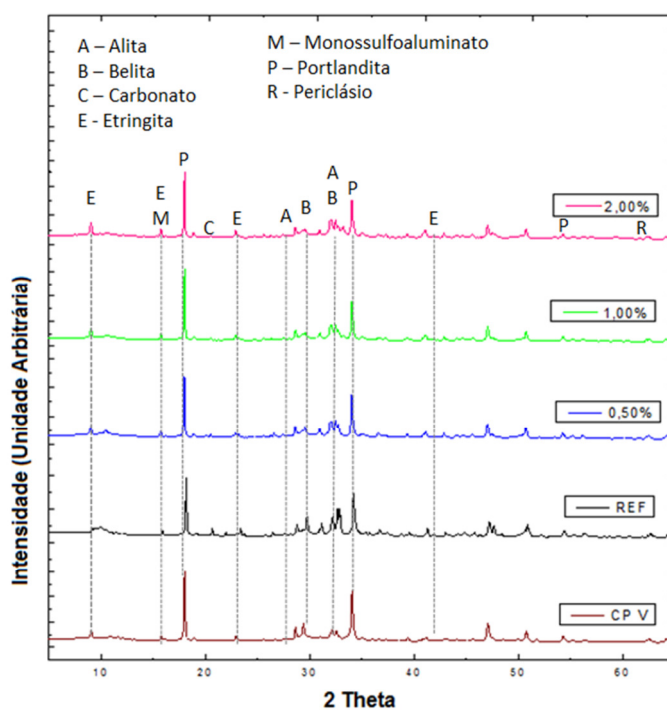
Observa-se, também, que o teor de calcita no cimento fornecido pela Mizu é superior ao observado nos cimentos experimentais, provavelmente devido à adição de *filler* calcário neste cimento.

A identificação e quantificação das fases hidratadas dos cimentos também foi realizada por meio de análise mineralógica, por difração de raios X em amostras de pastas de cimentos produzidos experimentalmente para um FSC fixado em 98% e obtidos à temperatura de 1340°C, contendo diversos teores de  $\text{TiO}_2$  e do cimento CP V ARI, com 3, 28, 63 e 91 dias de cura. Os difratogramas são apresentados na Figura 67.

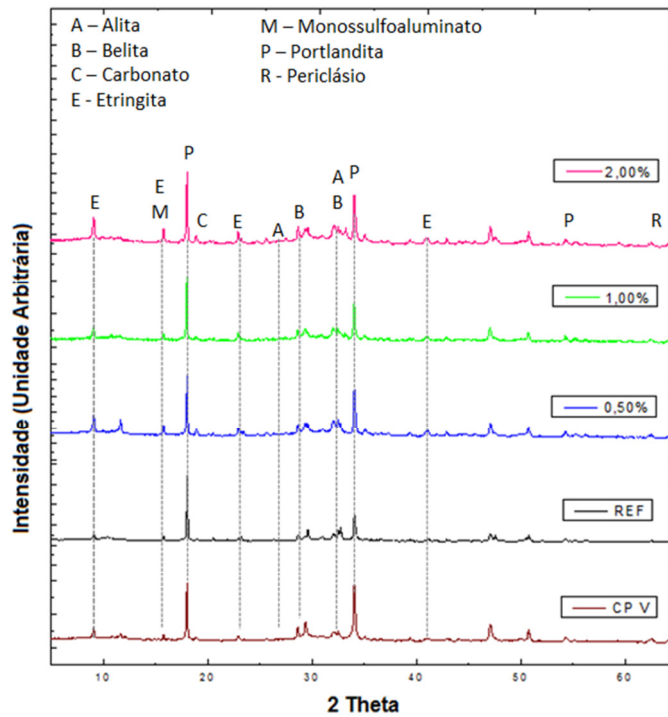
Figura 67 – Difratoogramas de raios X das pastas dos cimentos produzidos experimentalmente para um FSC fixado em 98% e obtidos à temperatura de 1340°C, contendo diversos teores de  $\text{TiO}_2$  e do cimento CP V ARI, fornecido pela Mizu Cimentos Especiais, aos (A) 3, (B) 28, (C) 63 e (D) 91 dias de idade.



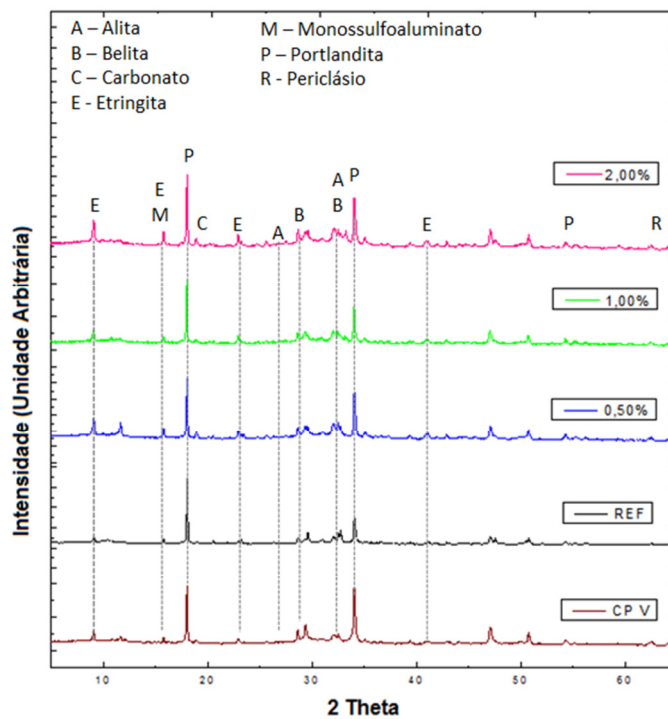
(A)



(B)



(C)



(D)

Fonte: A autora.

A quantificação das fases cristalinas, obtida por meio do método de Rietveld, é apresentada na Tabela 28, para todas as pastas das diferentes

idades avaliadas. Observa-se na Tabela 28 que, além de fases cristalinas resultantes da reação de hidratação do cimento, foram identificadas também fases anidras, como a alita, belita e periclásio.

Tabela 28 - Quantificação das fases cristalinas das pastas dos cimentos produzidos experimentalmente para um FSC fixado em 98% e obtidos à temperatura de 1340°C, contendo diversos teores de TiO<sub>2</sub> e do cimento CP V ARI, fornecido pela Mizu Cimentos Especiais, determinada por meio do método de Rietveld, aos 3, 28, 63 e 91 dias de idade.

Pastas		Fases Cristalinas (%)								rwp
		Alita	Belita	Etringita	Hemi carb.	Mono carb.	Mono sulfoal.	Periclásio	Portlandita	
3 DIAS	REF	21,32	21,10	0,80	1,34	1,03	0,06	1,05	8,67	9,87
	0,5%	24,28	18,62	0,98	1,94	0,04	0,55	2,49	9,91	8,48
	1,0%	23,46	20,74	1,05	0,99	0,88	0,05	0,76	9,23	8,73
	2,0%	22,49	16,27	1,18	0,60	0,99	0,21	1,32	9,07	9,35
	CP V	25,10	9,75	1,22	2,17	0,00	0,00	0,84	17,52	10,85
28 DIAS	REF	4,67	20,07	1,86	0,71	1,08	0,73	1,48	15,31	11,01
	0,5%	2,83	17,58	1,72	3,25	0,66	0,46	1,66	15,07	9,00
	1,0%	4,26	19,09	1,58	3,12	0,71	0,31	1,51	13,97	9,87
	2,0%	4,31	15,47	1,85	2,01	0,08	0,16	1,59	10,26	9,94
	CP V	10,74	9,40	1,78	3,15	3,71	0,06	3,14	26,03	9,67
63 DIAS	REF	3,76	19,72	1,99	3,21	0,94	1,58	1,21	20,34	11,53
	0,5%	2,74	15,97	2,26	1,86	2,02	0,40	2,64	22,93	11,70
	1,0%	4,31	18,28	2,16	3,62	4,17	0,04	2,00	20,19	9,79
	2,0%	4,12	14,15	2,85	1,85	1,51	0,19	1,95	19,49	9,38
	CP V	9,22	7,83	2,01	2,98	4,47	0,00	2,78	26,93	11,20
91 DIAS	REF	2,26	15,85	2,00	3,42	1,91	0,56	1,54	20,97	11,45
	0,5%	1,74	14,21	2,97	3,39	2,05	0,20	0,67	24,45	10,05
	1,0%	2,50	15,33	2,78	2,74	7,28	0,00	1,65	21,65	10,94
	2,0%	3,14	13,31	3,47	2,75	2,09	0,02	2,15	20,20	10,51
	CP V	8,85	6,97	2,43	2,82	4,42	0,00	2,99	28,27	9,04

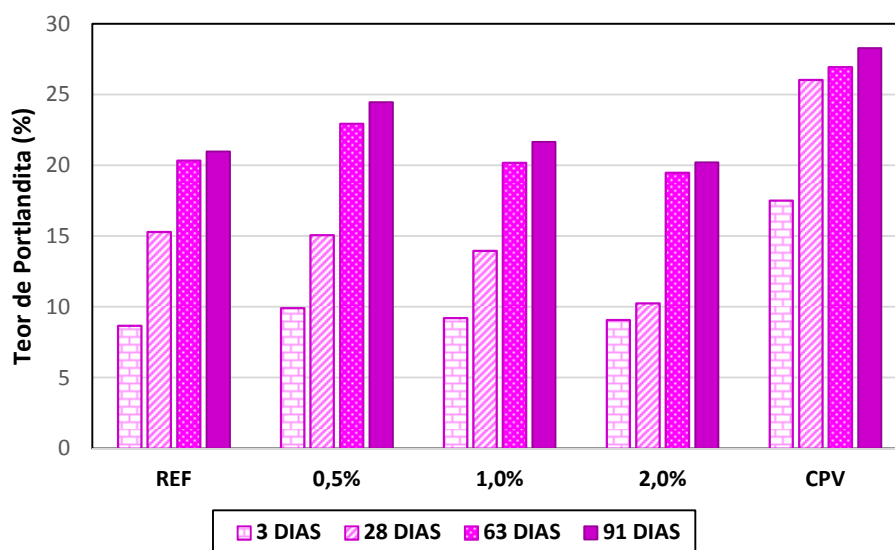
Fonte: A autora.

Nota-se o baixo teor de monossulfoaluminato, proveniente da conversão da etringita, que ocorre devido à baixa concentração de aluminatos presentes nos cimentos e por se tratar de um hidrato pouco cristalino (ROMANO *et al.*,2016). É possível observar ainda a presença dos hidratos hemicarboaluminato e

monocarboaluminato, formados pelo  $\text{CO}_2$  presente no próprio cimento, possivelmente incorporado a ele pelo ar durante as etapas de moagem (MELO, 2010).

A partir dos gráficos apresentados nas Figuras 68 e 69 é possível acompanhar a evolução da formação dos compostos hidratados da portlandita e etringita, ao longo do tempo. Por meio da Figura 68, é possível observar que a formação de portlandita é intensificada com a adição de 0,5% de  $\text{TiO}_2$  ao clínquer. Fato que pode ser observado em todas as idades de cura. Este resultado corrobora com os resultados de caracterização mineralógica do clínquer com 0,5% de  $\text{TiO}_2$ , que apresenta maior teor de alita ( $\text{C}_3\text{S}$ ) em sua composição, uma vez que os silicatos, sobretudo a alita, liberam cal na forma de portlandita (QUARCIONI, 2008). Nota-se, também, que as concentrações de portlandita diminuíram para os cimentos com teores superiores a 1,0% de  $\text{TiO}_2$  no clínquer. Este decréscimo pode estar relacionado ao efeito retardador do titânio presente no resíduo, identificado na análise de calorimetria. Para o cimento com 0,5% de  $\text{TiO}_2$ , o maior teor de alita, possivelmente, teve efeito preponderante em relação ao efeito retardador do titânio.

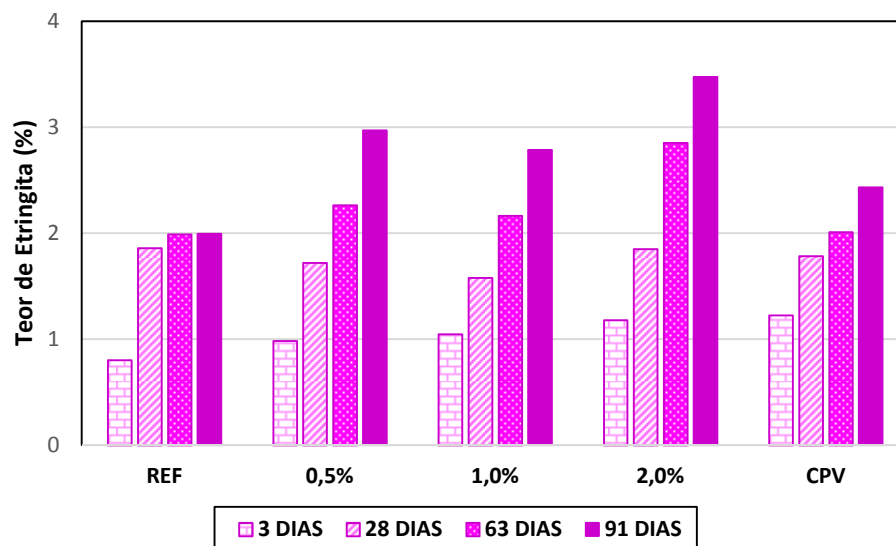
Figura 68 – Teores da fase portlandita (%) presente nas pastas dos cimentos experimentais e do cimento CP V ARI, determinada por meio do método de Rietveld, aos 3, 28, 63 e 91 dias de idade.



Fonte: A autora.



Figura 69 - Teores da fase etringita (%) presente nas pastas dos cimentos produzidos experimentalmente e do cimento CP V ARI, determinada por meio do método de Rietveld, aos 3, 28, 63 e 91 dias de idade.



Fonte: A autora.

Pode-se observar na Figura 68 que a formação de etringita foi superior no cimento contendo 2% de TiO<sub>2</sub>, a partir dos 28 dias e que, aos 91 dias, a presença desta fase foi maior para os cimentos que continham maiores teores de TiO<sub>2</sub>. Isto pode estar associado ao fato de que os polimorfos do C<sub>3</sub>A (ortorrômbico ou cúbico) podem influenciar a quantidade de etringita formada (ZULUAGA *et al.*, 2017), pois, na presença de gipsita, o C<sub>3</sub>A ortorrômbico pode se apresentar como mais reativa, quando comparada ao C<sub>3</sub>A cúbico. Este fenômeno foi também verificado em estudos realizados por Kirchheim (2008) e Stephan e Wastuba (2006). Conforme observado anteriormente, os clínqueres contendo MNR possuem maiores concentrações de C<sub>3</sub>A ortorrômbico, devido a presença álcalis no resíduo (GOBBO, 2003). Alonso e Puertas (2015) estudaram o comportamento de clínqueres produzidos com incorporação de Na<sub>2</sub>O, e observaram seu efeito em fases de C<sub>3</sub>A, alterando sua forma de cúbica para ortorrômbica.

## 4.5 Análise de emissão de CO<sub>2</sub> e consumo energético

### 4.5.1 Análise de Emissão de CO<sub>2</sub>

A emissão média mundial de CO<sub>2</sub> gerada durante a produção de cimento Portland, é de 630kg de CO<sub>2</sub> por tonelada de cimento produzido (WCSD, 2016), sendo que 85% desta emissão (540kg de CO<sub>2</sub>/t de cimento), é oriunda da descarbonatação do calcário, durante o processo de clínquerização (HASANBEIGI; PRIVE; LIN, 2012). A Tabela 29 apresenta a quantificação das emissões de CO<sub>2</sub> geradas pela descarbonatação da farinha dos clínqueres experimentais.

Tabela 29 - Quantificação de emissão de CO<sub>2</sub> por tonelada de clínquer produzido.

<b>Cimento</b>	<b>Teor de CaO na composição (%)</b>	<b>Descarbo-natação (%)</b>	<b>Emissão de CO<sub>2</sub>/t de farinha (kg)</b>	<b>Emissão de CO<sub>2</sub>/t de clínquer (kg)</b>
<b>Referência</b>	64,60	33,49	334,90	503,53
<b>0,5% TiO<sub>2</sub></b>	61,30	33,45	334,50	502,63
<b>1,0% TiO<sub>2</sub></b>	60,02	32,74	327,40	486,77
<b>2,0% TiO<sub>2</sub></b>	58,20	32,36	323,60	478,41

Fonte: A autora.

Considerando a emissão média de CO<sub>2</sub> por tonelada de clínquer Portland produzido (540 kg/t), as emissões observadas na Tabela 29, para todos os cimentos experimentais, foram inferiores. Ressalta-se que a redução de 6,75% (36,47 kg de CO<sub>2</sub> por tonelada de clínquer) na emissão de CO<sub>2</sub> no cimento de referência, e uma redução de até 11,40% (61,59 kg de CO<sub>2</sub> por tonelada de clínquer) no cimento contendo 2% de TiO<sub>2</sub>.

### 4.5.2 Análise do Consumo Energético

A Tabela 30 compara o consumo energético durante a etapa de clínquerização, para o cimento experimental contendo 0,5% de TiO<sub>2</sub> incorporado à farinha do clínquer, que obteve melhor desempenho em todas as análises, produzido a 1340°C e para o cimento Portland industrial.

O desempenho do cimento com 0,5% de  $\text{TiO}_2$  incorporado na farinha do clínquer foi semelhante ao do cimento Portland industrial analisado, o que corrobora para a sua viabilidade. Isto porque, além de haver uma redução no consumo energético, com a redução de temperatura de formação das fases do clínquer, há também menor quantidade de combustível necessária para o processo, emitindo menos  $\text{CO}_2$  para o meio ambiente, tornando mais uma vez o cimento experimental ecoeficiente.

Tabela 30 - Comparação de consumo energético por tonelada de clínquer produzido.

<b>Cimento</b>	<b>Temperatura de clinquerização (°C)</b>	<b>Tempo de clinquerização (h)</b>	<b>Consumo energético (kW.h/t de clínquer)</b>
Cimento industrial	1450	4,83	24,20
Cimento Experimental	1340	4,47	22,35

Fonte: A autora.

Apesar do processo de clinquerização ser responsável por somente 22% da energia consumida na produção de cimento Portland, verificou-se uma redução significativa em seu consumo (7,6%), quando o  $\text{TiO}_2$  é incorporado na composição da farinha que será clinquerizada. Assim, estima-se uma economia de aproximadamente R\$ 64,8 milhões anualmente, considerando uma produção de 70 milhões de toneladas e a tarifa energética de R\$ 0,50 por kW.h. Os valores apresentados são apenas resultados absolutos, onde não foram consideradas outras formas de consumo energético, porém, é possível encontrar resultados relativos, considerando outras formas de energia, utilizando a taxa referente a economia (7,4%), como um fator de conversão.



## 5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se o bom desempenho do clínquer produzido com a incorporação de MNR, em proporções específicas, tendo muitos estudos ainda a serem realizados para comprovar sua viabilidade. Utilizando esse resíduo na produção do clínquer, reduz-se o impacto ambiental ao fornecer um destino ambientalmente seguro para o resíduo. Além do ganho ambiental, o MNR atua como mineralizante no processo de clinquerização, sendo responsável por acelerar as reações e, por conseguinte, aumentar o tamanho dos cristais de silicatos.

Com isso, a partir dos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se apresentar as seguintes considerações:

- Quanto ao desempenho dos clínqueres produzidos;
  - Todas as fases principais ( $C_2S$ ,  $C_3S$ ,  $C_3A$  e  $C_4AF$ ) foram formadas nos clínqueres de FSC 98% com a utilização do MNR em substituição parcial ao calcário, em temperaturas significativamente inferiores a  $1450^{\circ}C$ , reduzindo o consumo de energia durante o processo de clinquerização;
  - O MNR atua como mineralizante, acelerando as reações no processo de clinquerização e aumentando o tamanho dos cristais de silicatos;
  - O MNR promoveu uma maior formação de fase líquida, tornando as microestruturas dos clínqueres mais densas;
  - O MNR favoreceu o processo de moagem dos clínqueres, reduzindo assim, o consumo de energia necessária durante esse processo.
- Quanto à hidratação dos cimentos:
  - Há uma redução no calor de hidratação contendo incorporação de  $TiO_2$ , que acontece devido à ação de precipitados de titânio que atuam como uma barreira difusiva, coberta pela superfície de  $C_3S$  hidratada, atrasando a hidratação.
- Quanto ao desempenho dos cimentos experimentais:

- Todos os cimentos experimentais apresentaram desempenho mecânico semelhante ao cimento Portland comercial (CP V-ARI);
- Os cimentos submetidos ao ensaio de expansibilidade a quente atendem a exigência da norma, com expansão menor que o limite de 5mm.

De modo geral, observou-se que o processo de mineralização apresentado possibilita a redução da ação impactante do crescimento tecnológico sobre o meio ambiente, sem abrir mão da qualidade do produto. Com o desenvolvimento de clínqueres a partir da incorporação do MNR, as matérias-primas naturais serão preservadas, acarretando na eliminação sustentável do resíduo, que passa a ser um sub-produto.

Com a utilização do MNR é esperada maior produtividade do processo (menor perda de massa) e menor emissão de CO<sub>2</sub>, já que a utilização do resíduo diminui a quantidade de calcário utilizada, além de menor consumo energético.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O clínquer produzido a partir de farinhas contendo MNR em sua composição é um material de elevado potencial econômico e ambiental, cujo o desafio para seu aperfeiçoamento são contínuas pesquisas. Dentro os diversos estudos que ainda precisam ser desenvolvidos e aprofundados, sugere-se os seguintes tópicos:

- Avaliação de clínqueres produzidos com  $\text{TiO}_2$  bruto, para comparação com os clínqueres produzidos com MNR;
- Estudos para quantificar a emissão de  $\text{CO}_2$  em todas as etapas de produção do cimento de MNR e Portland;
- Avaliação de clínqueres produzidos com diferentes dimensões, a fim de se obter melhor trabalhabilidade em análise de microscopia e verificar qual seria a influência na formação de suas fases;
- Avaliação da resistência à compressão dos cimentos experimentais em escala reduzida, porém com dimensões maiores do que as adotadas neste trabalho;
- Utilização da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para monitoramento da hidratação de pastas de cimentos contendo MNR.





## 7. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. Guia básico de utilização do cimento Portland. **Boletim Técnico**. São Paulo: ABCP, 2002.

\_\_\_\_\_. **NBR 7215**: cimento *Portland* - determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1997.

\_\_\_\_\_. **NBR 10004**: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. **NBR 10007**: amostragem de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. **NBR 11579**: cimento *Portland* — determinação do índice de finura por meio da peneira 75  $\mu\text{m}$  (no 200). Rio de Janeiro, 2013.

\_\_\_\_\_. **NBR 11582**: cimento *Portland* – determinação da expansibilidade Le Chatelier. Rio de Janeiro, 2016.

ALBUQUERQUE, D. D. M.; ANDRADE NETO, J. S.; AMORIM JUNIOR, N. S.; SANTOS, V. S. ; RIBEIRO, D. V. . Evaluation of the Influence of the Waste Originated by the Production of Titanium Dioxide (URM) on the Physical-Mechanical Properties of Coating Mortars. **In: 8th International Conference on Advanced Materials Research**, v.8. p.R25-1-R25-6. Fukuoka/Japão, 2018.

ALBUQUERQUE, D. D. M.; AMORIM JUNIOR, N. S.; SANTOS, V. S.; RIBEIRO, D.V. . Avaliação das propriedades físicas e da capacidade fotocatalítica das argamassas contendo resíduo proveniente da produção do dióxido de titânio (MNR). **In: XII Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas (SBTA 2017)**, v. 12. p. 1-10. São Paulo, 2017.

ALONSO, M.M.; PUERTAS, F. Adsorption of PCE and PNS superplasticisers on cubic and orthorhombic C3A. Effect of sulfate. **Construction and Building Materials**, Vol. 78, pp. 324-332, 2015.

ASSUNÇÃO, L. T. de; CARVALHO, G. F. de; BARATA, M. S. Avaliação das propriedades das argamassas de revestimento produzidas com resíduos da construção e demolição como agregado. **Exacta**, São Paulo, v.5, n.2, p. 223-230, jul./dez. 2007.

BAESSO, Joelson; HAJJAJI, Walid; SENFF, Luciano; CHOTOLI, FABIANO F.; BATISTA, João A. L.; NANDI, Vitor S. Obtenção de Clínquer Belítico a partir de Resíduos. **Cerâmica Industrial**, v. 17, n. 5-6, p. 38-41, 2012.

BENMOHAMED, M.; ALOUANI, R.; JMAYAI, A.; AMARA, A. B. H.; RHAJEM, H. B. Morphological Analysis of White Cement Clinker Minerals: Discussion on the Crystallization-Related Defects. **International Journal of Analytical Chemistry**, Vol. 2016, Article ID 1259094, 10 pages, 2016.

BISHOP, M.; BOTT, S.; BARRON, A.R. A New Mechanism for Cement Hydration Inhibition: Solid-State Chemistry of Calcium Nitrilotris(methylene) triphosphonate, **Chemistry of Materials**, V.15 (16), 2003.

BOGUE, R. H. Calculation of the Compounds in Portland Cement. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 1, n. 4, p. 192, oct. 1929.

BULLARD, J. W.; JENNINGS, H. M.; LIVINGSTON, R.A.; NONAT, A.; SCHERER, W.; SCHWEITZER, J.S. SCRIVENER, K. L.; THOMAS, J. Mechanisms of cement hydration, **Cement and Concrete Research**, Vol. 41 pp.1208–1223, 2011.

BURUBERRI, L.H.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J.A. Preparation of clinker from paper pulp industry wastes, **Journal of Hazardous Materials**, Vol. 286, No. 09, pp. 252-260, 2015.

CARRIJO, Priscila M. **Análise da influência da massa específica de agregados graúdos provenientes de resíduos de construção e demolição no desempenho mecânico do concreto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. USP, 2005.

CASAGRANDE, César A. **Estudo da incorporação de partículas de titânia em argamassas fotocatalíticas**. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGMAT, 2012.

CENTURIONE, S. L. **Influência das características das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer Portland**. (Dissertação de Mestrado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1993. 154 p.

CENTURIONE, Sérgio L.; KIHARA, Yushiro. A mineralização do clínquer de cimento Portland com fluorite e sulfato de calico e seus benefícios tecnológicos. **Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica**. São Paulo, 2000.

CHEN, I. A.; JUENGER, M. Incorporation of coal combustion residuals into calcium sulfoaluminate-belite cement clinkers. **Cement & Concrete Composites**, V. 34, N. 8, p. 893-902.

CINCOTTO, A. M. Reações de Hidratação e Pozolânicas. In: ISAIA, C. G. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: IBRACON, v. 1, Cap. 11, 2011.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. *Resolução CONAMA n. 307*. Brasília, 2002.

COSTA, C.; CARVALHO, P. A.; BORDADO, J. C.; NUNES, A. Estudo de Argamassas de Base Cimentícia por Microscopia Electrónica de Varrimento. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v.21 n.3-4, Lisboa, 2009.

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

COSTA, Eugênio B. **Aproveitamento do resíduo de anodização do alumínio na produção do cimento sulfoaluminato de cálcio belítico.** Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 2013.

COSTA, E.B.; GUERREIRO, A. Q.; NOBRE, T. R. S.; KIRCHHEIM, A. P.; MANCIO, M. Cimentos Portland e Sulfoaluminato de Cálcio Belítico: quantificação da emissão de CO<sub>2</sub> pela decomposição da matéria-prima. **Anais do 54º Congresso Brasileiro do Concreto**, 54°CBC, Maceió, AL, 2012.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e preparação de amostras. Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Edição do CEMM - Centro de Microscopia e Microanálises do IDÉIAPUCRS - Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento. 60p., 2007.

FIGUEIREDO, Samia C. **Estudo exploratório de incorporação da lama de filtros rotativos a vácuo (LFRV), gerada na Millennium Inorganic Chemicals, em uma matriz cerâmica vermelha.** Dissertação de Mestrado - Mestrado profissional em gerenciamento e tecnologias ambientais no processo produtivo. Universidade Federal da Bahia – UFBA, 2008.

GOBBO, Luciano de Andrade. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento *Portland*.** Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. USP: São Paulo, 2009.

GOBBO, Luciano de Andrade. **Os compostos do clínquer Portland: Sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld.** Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. USP: São Paulo, 2003.

GOMES, M.; BRITO, J.; BRAVO, M. Mechanical Performance of Structural Concrete with the Incorporation of Coarse Recycled. **Concrete and Ceramic Aggregates.** Journal of Materials in Civil Engineering, V.26, N.10, 2014.

GUMEDE, M. T.; FRANKLIN, S. O. Studies on Strength and Related Properties of Concrete Incorporating Aggregates from Demolished Wastes: Part 1—A Global Perspective. **Open Journal of Civil Engineering**, V.4, N.4, p. 311-317, 2014.

HANAOR, D. A. H; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science.** Vol. 46, N<sup>o</sup>4, pp. 855-874, 2011.

HASANBEIGI, A.; PRICE, L.; LIN, E. Emerging energy-efficiency and CO<sub>2</sub> emission-reduction technologies for cement and concrete production: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Vol. 16, No. 08, Pp. 6220-6238, 2012.

HERRADOR, R.; PÉREZ, P.; GARACH, L.; ORDÓÑEZ, J. Use of Recycled Construction and Demolition Waste Aggregate for Road Course Surfacing. **Journal of Transportation Engineering**, V.138, N.02, p.182-190, 2012.

HORKOSS, Sayed; LTEIF, Roger; RIZK, Toufic. The effect of clinker SO<sub>3</sub> on the mineralogical composition of the cement and its expected impact on sulfate resistance level. **Advances in Cement Research**, Volume 23, No 4, 2011, pp. 193-201.

JESIONOWSKI, Teofil. Modification and characterization of titanium dioxide surface, **Pigment & Resin Technology**, Vol. 30, No. 5, pp.287 - 295, 2001.

KATYAL, N. K.; PARKASH, R.; AHLUWALIA, S. C.; SAMUEL, G. Influence of titânia on the formation of tricalcium silicate. **Cement and Concrete Research**. Vol. 29, p 355-359, 1999.

KIRCHHEIM, Ana Paula. **Aluminatos tricálcico cúbico e ortorrômbico : análise da hidratação in situ e produtos formados**. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre, 2008.

LEIVA, C.; SOLÍS-GUZMÁN, J.; MARRERO, M.; ARENAS, C. G. Recycled blocks with improved sound and fire insulation containing construction and demolition waste. **Waste Management**, v. 33, n. 3, p. 663–671, 2013.

LIN, K. L.; WU, H. H.; SHIE, J. L.; HWANG, C. L.; CHENG, A. Recycling waste brick from construction and demolition of buildings as pozzolanic materials. **Waste Management & Research**, V.28, N.07, p1-7, 2010.

LOTHENBACH, B.; SAOUT, G. L.; GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K. Influence of limestone on the hydration of Portland cements, **Cement and Concrete Research**, Vol. 38, pp. 848–860, 2008.

LOTHENBACH, B.; DURDZIŃSKI P.; WEERDT K. Thermogravimetric analysis, In: **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**, Editado por Karen Scrivener, Ruben Snellings, Barbara Lothenbach, 530p., 2016.

LUIZ, L. C., VARELLA, C. S. F., SILVA, D. D. M., BRANDÃO, D. L., BATISTA, R. T., FREITAS, R. P. Utilizando Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) para Comparação de Medicamentos Genéricos e Similar com o seu

Referência. **Revista Brasileira de Ciências da Saúde**, v. 19, n. 3, p. 179-186, 2015.

MA, Bing.; LI, Xuerun.; SHEN, Xiaodong.; MAO, Yuyi; HUANG, Hong. Enhancing the addition of fly ash from thermal power plants in activated high belite sulfoaluminate cement. **Construction and Building Materials**, v.52, n. 15, p. 261-266, 2014.

MA, X.; CHEN, H.; WANG, P. Effect of  $TiO_2$  on the Formation of Clinker with High  $C_3S$ . **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci.** Vol. 04, Nº 5, pp. 830-833, 2009.

MARINGOLO, V. **Clínquer co-processado: produto de tecnologia integrada para sustentabilidade e competitividade da indústria de cimento**. Tese [Doutorado]. Mineralogia Aplicada. Departamento de Mineralogia e Petrologia, São Paulo: Universidade de São Paulo, 2001.

MARTINS, P.; BRITO, J.; ROSA, A.; PEDRO, D. Mechanical performance of concrete with incorporation of coarse waste from the marble industry. **Materials Research**, v.17, N.05, p.1093-1101, 2014.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, J. M. **Concreto: Estrutura, Propiedades e Materiais**. 3. ed. São Paulo: Pini, 2014.

MELO, Carina G. M. **Avaliação da influência do NaCl em pastas de cimento Portland para cimentação de poços de petróleo em zonas evaporíticas**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

MELO, S. K. **Estudo da formação da etringita tardia em concreto por calor de hidratação do cimento**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geotecnia e Construção Civil. UFG, Goiânia, 2010.

MINDESS, S. Concrete Constituent Materials. In: NAWY, E., G. **Concrete Construction Engineering Handbook**. CRC Press, 2 ed, Boca Raton, USA, 2008.

MOTHÉ, Michelle Gonçalves. **Estudo do Comportamento de Ligantes Asfálticos por Reologia e Análise Térmica**. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M. aplicação das técnicas de picnometria de gás e de porosimetria de mercúrio à caracterização da madeira de *E. globulus*. **Silva Lusitana**, Vol. 10, Nº 02, pp. 207-216, 2002.

NDIAYE, Khadim; CYR, Martin; GINESTET, Stéphane. Durability and stability of an ettringite-based material for thermal energy storage at low temperature. **Cement and Concrete Research**, V. 99, Pp. 106–115, 2017.

NEVILLE, A.M.; BROOKS, J.J. **Tecnologia do Concreto**. 2ª Ed., Bookman, 2013.

NEVILLE, A.M. **Propriedades do Concreto** - 5ª Ed., Bookman, 2015.

PANI, A. K.; MOHANTA, H. K. Online monitoring of cement clinker quality using multivariate statistics and Takagi-Sugeno fuzzy-inference technique. **Control Engineering Practice**, Vol. 57, pp. 1–17, 2016.

PAULON, V.; KIRCHHEIN, A. P. **Nanoestrutura e Microestrutura do Concreto endurecido**. São Paulo: IBRACON, v. 1, 2011.

PECCHIO, Marcelo. A influência de fósforo, enxofre e estrôncio na mineralogia do clínquer *Portland*. **Dissertação de Mestrado**, Programa de Pós Graduação em Mineralogia e Petrologia. São Paulo, 2013.

POTGIETER, J.H.; HORNER, K. A.; POTGIETER, S. S.; WIRTH, W. Evaluation of the incorporation of a titanium dioxide producer's waste material in portland cement clinker. **Materials Letters**. Vol. 57, n°.1, pp. 157–163, 2002.

PORGIETER, J.H. Na Overview of Cement production: How “green” and sustainable is the industry?; **Environmental Management and Sustainable Development**, Vol. 1, N.02, 2012.

QUARCCIONI, V. A. Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento portland - estudo em pasta. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2008.

RIBEIRO, D. V. **Influência da adição de pó de retifica em uma matriz de cimento de fosfato de magnésio**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos: 2006.

RIBEIRO, D. V.; MORELLI, M. R. Influence of the addition of grinding dust to a magnesium phosphate cement matrix. **Construction and Building Materials**. Vol. 23, nº 9, pp. 3094–3102, 2009.

RIBEIRO, D. V. **Influência da adição da lama vermelha nas propriedades e na corrosibilidade do concreto armado**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos: 2010.

RIBEIRO, D. V.; SILVA, A. M. S.; LABRINCHA, J. A.; MORELLI, M. R. Estudo das reações alcalis-sílica associadas ao uso da lama vermelha em argamassas colantes e de revestimento. **Cerâmica**. V. 58, p. 90-98, 2012.

RIBEIRO, D. V.; FIGUEIREDO, S. C.; MACHADO, A. T.; DIAZ, F. R. V.; SOUZA, C. A. C. Evaluation of the Incorporation of Waste Generated from

Titanium Dioxide Manufacturing in Red Ceramics. **Materials Research**. V. 18, p. 98-105, 2015.

RIBEIRO, D. V.; FIGUEIREDO, S. C. ; MACHADO, Alexandre Teixeira ; SOUZA, Carlos Alberto Caldas ; DIAZ, F. R. V. . Effect of Titanium Dioxide Manufacturing Waste in Mechanical Properties of Red Ceramics. **Advanced Materials Research**, v. 1120-1121, p. 38-42, 2015.

RODRÍGUEZ, N.H.; RAMÍREZ, S.M.; VARELA, M. T. B.; DONATELLO, S.; GUILLEM, M.; PUIG, J.; FOS, C.; LARROTCHA, E.; FLORES, J. The effect of using thermally dried sewage sludge as an alternative fuel on Portland cement clinker production, **Journal of Cleaner Production**, Vol. 52, No. 01, pp. 94-102, 2013.

ROMANO, R.C.O.; FUJII, A.L.; SOUZA, R.B.; TAKEASHI, M. S.; PILEGGI, R.G.; CINCOTTO, M.A. Acompanhamento da hidratação de cimento Portland simples com resíduo de bauxita. **Cerâmica**, vol. 62 (2016) 215-223, 2016.

SANTOS, V. S. ; AMORIM JUNIOR, N. S. ; ALBUQUERQUE, D. D. M. ; MARIANI, B. B. ; ANDRADE NETO, J. S. ; RIBEIRO, D. V. . Avaliação da influência do resíduo proveniente da produção de dióxido de titânio (MNR) nas propriedades das argamassas. **In: 5º Encontro Nacional de Aproveitamento de Resíduos na Construção (ENARC 2017)**, v. 5. p. 503-518. Fortaleza, CE: Interactiva Networks do Brasil, 2017.

SCHOON, J.; HEYDEN, L. V.; ELOY, P.; GAIGNEUX, M.; BUYSSER, K.; DRIESSCHE, I.; BELIE, N. Waste fibrecement: An interesting alternative raw material for a sustainable Portland clinker production, **Construction and Building Materials**, Vol. 36, pp. 391-403, 2012.

SCRIVENER, Karen; JUILLAND, Patrick; MONTEIRO, Paulo, J.M. Advances in understanding hydration of Portland cement, **Cement and Concrete Research**, Volume 78, Part A, Pp. 38-56, 2015.

SHANG, D.; WANG, M.; XIA, Z.; HU, S.; WANG, F. Incorporation mechanism of titanium in Portland cement clinker and its effects on hydration properties, **Construction and Building Materials**, Vol. 146, No. 15, pp. 344-349, 2017.

SILVA, A. L. B. da; PEREIRA, F. F. A.; COSTA, G. L. S.; MARQUES, S. A. Concreto especial produzido a partir da substituição parcial do cimento *Portland* por resíduos de vidro. **Anais do IX Congresso de Iniciação Científica do IFRN**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte. Currais Novos: IX CONGIC, 2013.

SNIC - Sindicato Nacional das Indústrias de Cimento. 2016. Relatório Anual 2016. Disponível em: <<http://www.snic.org.br>>, acesso em: Dezembro, 2016.

SOHN, I.; WANG, W.; MATSUURA, H.; TSUKIHASHI, F.; MIN, D. J. Influence of TiO<sub>2</sub> on the Viscous Behavior of Calcium Silicates Melts Containing 17

mass% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 10 mass% MgO. **ISIJ International**, Vol. 52, No. 1, pp. 158-160, 2012.

STEPHAN, D.; DIKOUNDOU, S. N.; RAUDASCHL-SIEBER, G. Hydration characteristics and hydration products of tricalcium silicate doped with a combination of MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, **Thermochimica Acta**, Vol. 472, No1-2, pp. 64-73, 2008.

SVERAK, T.S.; BAKER, C.G.J.; KOZDAS, O. Efficiency of grinding stabilizers in cement clinker processing. **Minerals Engineering**, Vol. 43–44, pp. 52-57, 2013.

TARTUCE, R.; GIOVANNETTI, E. **Princípios básicos sobre concreto de cimento Portland**, 107p. São Paulo: PINI: IBRACON, 1990.

TAYLOR, H.F.W.; FAMY,C.; SCRIVENER, K.L. Delayed ettringite formation, **Cement and Concrete Research**, Vol. 31, No. 5, pp. 683-693, 2001.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. Thomas Telford Publishing, 2 ed., 480p. London, 1997.

TENÓRIO, J. A. S.; ARAÚJO, F. G. S.; PEREIRA, S. S. R.; FERREIRA, A. V.; ESPINOSA, C. R., BARROS, A. Decomposição da fase majoritaria do cimento Portland – Parte II: Alita com adições de Fe e Al. **Revista Escola de Minas**, V. 56, N. 02, p. 113-117, 2003.

VILAPLANA, A. S.G.; FERREIRA, V. J.; SABIRÓN, A.M.L.; ARANDA-USÓN, A.; LAUSÍN-GONZÁLEZ; BERGANZA-CONDE, C.; FERREIRA, G. Utilization of Ladle Furnace slag from a steelwork for laboratory scale production of Portland cement, **Construction and Building Materials**, Vol. 94, No. 30, pp. 837-843, 2015.

WANG, F.Z.; SHANG, D.; WANG, M.; HU, S.; LI, Y. Incorporation and substitution mechanism of cadmium in cement clínquer, **Journal of Cleaner Production**, Vol. 112, No 04, pp. 2292-2299, 2016.

WBCSD, World Business Council for Sustainable Development. **Cement Industry Energy and CO<sub>2</sub> Performance** - The Cement Sustainability Initiative (CSI), 2016.

ZULUAGA, L.; TOBÓN, J.; ARANDA, M.; SANTACRUZ, I.; TORRE, A. G. Clinkering and hydration of belite-alite-ye´elimito cement, **Cement and Concrete Composites**, Vol. 80, pp. 33-341, 2017.