



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO, ENERGIA E AMBIENTE
CENTRO INTERDISCIPLINAR DE ENERGIA E MEIO AMBIENTE (CIEnAm)
DOUTORADO EM CIÊNCIAS, ENERGIA E AMBIENTE**

TIAGO ASSUNÇÃO SANTOS

TESE

**OBTENÇÃO DE CLÍNQUER PORTLAND A PARTIR DA
UTILIZAÇÃO DO FINO DE ROCHA GRANÍTICA (FRG) E DO
RESÍDUO DE TELHAS DE CIMENTO-AMIANTO (RCA) COMO
MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS**

Salvador
2021

TIAGO ASSUNÇÃO SANTOS

**OBTENÇÃO DE CLÍNQUER PORTLAND A PARTIR DA
UTILIZAÇÃO DO FINO DE ROCHA GRANÍTICA (FRG) E DO
RESÍDUO DE TELHAS DE CIMENTO-AMIANTO (RCA) COMO
MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências, Energia e Ambiente e ao Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente da Universidade Federal da Bahia, como requisito final para obtenção do grau de Doutor em Ciências, Energia e Ambiente.

Orientadores: Prof. Dr. Daniel Vêras Ribeiro
Prof. Dr. Marcelo Strozi Cilla

Agência Financiadora: CAPES

Salvador
2021

Assunção Santos, Tiago
OBTENÇÃO DE CLÍNQUER PORTLAND A PARTIR DA
UTILIZAÇÃO DO FINO DE ROCHA GRANÍTICA (FRG) E DO
RESÍDUO DE TELHAS DE CIMENTO-AMIANTO (RCA) COMO
MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS / Tiago Assunção Santos. --
Salvador, 2021.

235 f. : il

Orientador: Daniel Véras Ribeiro.

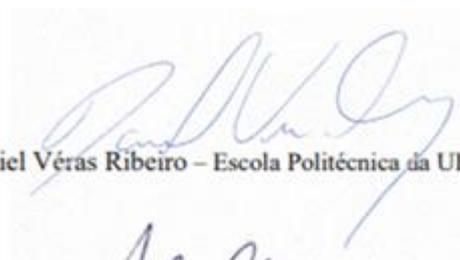
Coorientador: Marcelo Strozi Cilla.

Tese (Doutorado - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO,
ENERGIA E AMBIENTE) -- Universidade Federal da Bahia,
Campus Ondina, 2021.

1. Meio Ambiente. 2. Cimento Portland. 3. Clínquer
Portland. 4. Resíduos Sólidos. I. Véras Ribeiro,
Daniel. II. Strozi Cilla, Marcelo. III. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
TIAGO ASSUNÇÃO SANTOS
APRESENTADA AO DOUTORADO DE ENERGIA E AMBIENTE, DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, EM 07 DE OUTUBRO DE 2021.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Daniel Vêras Ribeiro – Escola Politécnica da UFBA (Orientador)

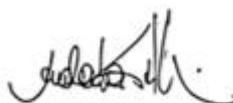


Prof. Dr. Marcelo Strozi Cilla - Escola Politécnica da UFBA (Orientador)

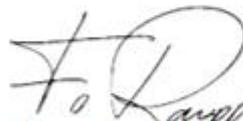
Assinado por : **João António Labrincha Baptista**
Num. de identificação: 06052832
Data: 2021.10.08 07:59:04+01'00'



Prof. Dr. João Labrincha - Univ. de Aveiro - Portugal (Examinador externo)



Profa. Dra. Ana Paula Kirchheim - UFRGS (Examinadora externa)



Prof. Dr. Fabiano Raupp-Pereira, UNESC (Examinador externo)



Prof. Dr. Cléber Marcos Ribeiro Dias - UFBA (Examinador externo)

PRODUÇÃO CIENTÍFICA ASSOCIADA À TESE

ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

GOMES, A. G.; SANTOS, T. A.; ANDRADE NETO, J. S.; RIBEIRO, D. V. Mineralogical analysis of Portland clinker produced from the incorporation of granitic rock fines (GRF). *Key Engineering Materials*, v. 803, p. 309-313, 2019.

CARNEIRO, G.O; SANTOS, T. A.; SIMONELLI, G; CILLA, M. S.; RIBEIRO, D. V. DIAS, C. M. R. Thermal Treatment Optimization of Asbestos Cement Waste (ACW) Potentializing its use as alternative binder. *Journal of Cleaner Production*, p. 128801, 2021.

SANTOS, T. A.; ANDRADE NETO, J. S.; CILLA, M. S.; RIBEIRO, D. V. Influence of the content of alkalis (Na_2O and K_2O), MgO and SO_3 present in granite rock fines (GRF) for the production of Portland Clinker. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 34, p. 04021464, 2021.

SANTOS, T. A.; CILLA, M. S.; RIBEIRO, D. V. Use of asbestos cement waste (ACW) as mineralizer in the production of Portland cement with low CO_2 emission and lower energy consumption. *Journal of Cleaner Production*, v. 335, p. 13006, 2022.

ARTIGO PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSO

CARNEIRO, G. O.; SANTOS, T. A.; RIBEIRO, D. V.; CILLA, M. S.; DIAS, C. M. R. Tratamento térmico de resíduos de cimento-amianto (RCA) visando a eliminação da crisotila para a produção de ligante alternativo. In: 62° Congresso Brasileiro de Concreto (62CBC), 2021, Florianópolis, SC. Anais do 62° Congresso Brasileiro de Concreto (62CBC). São Paulo, SP: IBRACON, 2021. v. 62. p. 2271-1-2271-16.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Rosalice e Tadeu, à minha esposa, Milena, as minhas tias Gal (*in memorian*) e Toinha (*in memorian*), minha avó Eliza (*in memorian*). Sem o apoio deles a realização deste trabalho não seria possível.

AGRADECIMENTOS

A Deus, presente em todos os momentos da minha vida;

Aos meus pais Tadeu e Rosa que são os pilares da minha história e dessa árdua caminhada e que estiveram sempre comigo além do carinho, amizade, apoio, dedicação e incentivos constantes durante esta jornada. Sem vocês nada disso seria possível;

A minha esposa Milena, por seu amor e apoio durante a execução deste trabalho, passando-me tranquilidade nos momentos de aflição;

A minha Tia Toinha (*in memoriam*) que faz parte desta história e foi uma das maiores incentivadoras;

Ao meu Tio Joaquim por estar sempre presente em todas as etapas da minha vida;

Ao meu amigo e parceiro Tito por está comigo nesta reta final e ser importante nesta etapa do processo;

Ao meu irmão Ícaro (Xucro) que posso contar a qualquer momento e por sempre me incentivar nos momentos difíceis;

Ao meu irmão Thiago Santana (Cudy) que me apoiou em diversas etapas da minha vida;

Ao meu primo e amigo Alexandre (Xandy), pelas conversas, pelo apoio e pelos conselhos. Te agradeço imensamente por está comigo durante esta fase;

Aos meus sogros Dona Rita e Adriano (Dricão) pelo constante apoio durante esta jornada.

A Adelson pelo suporte durante este processo. O seu apoio foi fundamental para que eu pudesse superar algumas dificuldades e cumprir esta etapa.

Ao professor Daniel Vêras pela oportunidade e confiança concedida de participar durante 7 anos do LEDMa. Agradeço também, pela amizade construída, pela paciência, pelo apoio nos momentos difíceis, pela orientação e por disponibilizar a estrutura para realização deste trabalho;

Ao professor Marcelo Cilla pela coorientação durante estes 4 anos de pesquisa;

Ao professor Cléber Dias pela parceria em alguns artigos e pelas discussões que resultaram em melhoria para este trabalho;

Ao aluno de iniciação científica André pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho e nos ensaios realizados;

Ao amigo/irmão Silas (Sila) que tive a oportunidade de conhecer no mestrado. Agradeço pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho, nos ensaios realizados, pelos incentivos nos momentos de dificuldade e pela amizade construída;

Ao amigo Nilson (Nelson) pela amizade construída, pelo apoio nas atividades laboratoriais em diversos momentos e pelos conselhos;

Ao meu amigo/irmão e parceiro de pesquisa José (Zezito), pelas incessantes conversas que contribuíram para evolução deste trabalho e pelo incentivo. Com certeza levarei esta amizade para toda a minha vida;

Ao meu amigo/irmão Gessivaldo (Gessi) que o doutorado me presenteou, pela irmandade construída, pelos incentivos nos momentos de dificuldade, pelo apoio nos momentos de ansiedade, discussões construtivas e ajuda incondicional na reta final desta pesquisa;

Ao meu amigo Henrique (Rickson), pela amizade construída, pelo companheirismo e apoio incondicional em todos os momentos;

A minha amiga Adriana pela amizade construída durante todos estes anos de laboratório;

A minha amiga Thaís (Thai) pelo carinho e amizade. Tenha certeza de que os dias no laboratório com você eram menos cansativos;

A minha amiga e parceira de resenha Bruna Silva (Miga) pelas conversas, pelos conselhos, pelo apoio e, com certeza, pelas risadas.

Aos colegas/ex-integrantes do LEDMa Bruna Mariani, Adriana, Vitor, Mavisson, Maria Paula, Diana, Elisama, Ruan, Igor Brumano, Igor Parente, Tatiana, Fernanda, Mariana Rivetti e Mariana Penha. Durante estes 7 anos todos estes tiveram uma participação na minha jornada no LEDMa;

Registro aqui meus agradecimentos ao técnico Paulo por todo apoio, pelas várias risadas, conversas e ensinamentos;

Agradeço também aos técnicos Ricardo e Geová (Mano) e ao GEOAMB por toda assistência e disponibilidade em algumas atividades laboratoriais.

À professora Sirlene e ao aluno de iniciação científica Matheus Cunha pelo apoio incondicional em nas análises de termogravimetria realizadas neste trabalho;

Ao professor Paulo Roberto Lima (UEFS) e ao doutorando Adilson Arruda pelo apoio nas análises de granulometria à laser das matérias primas;

Ao Laboratório de Cimentos Ecoeficientes (LINCE) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (URFGS) em especial a professora Ana Paula Kirchheim (UFRGS), aos

alunos Marlon Longhi (URFGS) e José Andrade (UFRGS) pelas análises de granulometria à laser e termogravimetria;

Ao IFBA, na figura do 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;

À Mizu Cimentos Especiais, pela doação, do calcário, da argila e da gipsita;

À CAPES pelo apoio financeiro que permitiu a realização deste trabalho.

“Não sobrevive a espécie mais forte, mas a que se adapta à mudança”.

Charles Darwin

RESUMO

O processo de produção do cimento Portland é responsável por elevados impactos ambientais, com a exploração das jazidas dessas matérias-primas e emissão de grandes quantidades de CO₂. Neste contexto, o presente trabalho teve como principal objetivo analisar a viabilidade técnica do uso dos finos de rocha granítica (FRG), resíduo gerado no processo de produção de agregados para a construção civil e da telha de resíduo de cimento-amianto (RCA), visando a confecção de cimento Portland. Em relação aos FRG, observou-se que não há trabalhos que tenham como objetivo utilizar este resíduo na produção de clínquer Portland como substituto parcial da argila. Quanto aos RCA, notou-se que escassez de pesquisas que tenham como objetivo analisar o potencial deste resíduo como mineralizante. Para isto, as matérias primas foram caracterizadas física, química e mineralogicamente e, a partir destes resultados, foi proposta a produção de dois tipos de cimento. Primeiramente foi produzido o cimento referência contendo aproximadamente 95% de calcário e 5% de argila, em massa, com clínquerização na temperatura de 1450 °C. Em seguida, foi produzido o segundo tipo de cimento com substituindo a argila FRG, nos teores de 25%, 50%, 75% e 100%, em massa, com clínquerização na temperatura de 1450 °C. Na produção do terceiro tipo de cimento, a mistura calcário e argila foi substituída pelo RCA, nos teores de 24%, 49%, 74% e 86%, em massa, com clínquerização nas temperaturas de 1450 °C, 1400 °C, 1350 °C e 1300 °C. Os cimentos produzidos foram caracterizados por meio de análise físico-mecânica e da expansibilidade, avaliação da hidratação (calorimetria) e formação de fases (DRX e Termogravimetria). Para os cimentos produzidos com FRG observou-se que houve um aumento do teor de alita (C₃S), quando comparado ao cimento referência, sendo que para aqueles com teores de 50% e 100% de FRG na farinha do clínquer foram observadas resistências mecânicas similares à observadas no cimento de referência, apesar de não impactar na emissão de CO₂. Para os cimentos produzidos com RCA, verificou-se que aqueles produzidos a 1350 °C e com 74% de substituição da mistura argila-calcário por RCA apresentaram resistência mecânica similar à observada no cimento de referência (sem adição de RCA), além de menores emissão de CO₂ e consumo energético.

Palavras-chave: cimento Portland, clínquer Portland, finos de rocha granítica, resíduo de cimento-amianto.

ABSTRACT

The Portland cement production process is responsible for high environmental impacts, with the exploration of deposits of these raw materials and emission of large amounts of CO₂. In this context, the main objective of the present work was to analyze the technical feasibility of using granitic rock fines (GRF), waste generated in the process of producing aggregates for civil construction and asbestos cement waste tile (ACW), aimed at making Portland cement. Regarding the GRF, it was observed that there are no studies that aim to use this residue in the production of Portland clinker as a partial substitute for clay. As for the RCA, it was noted that there is a lack of research aimed at analyzing the potential of this residue as a mineralizer. For this, the raw materials were characterized physically, chemically and mineralogically and, based on these results, the production of two types of cement was proposed. First, the reference cement was produced, containing approximately 95% of limestone and 5% of clay, by mass, with clinkerization at a temperature of 1450 °C. Then, the second type of cement was produced, replacing FRG clay, in the contents of 25%, 50%, 75% and 100%, by mass, with clinkerization at a temperature of 1450 °C. In the production of the third type of cement, the limestone and clay mixture was replaced by RCA, at levels of 24%, 49%, 74% and 86%, by mass, with clinkerization at temperatures of 1450 °C, 1400 °C, 1350 °C and 1300 °C. The cements produced were characterized by physical-mechanical and expandability analysis, evaluation of hydration (calorimetry) and phase formation (XRD and Thermogravimetry). For cements produced with GRF it was observed that there was an increase in the alite content (C₃S), when compared to the reference cement, and for those with 50% and 100% GRF content in the clinker flour, similar mechanical strengths were observed in the reference cement, although it does not impact CO₂ emission. For cements produced with ACW, it was found that those produced at 1350°C and with 74% replacement of the clay-limestone mixture by ACW had mechanical resistance similar to that observed in the reference cement (without the addition of ACW), in addition to lower CO₂ emission and energy consumption.

Keywords: Portland cement, Portland clinker, granitic rock fines, asbestos cement tile waste.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	Pág
Figura 1. Fibras de amianto crisotila in natura.	16
Figura 2. Representação do esquema estrutural tubular da crisotila, configurado em camadas octaédricas de Mg (OH) ₂ na superfície da seção transversal e sobrepondo a camada de SiO ₄	17
Figura 3. Transformações térmicas da crisotila e micrografias da forsterita e da crisotila.	19
Figura 4. Evolução da produção mundial de cimento a partir de 2010.	23
Figura 5. Cenário apresentando o alto consumo de cimento Portland no mundial.	24
Figura 6. Consumo total e per capita aparente de cimento no Brasil, a partir de 1965.	24
Figura 7. Evolução da emissão mundial de CO ₂ , na produção do cimento Portland, a partir de 2010.	26
Figura 8. Etapas de produção do cimento Portland.	27
Figura 9. Diagrama Ternário de fases CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , utilizado para dosagem e verificação das fases formadas no clínquer.	30
Figura 10. Influência do Fator de Saturação de Cal (FSC) na temperatura de clinquerização.	32
Figura 11. Influência do Módulo de Sílica (MS) na temperatura de clinquerização.	33
Figura 12. Influência do Módulo de Alumina (MA) na temperatura de clinquerização. ...	33
Figura 13. Esquema ilustrativo do forno rotativo utilizado no processo de clinquerização.	34

Figura 14. Reação entre os sólidos CaO e SiO ₂ para formação dos cristais de C ₂ S. a) Formação da camada de cristais de C ₂ S na interface dos sólidos SiO ₂ ; b) Difusão de íons Ca ²⁺ em direção ao SiO ₂ e formação de mais cristais C ₂ S e; c) Crescimento dos cristais de C ₃ S	35
Figura 15. Representação esquemática da formação dos cristais de C ₃ A e C ₄ AF. (a) Difusão de cátions Ca ²⁺ e formação da fase intermediária (C ₁₂ A ₇); (b) formação de aluminatos (C ₃ A e C ₄ AF) e; (c) crescimento dos cristais de C ₃ A e C ₄ AF.	36
Figura 16. Representação esquemática da formação dos cristais de C ₃ A e C ₄ AF. (a) Difusão de cátions Ca ²⁺ e formação da fase intermediária (C ₁₂ A ₇); (b) formação de aluminatos (C ₃ A e C ₄ AF) e; (c) crescimento dos cristais de C ₃ A e C ₄ AF.	37
Figura 17. Desenho esuemático da seção transversal de um grão de clínquer.	38
Figura 18. Faixa de temperatura para cada polimorfismo da fase C ₃ S na obtenção do clínquer de cimento Portland.	39
Figura 19. Diferentes polimorfos da belita e as suas temperaturas de transição.	40
Figura 20. Curva típica de fluxo de calor da hidratação do C ₃ A.	45
Figura 21. Curva típica de fluxo de calor da hidratação da alita.	46
Figura 22. Formação do C-S-H e a curva de liberação de calor com o decorrer do processo de hidratação do cimento.	48
Figura 23. Curva típica de liberação de calor durante o processo de hidratação do cimento Portland. Etapas de hidratação: (I) Estágio inicial; (II) Período de indução; (III) aceleração; (IV) desaceleração e; (V) Estágio final.....	49
Figura 24. Curva de fluxo de calor e quantidade de fases cristalinas nas primeiras horas da hidratação de sistemas bifásicos (92% alita e 8% C ₃ A, com adição de 4,1% de gipsita)..	50

Figura 25. Estrutura esquemática do C-S-H.	51
Figura 26. Micrografias obtidas por MEV da hidratação do C ₃ S após: (a) 1h30min, (b) 3h e (c) 6h.	52
Figura 27. Esquema apresentando a célula unitária triclinica da portlandita e a ligação química entre os íons Ca ²⁺ e O ²⁻	53
Figura 28. Micrografia obtida por MEV, apresentando um cristal de portlandita ao lado do gel C-S-H, após 28 dias de hidratação.	54
Figura 29. Representação esquemática da estrutura da etringita.	55
Figura 30. Micrografia obtida por MEV de cristais de etringita.	55
Figura 31. Figura esquemática da estrutura lamelar das fases AFm.	56
Figura 32. Micrografias obtidas por MEV mostrando cristais de monossulfato (hexagonais).	56
Figura 33. Micrografias de fases cimentícias, obtidas por MEV: (A) monocarboaluminato; (B) hemicarboaluminato; (C) strätlingite; (D) hydroxy-AFm.	57
Figura 34. Modelo da microestrutura da pasta de cimento hidratada.	58
Figura 35. Fluxograma das etapas que compõem o estudo.	63
Figura 36. Esferas das farinhas (A) e (B) clínquer antes do processo de clinquerização. .	70
Figura 37. (A) Forno modelo Nabertherm, modelo LHT 01/17 LB Speed, utilizado para calcinação dos clínqueres e (B) rotinas de temperatura de sinterização.	71
Figura 38. (A) Molde de aço inox utilizado para moldar os corpos de prova no formato cúbico e (B) ensaio em andamento	75

Figura 39. Agulhas de Le Chatelier, utilizadas para avaliar a expansibilidade do cimento devido à presença de MgO.....	76
Figura 40. Distribuição de tamanho de partículas dos finos de rocha granítica, do resíduo de cimento-amianto, do calcário e da argila.	80
Figura 41. Micrografia eletrônica de varredura da argila, , obtida por MEV.....	81
Figura 42. Micrografia eletrônica de varredura do calcário, obtida por MEV.	81
Figura 43. (A e B) Micrografia do FRG A, obtida por MEV.	82
Figura 44. (A e B) Micrografia do FRG B, obtida por MEV.	83
Figura 45. Micrografia do RCA após moagem, obtida por MEV.	83
Figura 46. Difratoograma de raios-X da argila.....	86
Figura 47. Difratoograma de raios-X do calcário	86
Figura 48. Difratoograma de raios-X da gipsita.	87
Figura 49. Difratoogramas de raios-X do FRG A.....	88
Figura 50. Difratoograma de raios-X do FRG B.	88
Figura 51. Difratoogramas de raios-X do resíduo de telha de cimento-amianto	89
Figura 52. Curvas termogravimétricas (TG/DTG) da argila.	90
Figura 53. Curvas termogravimétricas (TG/DTG) do calcário.....	91
Figura 54. Curvas termogravimétricas (TG/DTG) do resíduo de cimento-amianto.....	92
Figura 55. Difratoograma de raios-X obtido para do cimento Portland do tipo CP V ARI.93	
Figura 56. Difratoogramas de raios-X obtidos clínqueres produzidos com (A) FRG-A e B e (B) destaque para os picos na faixa 2θ entre 51 e 52° apresentando os polimorfos da alita (M ₁ e M ₃).	95

Figura 57. Distribuições do tamanho de partículas dos cimentos dos cimentos de referência (CIM-0 e CP V ARI) e com adição de 50% e 100% de FRG (A e B).....	102
Figura 58. (A) Curva da taxa de liberação de calor das pastas de cimento referência e com adição de FRG A e B nas farinhas de clínquer Portland durante as primeiras 72h de hidratação, com destaque (B) para as primeiras 8 horas.....	105
Figura 59. Taxa de calor acumulado de calor das pastas do cimento CP V, cimento de referência (sem adição de FRG) e com adição de FRG A e B nas farinhas de clínquer Portland, durante as primeiras 72 horas de hidratação.	108
Figura 60. Difratoograma de raios X das pastas de cimento, sem e com adição de FRG (A e B), após 1 dia de hidratação, com destaque para os picos na faixa 2θ entre (B) 8 a 20 ° e (C) 30 a 35 °	110
Figura 61. Difratoograma de raios X das pastas de cimento, sem e com adição de FRG (A e B), após 3 dias de hidratação, com destaque para os picos na faixa 2θ entre (B) 8 a 20 ° e (C) 30 a 35 °	111
Figura 62. Difratoograma de raios X das pastas de cimento, sem e com adição de FRG (A e B), após 7 dia de hidratação, com destaque para os picos na faixa 2θ entre (B) 8 a 20 ° e (C) 30 a 35 °	112
Figura 63. Difratoograma de raios X das pastas de cimento, sem e com adição de FRG (A e B), após 28 dia de hidratação, com destaque para os picos na faixa 2θ entre (B) 8 a 20 ° e (C) 30 a 35 °	113
Figura 64. Difratoograma de raios X das pastas de cimento, sem e com adição de FRG (A e B), após 91 dia de hidratação, com destaque para os picos na faixa 2θ entre (B) 8 a 20° e (C) 30 a 35 °	114

Figura 65. TG e DTG das pastas produzidas com os cimentos de referência (CIM-0) e com adição de 50% e 100% de FRG, aos 91 dias de idade.	116
Figura 66. Resistência à compressão axial das pastas produzidas com os cimentos de referência (CIM-0), CP V ARI e com adição de 50% e 100% de FRG em substituição à argila.	118
Figura 67. Difratomogramas de raios-X do clínqueres produzidos com teores de 24%, 49%, 74% e 86% de RCA em substituição à mistura calcário + argila, a 1300 °C e (B) destaque para as os picos na faixa 2θ entre 51 e 52 ° apresentando os polimorfos da alita (M ₁ e M ₃).	122
Figura 68. Difratomogramas de raios-X do clínqueres produzidos com teores de 24%, 49%, 74% e 86% de RCA em substituição à mistura calcário+argila, a 1350 °C e (B) destaque para as os picos na faixa 2θ entre 51 e 52° apresentando os polimorfos da alita (M ₁ e M ₃).	123
Figura 69. Difratomogramas de raios-X do clínqueres produzidos com teores de 24%, 49%, 74% e 86% de RCA em substituição à mistura calcário+argila, a 1400°C e (B) destaque para as os picos na faixa 2θ entre 51 e 52° apresentando os polimorfos da alita (M ₁ e M ₃).	124
Figura 70. Difratomogramas de raios-X do clínqueres produzidos com teores de 24%, 49%, 74% e 86% de RCA em substituição à mistura calcário+argila, a 1450°C e (B) destaque para as os picos na faixa 2θ entre 51 e 52 ° apresentando os polimorfos da alita (M ₁ e M ₃).	125
Figura 71. Distribuição granulométrica à laser cimentos de referência (CPV e CIM-AC0) e com adição de 49% e 74% de RCA em substituição à mistura argila + calcário, produzidos nas temperaturas de 1350°C e 1450°C.	132

Figura 72. (A) Taxa de liberação de calor das pastas de cimento de referência e com adição de RCA nas farinhas de clínquer Portland confeccionadas nas temperaturas de 1450 °C e 1350 °C durante as primeiras 72 horas de hidratação, com destaque (B) para as primeiras 8 horas.....	135
Figura 73. Curva da taxa de calor acumulado de calor das pastas de cimento referência e com adição de RCA nas farinhas de clínquer Portland confeccionados nas temperaturas de 1450 °C e 1350 °C durante as primeiras 72h de hidratação.	137
Figura 74. Difratoograma das pastas de cimento hidratada sem e com adição de RCA, obtidas nas temperaturas de 1450 °C e 1350 °C com 1 dia de hidratação, com destaque para os picos na faixa 2θ entre (B) 8 a 20° e (C) 30 a 35 °.....	139
Figura 75. Difratoograma das pastas de cimento hidratada sem e com adição de RCA, obtidas nas temperaturas de 1450 °C e 1350 °C com 3 dias de hidratação, com destaque para os picos na faixa 2θ entre (B) 8 a 20° e (C) 30 a 35 °.....	140
Figura 76. Difratoograma das pastas de cimento hidratada sem e com adição de RCA, obtidas nas temperaturas de 1450 °C e 1350 °C com 7 dias de hidratação, com destaque para os picos na faixa 2θ entre (B) 8 a 20° e (C) 30 a 35 °.....	141
Figura 77. Difratoograma das pastas de cimento hidratada sem e com adição de RCA, obtidas nas temperaturas de 1450 °C e 1350 °C com 28 dias de hidratação, com destaque para os picos na faixa 2θ entre (B) 8 a 20° e (C) 30 a 35 °.....	142
Figura 78. Difratoograma das pastas de cimento hidratada sem e com adição de RCA, obtidas nas temperaturas de 1450 °C e 1350 °C com 91 dias de hidratação, com destaque para os picos na faixa 2θ entre (B) 8 a 20° e (C) 30 a 35 °.....	143

Figura 79. Curvas Termogravimétricas (TG e DTG) das pastas produzidas com os cimentos sem e com adição de RCA, obtidas nas temperaturas de 1450 °C e 1350 °C, após 91 dias de hidratação.	145
Figura 80. Resistência à compressão axial das pastas produzidas com os cimentos de referência (CIM-AC0) e com adição de 49% e 74% de RCA em substituição à mistura argila + calcário, produzidos nas temperaturas de 1350 °C e 1450 °C, aos 1, 3, 7, 28 e 91 dias.	147
Figura 81. Curvas termogravimétricas (TG/DTG) das farinhas sem (CL-0) e com FRG A e B.	150
Figura 82. Curvas termogravimétricas (TG/DTG) das farinhas sem (CL-0) e com RCA.	152

LISTA DE TABELAS

	Pág
Tabela 1. Principais parâmetros químicos utilizados pela indústria cimenteira: fator de saturação de cal (FSC), módulo de sílica (MS) e módulo de alumina (MA).....	31
Tabela 2. Concentrações típicas das principais fases do clínquer Portland.	37
Tabela 3. Dosagem e módulos químicos dos clínqueres produzidos com FRG.	68
Tabela 4. Dosagem e módulos químicos dos clínqueres produzidos com RCA.	69
Tabela 5. Fases mineralógicas do clínquer Portland, além do sistema cristalino e o código ISCD das fichas cristalográficas utilizadas nas análises de difração de raios-X (DRX)...	72
Tabela 6. Caracterização física do calcário, da argila, dos FRG e do RCA.	80
Tabela 7. Composição química das matérias-primas, obtida por meio de fluorescência de raios-X.....	84
Tabela 8. Composições mineralógicas (%) dos clínqueres de referência (CL-0) e contendo diversos teores de FRG (A e B), obtidas por meio do método Rietveld.....	96
Tabela 9. Teores dos óxidos MgO, SO ₃ e SO ₃ / MgO nas farinhas dosadas com base nos módulos químicos (com FSC 98%) e relação M ₁ / M ₃	97
Tabela 10. Teores dos óxidos SO ₃ , Eq, Eq / SO ₃ nas farinhas dosadas com base nos módulos químicos (com FSC 98%) e teor de C ₃ A Total e relação C ₃ A _{Ort} / C ₃ A _{Acub}	98
Tabela 11. Área superficial Blaine do clínquer de referência (CIM-0) e com adição de 50% e 100% de FRG (A e B), com diferentes tempos de moagem.	101
Tabela 12. Massa específica, área superficial (Blaine e B.E.T) e perda ao fogo dos cimentos de referência (CIM-0 e CP V ARI) e com adição de 50% e 100% de FRG (A e B).....	103

Tabela 13. Resumo das principais fases mineralógicas do clínquer, área superficial específica B.E.T dos cimentos e principais eventos ocorridos nas curvas do fluxo de liberação de calor.	106
Tabela 14. Quantificação das perdas de massa das pastas produzidas com cimentos produzidos sem e com FRG, aos 91 dias de idade.....	117
Tabela 15. Avaliação estatística ANOVA quanto à resistência mecânica das pastas de cimento produzidas com FRG quando comparadas às amostras de referência (sem FRG).	119
Tabela 16. Expansibilidade à frio dos cimentos de referência (CIM-0) e com adição de 50% e 100% de FRG.....	120
Tabela 17. Composições mineralógicas (%) dos clínqueres de referência (CL-AC0) e com adição de diversos teores de RCA em substituição à mistura argila + calcário, produzidos nas temperaturas de 1300 °C, 1350 °C, 1400 °C e 1450 °C, obtidas por meio do método Rietveld.....	126
Tabela 18. Teores dos óxidos SO ₃ , MgO, SO ₃ / MgO, M ₁ e M ₃ nas farinhas dosadas com base nos módulos químicos (com FSC 98%), com diversos teores de RCA em diferentes temperaturas.....	128
Tabela 19. Teores dos óxidos SO ₃ , MgO, SO ₃ / MgO e Eq* / SO ₃ e relação C ₃ A _{Ort} /C ₃ A _{Cub} nas farinhas dosadas com base nos módulos químicos (com FSC 98%), com diferentes teores de RCA e produzidos em diferentes temperaturas	130
Tabela 20. Área superficial Blaine dos clínqueres de referência (CIM-AC0) e com adição de 49% e 74% de RCA em substituição à mistura argila + calcário, produzidos nas temperaturas de 1350 °C e 1450 °C, em diferentes tempos de moagem.	131

Tabela 21. Massa específica, área superficial (Blaine e B.E.T) e perda ao fogo dos cimentos de referência (CIM-AC0) e com adição de 49% e 74% de RCA em substituição à mistura argila + calcário, produzidos nas temperaturas de 1350 °C e 1450 °C.....	133
Tabela 22. Resumo das principais fases mineralógicas do clínquer, área superficial específica B.E.T do cimento e principais eventos ocorridos nas curvas do fluxo de liberação de calor.....	136
Tabela 23. Quantificação das perdas de massa das pastas associadas aos fenômenos observados em pastas de cimentos produzidos sem (AC-0) e com FRG, aos 91 dias de idade.....	146
Tabela 24. Resumo da análise estatística ANOVA da resistência mecânica das pastas de cimento produzidas com RCA à 1350 °C quando comparadas as amostras de referência (sem RCA).	148
Tabela 25. Resumo da análise estatística ANOVA da resistência mecânica das pastas de cimento produzidas com RCA à 1450 °C quando comparadas as amostras de referência (sem RCA).	148
Tabela 26. Expansibilidade a frio dos cimentos dos cimentos de referência (CIM-AC0), CP V ARI e com adição de 49% e 74% de RCA em substituição à mistura argila + calcário, produzidos nas temperaturas de 1350 °C e 1450 °C.....	149
Tabela 27. Principais eventos identificados em ensaios de termogravimetria de farinhas e suas respectivas perdas de massa.....	151
Tabela 28. Principais eventos identificados em ensaios de termogravimetria de farinhas e suas respectivas perdas de massa.....	153
Tabela 29. Comparação de consumo energético por tonelada de clínquer produzido.....	154

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFm	Fases monossulfoaluminatos
AFt	Fases trissulfoaluminatos
ANEPAC	Associação Nacional das Entidades de Produtores de Agregados para Construção
ASTM	<i>Association for Testing and Materials Standards</i>
a/c	Relação água/cimento
BBC	<i>British Broadcasting Corporation</i>
C ₂ S	Silicato dicálcico
C ₃ A	Aluminato tricálcico
C ₃ S	Silicato tricálcico
C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico
Ca/Si	Relação cálcio silício
CEMBUREAU	Associação Europeia de Cimento
CH	Portlandita
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
C-A-H	Aluminato de cálcio hidratado
CSAB	Cimento sulfoaluminato de cálcio belítico
C-S-A-H	Silicoaluminato de cálcio hidratado
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DRX	Difração de raios-X
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
FRG	Fino de rocha granítica
FRX	Fluorescência de raios-X
GOF	<i>Goodness of fit</i>

ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MNR	Minério não reagido
NBR	Norma Brasileira
OH ⁻	Íons hidroxila
RCC	Resíduos de construção civil
RCA	Resíduo de cimento-amianto
R _{wp}	<i>Weighted profile R factor</i>
R _{exp}	<i>Expected R-factor ou fator-R esperado</i>
SNIC	Sindicato Nacional da Indústria do Cimento
TCH	Teor de portlandita
TH	Teor de água quimicamente combinada
TG	Termogravimetria
WBCSD	<i>World Business Council for Sustainable Development</i>

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	V
PRODUÇÃO CIENTÍFICA ASSOCIADA À TESE.....	VII
DEDICATÓRIA.....	IX
AGRADECIMENTOS	XI
ABSTRACT.....	XIX
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	XXI
LISTA DE TABELAS	XXIX
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XXXIII
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	5
2.1. OBJETIVO GERAL	5
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
3 REVISÃO DE LITERATURA	7
3.1. FINOS DE ROCHA GRANÍTICA (FRG)	7
3.1.1. Geração de finos de rocha granítica (FRG).....	8
3.1.2. Composição (química e mineralógica) e utilização de finos de rocha granítica na construção civil	9
3.2. RESÍDUOS DE CIMENTO-AMIANTO (RCA)	15
3.2.1. Geração de resíduos de cimento-amianto (RCA).....	17

3.2.2. Composição (química e mineralógica) e utilização de resíduo de cimento-amianto na construção civil.....	20
3.3. CIMENTO PORTLAND	22
3.3.1. Impactos Ambientais	25
3.3.2. Processo produtivo do cimento Portland	27
3.3.3. Produção da Farinha	34
3.3.4. Síntese do clínquer Portland	34
3.3.5. Influência de óxidos menores na formação das fases mineralógicas do clínquer Portland	42
3.3.6. Hidratação do cimento Portland	43
3.3.7. Microestrutura da matriz cimentícia	58
3.3.8. Utilização de materiais alternativos na produção de cimentos.....	60
4 MATERIAIS E MÉTODOS	63
4.1. MATERIAIS.....	65
4.1.1. Calcário e argila	65
4.1.2. Fino de rocha granítica (FRG).....	65
4.1.3. Resíduo de cimento-amianto (RCA).....	65
4.1.4. Sulfato de cálcio.....	65
4.1.5. Água	65
4.1.6. Cimento comercial	65
4.2. MÉTODOS	66

4.2.1. Caracterização das matérias-primas.....	66
4.2.2. Dosagem	67
4.2.3. Preparo das farinhas.....	70
4.2.4. Sinterização dos clínqueres	70
4.2.5. Produção de cimentos	73
4.2.6. Caracterização dos cimentos.....	73
4.2.7. Análise de expansibilidade dos cimentos produzidos com FRG e RCA	75
4.2.8. Estimativa de indicadores de ecoeficiência dos cimentos produzidos com FRG e RCA.....	76
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	79
5.1.1. Caracterização Física.....	79
5.1.2. Caracterização Morfológica.....	81
5.1.3. Caracterização química das matérias-primas.....	84
5.1.4. Caracterização mineralógica	85
5.1.5. Caracterização térmica	89
5.2. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO CIMENTO COMERCIAL.....	93
5.3. CIMENTOS PORTLAND PRODUZIDOS COM FRG	94
5.3.2. Produção de cimentos Portland com Fino de Rocha Granítica (FRG).....	100
5.3.3. Caracterização de cimentos Portland produzidos com FRG.....	102

5.4. CIMENTOS PORTLAND PRODUZIDOS COM RESÍDUO DE TELHA DE- CIMENTO DE AMIANTO (RCA)	121
5.5. ANÁLISE AMBIENTAL DOS CIMENTOS COM FRG E RCA.....	150
5.5.1. Cimentos produzidos com adição de FRG à farinha do clínquer	150
5.5.2. Cimentos produzidos com adição de RCA à farinha do clínquer	152
6 CONCLUSÕES.....	157
6.1. CIMENTOS PRODUZIDOS COM FINOS DE ROCHA GRANÍTICA.....	157
6.2. CIMENTOS PRODUZIDOS COM RESÍDUO DE CIMENTO-AMIANTO	158
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	161
8 REFERÊNCIAS.....	163
9 ANEXO I.....	197

1 INTRODUÇÃO

A melhoria dos indicadores de desenvolvimento sustentável está se tornando cada vez mais relevante para a indústria da construção civil, pois este setor é responsável por alto consumo de energia, geração de gases do efeito estufa, consumo de matérias primas não renováveis e acúmulo ou disposição inadequada de resíduos sólidos.

O principal impacto ambiental ocasionado pela indústria da construção civil é a emissão de CO₂ decorrente da produção do cimento Portland. Esta emissão está associada à descarbonatação do calcário e à queima de combustíveis fósseis para atingir as elevadas temperaturas requeridas no processo. Além disso, uma quantidade significativa de energia é consumida durante o processo de clínquerização. De acordo com De Lena (2019) e a BBC (2019), a indústria cimenteira é responsável por de 8% das emissões antropogênicas de CO₂, com uma média mundial de emissão igual a 630 Kg de CO₂ por tonelada de cimento produzido, considerada baixa se comparada a países mais poluentes como China e Índia, nos quais este valor pode chegar a 1,2 tonelada de CO₂ por tonelada de cimento produzido.

Com o intuito de reduzir esses impactos ambientais, nos últimos anos a indústria do cimento tem adotado a prática do coprocessamento para a fabricação do clínquer Portland, com a calcinação de resíduos nos fornos rotativos, contribuindo, assim, para a preservação de recursos naturais (GARTNER e HIRAO, 2015). Alguns resíduos já foram utilizados como matérias-primas para produção de clínquer Portland, tais como resíduos de construção civil (RCC) (COSTA e RIBEIRO, 2020), cinzas provenientes da produção de papel (BURUBERRI *et al.*, 2005; SIMÃO *et al.*, 2017), resíduos cerâmicos (PUERTAS, *et al.* 2006), resíduo de mármore (LIN *et al.* 2017) e lama vermelha (TSAKARIDS *et al.* 2008).

Dentre os resíduos que apresentam potencial para serem utilizados na produção de clínquer Portland, têm-se os finos de rocha granítica (FRG), que normalmente apresentam composição química similar à argila (GOMES *et al.* 2019; SCHOON *et al.* 2013). Estes finos são provenientes do processo de britagem para a produção de agregados (areia artificial e brita), apresentando uma granulometria inferior a 0,075 mm.

Apesar de alguns estudos já relatarem o uso do FRG com sucesso para a produção de argamassas convencionais (VAZZOLER *et al.* 2018), argamassas autonivelantes (PINTO *et al.* 2020) e concretos (UYSAL e YILMAZ, 2011), os finos possuem um reduzido valor comercial, sendo normalmente dispostos em pilhas localizadas nas próprias pedreiras, a céu aberto, causando diversos impactos ambientais, como assoreamento dos rios e contaminação do ar, além de afetar a saúde dos

trabalhadores e da população no seu entorno (D'AGOSTINO e SOARES, 2003; FELEKOGLU, 2007; RODRIGUES, MANTOVANI e LOPES, 2004; ALMEIDA e SAMPAIO2004). Notou-se que não há que utilizem este resíduo como matéria-prima na produção de clínqueres Portland em substituição a argila. Além disso, também foi possível observar que também não há pesquisas que tenham como objetivo avaliar a influência MgO, SO₃ e álcalis (K₂O e Na₂O), presentes no FRG, nos diferentes polimorfos do C₃S e do C₃A durante o processo de clinquerização.

Assim, como a geração de FRG apresenta uma geração superior a (24,5 milhões de toneladas ao ano) à produção de argila que é igual a aproximadamente 4 milhões de toneladas por ano, dada a compatibilidade química e a escala de geração, observa-se que este fino apresenta potencial para ser utilizado como substituto parcial/total da argila na produção do clínquer Portland.

Outro resíduo que não apresenta uma destinação adequada e está associado à construção civil, apresentando potencial para ser utilizado na produção de clínquer Portland é as telhas de resíduo de cimento-amianto (RCA), que apresenta majoritariamente CaO na sua composição química (VIANI e GUALTIERI, 2014). Este resíduo é proveniente do processo de cominuição dos materiais à base de fibrocimento, compostos em cerca de 10% de fibras de amianto (crisotila) e 90% de cimento Portland. As fibras de cimento-amianto apresentam um potencial carcinogênico (STAYNER, WELCH e LEMEN, 2013), resultando na proibição da sua exploração em mais de 60 países, atualmente (KAZAN-ALLEN, 2019). Quanto ao uso de RCA, observou-se que há escassez de estudos que tenham como objetivo o reaproveitamento deste resíduo na produção de clínquer Portland e o seu efeito na formação de polimorfos.

Desta forma, baseado na quantidade de produção de fibras de amianto gerados no Brasil, foi possível estimar que, atualmente, há 88 milhões de toneladas RCA sem destinação adequada no país. Assim, nota-se que, a produção brasileira acumulada de telhas de amianto é cerca de 2,5 vezes a produção anual de calcário para produção de clínquer Portland no país (cerca de 40 milhões de toneladas) para produção de clínquer Portland, caso utilizado como substituto parcial ao calcário, já que apresenta um teor significativo de CaO devido a presença de cimento Portland na produção de materiais de fibrocimentos. Desta forma, o RCA poderia ser consumido em poucos anos, extinguindo este passivo ambiental, no Brasil. Por fim, observa-se que o desenvolvimento de cimento Portland que utilize resíduo de telha de cimento-amianto (RCA) como matéria prima se torna extremamente relevante, englobando dois grandes problemas da sociedade atual: a inertização da crisotila contida no amianto, bem como o desenvolvimento de um cimento com baixo impacto ambiental.

Neste contexto, o atual trabalho tem como principal objetivo utilizar os finos de rocha granítica produzidos por duas usinas (FRG-A e FRG-B) e o RCA, em substituição às matérias primas convencionais (argila e calcário), na produção de clínquer Portland. Para isto, primeiramente os

clínqueres foram dosados, considerando a composição química das matérias primas e dos resíduos. Na sequência, foi realizada uma análise mineralógica dos clínqueres com o intuito de avaliar a influência destes resíduos no processo de clínquerização. Em seguida, foram realizadas análises físico-mecânicas e da expansibilidade dos cimentos produzidos, além da avaliação da hidratação (por meio da análise da calorimetria) e formação de fases (por meio de difração de raios-X e termogravimetria). Por fim, foi avaliada a emissão química de CO₂ no processo de clínquerização, por meio da termogravimetria, além na mensuração do consumo energético.

2 OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho de doutorado foi investigar os efeitos da substituição da argila por FRG e da substituição parcial da farinha (calcário + argila) por RCA nas propriedades do clínquer e do cimento Portland e apontar a viabilidade técnica.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Utilizar o fino de rochas graníticas (FRG) e do resíduo telha de cimento-amianto (RCA) como matérias-primas na produção de clínquer e de cimento Portland;
- Avaliar as características físico-mecânicas das matrizes cimentícias confeccionadas com FRG e RCA nas farinhas do clínquer Portland;
- Avaliar a cinética de hidratação dos cimentos produzidos com FRG e RCA incorporados na farinha do clínquer Portland;
- Estimar a emissão de CO₂ e o consumo energético dos cimentos produzidos com finos de rocha granítica e das telhas de resíduo de cimento-amianto.

3 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo são abordados alguns itens relevantes ao entendimento desta tese. Este capítulo está dividido em subitens que tratam dos finos de rocha granítica (FRG), do resíduo de cimento-amianto (RCA) e da produção e hidratação do cimento Portland. A seguir apresenta-se a ordem e os conteúdos principais que contêm cada um dos diferentes subitens.

No subitem 3.1 é apresentada uma revisão de literatura sobre a geração de finos de rochas graníticas (FRG) e a utilização destes finos na construção civil. Ademais, é realizada uma análise sobre o potencial do uso de FRG como substituto parcial/total da argila na produção de cimento Portland.

No subitem 3.2 é apresentada uma revisão de literatura sobre cimento-amianto, geração de resíduos de cimento-amianto (RCA), os impactos gerados por este resíduo, além da sua utilização em materiais cimentícios. No fim deste subitem, é realizada uma breve análise sobre o potencial do uso de RCA como matéria prima na produção de cimento Portland.

No subitem 3.3 é apresentada a produção de clínquer Portland, bem como as reações que ocorrem durante o processo de clinquerização. Além disso, foram abordados os impactos ambientais associados à produção do cimento Portland, o processo de hidratação, a microestrutura da matriz cimentícia e a utilização de resíduos sólidos na produção de cimentos Portland.

3.1.FINOS DE ROCHA GRANÍTICA (FRG)

As rochas graníticas são classificadas em magmáticas e plutônicas, constituídas essencialmente por minerais como quartzo e feldspato (feldspato alcalino e/ou plagioclásio). Além disso, estas rochas podem ser compostas por minerais como muscovita, biotita e anfibólios. De acordo com Vicente *et al.* (1996), a indústria da construção civil é a maior consumidora de rochas graníticas, utilizando-as como agregados graúdos (britas) em concretos.

A brita é um material granular, não coesivo, praticamente sem atividade química, que se constitui de partículas com tamanhos variados. Embora os agregados ocupem cerca de 75% do volume do concreto são frequentemente considerados como material de enchimento, sem influência nas suas propriedades. No entanto, de acordo com Buttler (2003), o agregado é o principal fator na definição da massa unitária, módulo de elasticidade e estabilidade dimensional do concreto. Mehta e Monteiro (2008) afirmam que algumas características dos agregados têm grande influência nas

propriedades do concreto, tais como: massa específica; composição granulométrica; teor de umidade e capacidade de absorção de água que são utilizadas na dosagem dos concretos.

Os agregados são usualmente classificados como: i) naturais, quando encontrados na natureza prontos para o uso sem a necessidade de beneficiamento; ii) britados, se provenientes de processos de britagem de rochas; iii) artificiais, quando oriundos de processos industriais e; iv) reciclados, quando são provenientes do beneficiamento de resíduos industriais ou de resíduos da construção civil (RCC).

De acordo com dados fornecidos pelo e Associação Nacional das Entidades de Produtores de Agregados para Construção (ANEPAC, 2018), observou-se que em 2018, no Brasil, a produção de brita atingiu a marca de 543 milhões de toneladas, conforme observado na Figura 1.

A produção de agregados graúdos para a construção civil está presente em todo o território brasileiro. No Brasil existem aproximadamente 250 empresas responsáveis por produzir rochas britadas, gerando cerca de 15 mil empregos diretos. Destas empresas, 60% produzem menos de 200 mil t/ano, 30% produz entre 200 mil t/ano e 500 mil t/ano e 10% produz mais que 500 mil t/ano. O estado de São Paulo é responsável por cerca de 30% da produção nacional. Outros importantes estados produtores são Minas Gerais (12%), Rio de Janeiro (9%), Paraná (7%), Rio Grande do Sul (6%) e Santa Catarina (4%) (ANEPAC, 2018).

3.1.1. Geração de finos de rocha granítica (FRG)

A produção de agregados graúdos utilizados construção civil segue as seguintes etapas: desmatamento da região onde está localizada a jazida de granulito, desmonte das rochas graníticas, britagem do granulito e peneiramento.

O desmatamento da região é caracterizado pela retirada ou supressão da vegetação localizada sobre a jazida de granulito. Após a remoção da vegetação é realizado o desmonte das rochas. Segundo Herrmann (1972), o desmonte de rocha é efetuado quase que exclusivamente com o auxílio de explosivos. Após a detonação das bancadas, o material britado é submetido ao processo de britagem secundária que é realizado por meio de martelos hidráulicos montados em escavadeiras. Em seguida, o material extraído da jazida, sob a forma de pedra bruta, em tamanho adequado, é acondicionado em caminhões basculantes e conduzido à central de britagem (HERRMANN, 1972).

Por fim, na central de britagem, ocorre o beneficiamento da brita por meio de processos físicos de fragmentação e classificação, até chegar às especificações granulométricas estabelecidas pelo mercado. A operação de beneficiamento das pedreiras para executar a fragmentação e classificação do granulito envolve os seguintes equipamentos: britadores primários de mandíbulas dotados de

alimentadores vibratórios, britadores secundários giro esféricos, peneiras e correias transportadoras (HERRMANN, 1972).

Segundo Herrmann (1972), após a britagem observam-se três tipos de resíduos: o resíduo de britagem seco, o resíduo de britagem lavado, que é denominado de areia de brita, o resíduo da lavagem e o fino de rocha granítica (FRG), que corresponde a 15% do material britado.

O fino de rocha granítica (FRG) é um material proveniente do processo de britagem com dimensão nominal máxima inferior a 0,075 mm. Devido a seu reduzido valor comercial, estes finos são normalmente dispostos em pilhas localizadas nas próprias pedreiras, a céu aberto, causando diversos impactos ambientais, como assoreamento dos rios e contaminação do ar, além de afetar a saúde dos trabalhadores e da população no seu entorno. A inalação das partículas de finos de rocha está associada à ocorrência de asma, câncer de pulmão e pneumoconioses como a silicose, uma doença crônica, irreversível e incurável (D'AGOSTINO e SOARES, 2003; FELEKOGLU, 2007; RODRIGUES, MANTOVANI e LOPES, 2004; ALMEIDA e SAMPAIO, 2004).

Desta forma, baseado na porcentagem de FRG gerada no processo de britagem, foi possível estimar que, em 2018, o Brasil foi gerador de aproximadamente 24,5 milhões de toneladas deste fino. Este fino é classificado como não perigoso (MANHÃES e HOLANDA, 2008), conforme NBR 10.004:2004 (Classificação de Resíduos Sólidos), no entanto, é um potencial poluidor ao meio ambiente (SILVA, PAES e HOLANDA, 2011). Ainda que não seja a solução definitiva e nem deva ser considerada a única, algumas pedreiras destinam os finos para aterro sanitário, o que não agrega valor aos resíduos e gera gastos elevados. Devido aos custos do transporte, destinação correta do resíduo e ao impacto ambiental que pode ser causado pelo grande volume processado, diversos estudos (RAJPUT, 2018; SEGHIR, 2018) avaliam o potencial de reuso do mesmo na construção civil.

De acordo com Mello (2015), o processo total de britagem consome 3,72 kW.h/t para produzir, supostamente, 950 kg de brita e 50 kg de fino de rocha granítica. Ainda de acordo com este autor, 95% do consumo de energia são alocados para a brita e 5 % para o fino de rocha granítica. Assim, calculou-se que são necessários 3,534 kW.h para produzir 950 kg de brita e 0,186 kW.h para produzir 50 kg de fino de rocha granítica (MELLO, 2015).

3.1.2. Composição (química e mineralógica) e utilização de finos de rocha granítica na construção civil

A construção civil é um dos setores industriais que apresenta maior potencial para absorver os resíduos sólidos. Resultados positivos têm sido relatados, indicando a viabilidade técnica do uso de

resíduos de construção em variadas destinações, principalmente como material cimentício suplementar (KIM e CHOI, 2012; LETELIER *et al.*, 2017)

Devido a sua granulometria, o fino de rocha granítica (FRG) é utilizado como material cimentício suplementar (MCS), reduzindo o consumo de cimento nas matrizes cimentícias, gerando uma economia significativa na produção deste material (UYSAL e YILMAZ, 2011). Além de reduzir consideravelmente o consumo de cimento, a incorporação de adições minerais em concretos e argamassas tem como objetivo melhorar a distribuição das partículas que constituem o material, de forma a reduzir o atrito entre os grãos e aumentar a quantidade de água livre no sistema. Sendo assim, a adição destes materiais aumenta tanto a densidade quanto a fluidez do concreto, podendo reduzir consideravelmente o consumo de aditivo superplastificante e a porosidade do material. O aumento da durabilidade do concreto está possivelmente relacionado à redução de porosidade das matrizes (TOPÇU, BILIR e UYGUNOGLU, 2009; UYSAL e YILMAZ, 2011).

Estudos realizados por Ye *et al.* (2007), Poppe e De Schutter (2005) e Uysal e Yilmaz (2011) acerca da influência da incorporação de FRG como fílers na hidratação e microestrutura das pastas de cimento mostraram que esta incorporação tende a reduzir a duração do período de dormência, acelerar as reações de hidratação do período de aceleração e fazer com que apareça, em alguns casos, um terceiro pico de liberação de calor por volta de 12 horas após iniciado o contato entre o material e a água da mistura. Estes resultados podem ser explicados pela ação do fíler como ponto de nucleação para hidratação do C₃S e C₂S.

Dehwah (2012) estudou a influência da incorporação de finos de rocha, combinados à sílica ativa e à cinza volante, nas propriedades mecânicas de concretos autoadensáveis. Os resultados encontrados mostraram que misturas com adição de 8 a 10% de finos de rocha apresentaram melhor desempenho mecânico quando comparado as demais amostras, o que, segundo o autor, está associado ao fato do fino de rocha preencher os microporos do concreto de maneira mais eficiente do que a sílica ativa e a cinza volante.

Vogt *et al.* (2010) avaliaram a influência do FRG quando adicionado como filer ao clínquer em teor de 20% e observaram a aceleração da hidratação destas pastas em comparação às de referência, proporcionando o aumento do teor de compostos hidratados. Em consonância, um estudo realizado por Schöler *et al.* (2017) evidenciou um aumento do calor de hidratação nas pastas de cimento contendo 50% FRG. Lawrence, Cyr e Ringot (2003), ao substituírem diferentes teores de cimentos por FRG, com partículas maiores que as do cimento, determinaram o grau de hidratação pelo calor liberado, nos dois primeiros dias. De acordo com estes autores, a precipitação dos hidratos ocorre exclusivamente na superfície dos grãos do clínquer, mantendo o grau de hidratação constante, porém, proporcional à quantidade de cimento presente na matriz.

Já um estudo realizado por Vazzoler *et al.* (2018) propôs a calcinação do FRG, com o intuito de avaliar a pozolanicidade e a sua influência na matriz cimentícia quando adicionado em teores de 5% e 10%. Ainda de acordo com os autores, o fino favoreceu a formação adicional de C-S-H, devido à reação pozolânica, tornando a matriz mais densa.

Alguns estudos também relataram que os FRG podem utilizados na confecção de concretos auto-adensáveis (CAA). Barbosa *et al.* (2004) desenvolveram uma pesquisa para o estudo de composições de concretos auto adensáveis (CAA) com incorporação de FRG que atingiram resistência à compressão aos 28 dias superior a 60 MPa, com um consumo de cimento de 300 kg/m³ e fator a/c igual a 0,65. Além disso, as misturas de concretos auto adensáveis verificadas neste estudo mostraram que o resíduo oferece um correto desempenho com os diferentes materiais empregados. Segundo Beixing, Guoju e Mingkai (2011), inicialmente a adição dos finos de britagem afeta positivamente a trabalhabilidade devido a um maior preenchimento dos vazios, o que facilita o movimento das partículas, aumentando a fluidez do concreto. No entanto, quando o teor de finos adicionado é superior ao ideal, a influência passa a ser negativa, pois, devido à elevada área superficial deste material, há uma maior demanda de água ou de aditivos para se atingir uma trabalhabilidade adequada do concreto.

Um estudo realizado por Siqueira *et al.* (2020) estudou a dosagem de CAA com adição do FRG e substituição parcial da areia natural por areia de britagem, a fim de obter misturas com parâmetros reológicos e desempenho no estado endurecido adequados visando eliminar a necessidade da incorporação do aditivo modificador de viscosidade. Os resultados obtidos mostram que as argamassas e concretos dosados com incorporação, simultânea do FRG e da areia de britagem apresentaram desempenho mecânico equivalente às formulações de referência (sem adições minerais). Além disso, verificou-se que a incorporação do FRG é o fator com maior influência sobre o aumento da viscosidade e redução da porosidade aparente e absorção de água por capilaridade das matrizes analisadas.

Devido ao concreto ser um material estrutural de elevada significância na sociedade, utilizado amplamente em grandes edificações e obras de infraestruturas, é necessária uma comprovação técnica significativa de sua durabilidade. Segundo estudo realizado por Carles-Gibergues *et al.* (2008), materiais finos provenientes de um agregado reativo podem agir como mitigadores da reação álcali-agregado (RAA), contudo, a efetividade da ação desses finos depende do seu grau de reatividade, finura e teor adicionado. Assim, o trabalho realizado por Santos e Ribeiro (2021) estudou a influência de FRG na mitigação de RAA em matrizes cimentícias. A partir dos resultados obtidos, notou-se que o FRG não prejudicou as propriedades físico-mecânicas da argamassa, e ainda possibilitou redução da RAA, sendo mais acentuada à medida que se aumentou a área superficial do material.

Alguns estudos utilizaram FRG também na confecção de concretos asfálticos e produção de tijolos cerâmicos. Um estudo realizado por Karakus (2011) a adição de FRG ao concreto asfáltico para a construção de estradas, concluindo que as misturas com adição de resíduos apresentaram uma maior resistência à abrasão, maior conforto, durabilidade e menor permeabilidade. Já um estudo realizado por Saboya, Xavier e Alexandre (2007) propôs a adição do fino de rocha granítica como matéria prima na fabricação de tijolos cerâmicos, produzidos em uma extrusora laboratorial, simulando assim, o processo industrial. Estas amostras foram moldadas com diferentes teores de FRG, variando a temperatura entre 750 °C e 950 °C, com o objetivo de verificar as possíveis modificações nas propriedades mecânicas. Os resultados mostraram que a utilização de 15% e 20% de teor de FRG pode ser considerada a melhor proporção.

Outros estudos (CALMON *et al.*, 1997; VINCO *et al.* 2017) comprovaram também que os finos provenientes da extração de rochas ornamentais, que apresentam uma composição química e mineralógica semelhantes ao FRG, também podem ser utilizados na confecção de concretos e argamassas.

Calmon *et al.* (1997) observaram que uso de resíduo de beneficiamento de rocha ornamental (RBRO) em argamassas de assentamento, nos teores de 25%, 50% e 75, foi benéfica e trouxe melhorias substanciais em todas propriedades físicas e mecânicas analisadas. Na fabricação de argamassas de revestimento, adições de 50 a 150% de RBRO em relação ao volume de cimento foram estudadas e notou-se uma tendência de crescimento da resistência à compressão axial e tração na flexão (VINCO *et al.*, 2017). Há também a possibilidade de fabricação de argamassas com resistência à compressão axial mais elevada (30 a 50 MPa), como apresentado no estudo de Corinaldesi, Moriconi e Naik (2010). Os autores substituíram alternadamente 10% de cimento e da areia pelo RBRO e concluíram que a substituição de 10% de areia, com uso de aditivos, forneceu o melhor valor de resistência à compressão axial, para uma mesma trabalhabilidade. Para concretos convencionais, observou-se que para uma substituição de 5-20% de agregados miúdos por RBRO, obtém-se um ganho de resistência à compressão axial, ou nenhum efeito adverso negativo é observado. Quanto à substituição de 5-10% do cimento por RBRO, obtém-se propriedades mecânicas de resistência à compressão axial semelhantes (RANA *et al.*, 2016).

Além de serem considerados um resíduo fino, o FRG apresenta na sua composição química teores significativos de SiO₂, Al₂O₃ e MgO, além de, teores minoritários de álcalis (Na₂O e K₂O) e SO₃, que segundo possibilita o seu uso como matéria prima na produção de cimentos. Tais compostos químicos presentes no FRG podem quando adicionado a produção de clínquer influenciar significativamente na formação dos principais compostos mineralógicos do clínquer Portland.

Em relação ao C_3S , dois polimorfos (M_1 e M_3) são usualmente encontrados em clínqueres industriais. A estabilização destas fases parece estar relacionada, principalmente, ao teor de SO_3 e de MgO presente na farinha. Durante o processo de clínquerização o SO_3 é responsável por estabilizar o M_1 , enquanto o MgO estabiliza a fase M_3 (TAYLOR, 1997; SEGATA *et al.*, 2019). Assim, um aumento na relação SO_3 / MgO da farinha tende a aumentar a quantidade de $C_3S M_1$ em detrimento do $C_3S M_3$ e vice-versa. Além do impacto no polimorfismo, a relação SO_3 / MgO também influencia o teor total de C_3S . O SO_3 é conhecido por estabilizar o C_2S em detrimento do C_3S , enquanto o MgO exerce efeito contrário, estabilizando o C_3S . Assim, um aumento na relação SO_3 / MgO tende a reduzir a quantidade de C_3S total.

Já em relação ao C_3A , dois polimorfos são usualmente encontrados em clínqueres Portland industriais, o C_3A cúbico e o C_3A ortorrômbico. O C_3A usualmente apresenta estrutura cúbica, que é modificada para a ortorrômbica a partir da incorporação de álcalis (Na e K) em sua estrutura (DUBINA *et al.*, 2014; OSTROWSKI e ŻELAZNY, 2004). Assim, a estrutura cristalina do C_3A vai depender, principalmente, da quantidade de álcalis presente na matéria-prima. Farinhas ricas em álcalis tendem a estabilizar a fase ortorrômbica, enquanto a fase cúbica é predominante quando se utilizam farinhas com baixo teor de álcalis.

Ademais, a quantidade de SO_3 presente na farinha e/ou incorporada a partir da queima do combustível, também pode influenciar no polimorfismo do C_3A . Isso acontece, pois, o SO_3 reage com os álcalis durante o processo de clínquerização, formando os sulfatos alcalinos e impedindo que os álcalis sejam incorporados à estrutura cristalina do C_3A . Dessa forma, mesmo ao utilizar farinhas ricas em álcalis, quando há uma quantidade considerável de SO_3 , os clínqueres podem apresentar elevados teores de C_3A cúbico (MAKI e GOTO, 1981).

As alterações polimórficas do C_3S e do C_3A altera a reatividade destas fases, impactando o processo de hidratação e, também, o tempo de pega, a reologia e o desempenho mecânico das misturas cimentícias. Assim, para a viabilização da utilização do uso do FRG como matéria-prima alternativa na produção do clínquer, é fundamental que se entenda o efeito da utilização deste resíduo nos polimorfismos do C_3S e do C_3A .

Um estudo realizado por Krishnan *et al* (2018) mostrou também que os FRG apresentam características químicas, físicas e mineralógicas que permitem a sua utilização na produção de cimentos alternativos. Neste estudo, utilizou-se 15% de FRG para produção de cimento LC^3 (produzidos com argila calcinada). De acordo com os resultados obtidos, foi possível observar algumas vantagens como, resistência mecânica similar à do cimento Portland e estabilização de compostos hidratados como etringita, hemicarboaluminato e monocarboaluminato.

Resultados promissores obtidos por Gomes *et al.* (2019) que utilizaram finos de rochas graníticas obteve teores de alita superiores aos observados no clínquer de referência (sem adição de FRG). No entanto, não há estudos que avaliem a influência de MgO, SO₃ e álcalis (K₂O e Na₂O), presentes nestes, nos diferentes polimorfos do C₃S e do C₃A durante o processo de clínquerização.

Além disso, outros resíduos que apresentam composição química similar ao FRG, também são utilizados na produção de clínqueres Portland. Schoon *et al.* (2015) analisaram o uso de finos gerados a partir da produção de agregados reciclados como matéria prima alternativa para produção de clínquer Portland. Neste estudo, observou-se que este resíduo, por apresentar majoritariamente na sua composição química SiO₂, pode substituir parcialmente a argila. Aruntas *et al.* (2010) utilizaram pó de mármore como adição na fabricação do clínquer de cimento Portland. Foram utilizados teores de FRG iguais a 2,5%, 5,0%, 7,5% e 10%, em massa, e os resultados mostraram que estes teores de adição as matrizes cimentícias confeccionadas apresentaram uma resistência à compressão axial superior à de referência (sem adição de resíduo) após 1, 3 e 7 dias.

Young e Yang (2018) estudaram a influência de um resíduo proveniente do rejeito de minério de ferro (RMF) com alto teor de magnésio e baixo teor de silício, como matéria-prima em substituição à argila, para a produção de clínquer de cimento Portland. As propriedades dos clínqueres sinterizados com diferentes adições deste resíduo, de 0 a 20% em massa, foram investigadas. As análises químicas e mineralógicas mostraram que a adição de RMF, até 10%, tem pouco efeito na formação de fases mineralógicas. Além disso, as análises físico-mecânicas mostraram que a adição de 10% de RMF não afetou negativamente a qualidade dos cimentos produzidos. Por fim, este estudo sugere que adição de matérias primas com altos teores de magnésio podem ser utilizados na produção de cimento Portland.

Resultados promissores também foram obtidos por Mohamend *et al.* (2020) que utilizaram resíduos de provenientes da exploração de rocha basáltica (RB) na produção de clínquer Portland. Tal resíduo apresenta teores similares de magnésio e de silício quando comparado aos FRG. De acordo com estes autores, para substituir a argila na fabricação de clínquer de Portland é uma estratégia bem sucedida para reduzir o impacto ambiental durante o processo de clínquerização. Neste estudo, quatro misturas foram preparadas substituindo a argila por 25, 50, 75 e 100% em massa por RB mantendo a proporção dos outros constituintes da mistura (calcário, areia e minério de ferro) constantes. De acordo com os resultados obtidos, observou-se que a adição deste resíduo age como fundente facilitando a formação fase alita, devido a presença de MgO na sua composição química.

Por fim, a partir destes estudos, percebe-se que há escassez de pesquisas que tenham como objetivo utilizar o FRG como matéria prima na produção de clínquer Portland, tornando, assim, relevante a realização do presente estudo.

3.2.RESÍDUOS DE CIMENTO-AMIANTO (RCA)

O amianto é o termo genérico aplicado aos minerais de silicato fibroso naturais com diferentes composições químicas, modificando assim, o formato e propriedades das fibras (OLIVEIRA, 1996). Devido à versatilidade em suas propriedades, os produtos contendo fibras de amianto foram amplamente utilizados mundialmente (IKAI *et al.* 2010), fundamentados em aspectos como a elevada resistência mecânica, elevada durabilidade à agentes agressivos, baixa condutividade térmica e baixo custo (SPASIANO e PIROZZI, 2017)

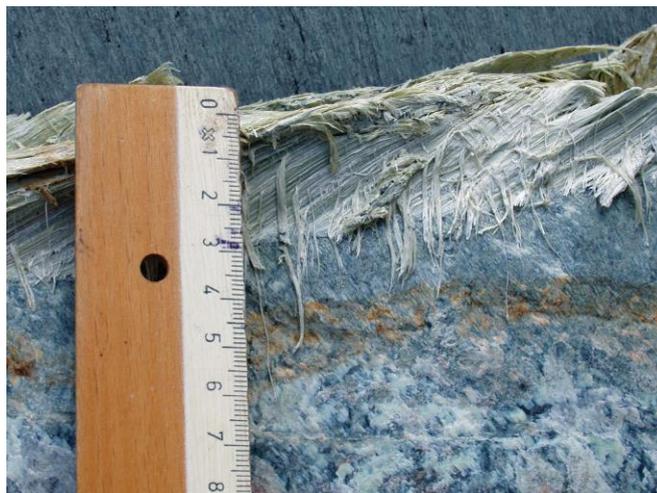
Segundo Bianchi e Bianchi (2015), os materiais reforçados com fibras de amianto foram utilizados desde 4000 a.C. com a produção de artefatos cerâmicos na Finlândia. A partir deste momento, as fibras de amianto foram aplicadas em mais de 3000 produtos diferentes (BLOISE, CATALANO e GUALTIERI, 2018; HARRIS e KAHWA, 2003), com destaque para a indústria de manufaturados de fibrocimento (telhas, tubos e reservatórios).

Apesar da expansão da indústria de amianto ter ocorrido somente no século XX, os materiais contendo fibras de amianto têm sido amplamente utilizados desde 4000 a.C. (BIANCHI e BIANCHI, 2015). Os compósitos reforçados com fibras de amianto ganharam maior popularidade, especialmente nas décadas de 1960 e 1970 (IWASZKO, 2019) e, como resultado, sua industrialização atingiu o pico em 1977, com cerca de 4,8 milhões de toneladas produzidas em 25 países (PARK *et al.* 2012).

Na indústria da construção civil, a combinação do amianto com o cimento Portland possibilitou a produção de materiais mais duráveis, de forma a apresentar um desempenho satisfatório frente às principais exigências (resistência mecânica, agentes químicos, agentes físicos, biológicos etc.) (BIANCHI e BIANCHI, 2015), com destaque às telhas de cimento-amianto, tubos, reservatórios etc. (HARRIS e KAHWA, 2003).

Os minerais de amianto são silicatos fibrosos naturais (Figura 1) podem ser classificados quanto à sua composição química e estrutura cristalina (IWASZKO, 2019), dividindo-se em dois grupos: os anfibólios e as serpentinas. Os anfibólios são fibras com alto teor de ferro, retas e duras, que constituem cinco tipos: antofilita, amosita (amianto marrom), crocidolita (amianto azul), actinolita e tremolita. Já as serpentinas apresentam forma polimórfica crisotila (amianto branco) que se destacam pela sua estrutura fibrosa, flexível, fina e sedosa. Estas fibras propagam-se facilmente no ar e, quando respiradas pelos seres humanos, provocam anomalias no sistema respiratório (VALENTIM, 2006).

Figura 1. Fibras de amianto crisotila in natura.



Fonte: Cavallo e Rimoldi (2013)

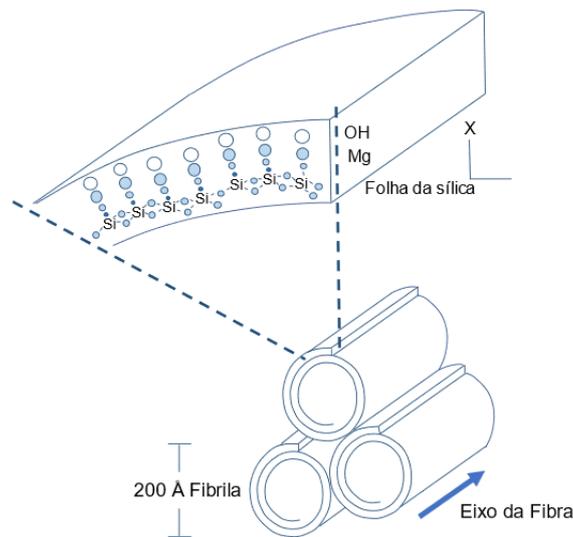
Na produção mundial de materiais contendo amianto, a utilização da crisotila (amianto branco) representa 98% das aplicações (MENDES, 2001). A crisotila é um mineral fibroso asbestiforme inorgânico do grupo da serpentina, representado pela fórmula química $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$. A estrutura cristalina é caracterizada pela espiral dos silicatos $[(SiO_4)_2]$, na forma de folha tetraédrica como uma camada interna, e o hidróxido de magnésio $[Mg(OH)_2]$ como uma camada externa. Assim, as fibras podem ser representadas por uma morfologia tubular similar a uma estrutura cilíndrica, conforme Figura 2 (ANASTASIADOU, AXIOTIS e GIDARAKOS, 2010).

Recentemente, o consumo e a produção de materiais contendo amianto concentram-se na China, Rússia, Cazaquistão, Índia e Uzbequistão, sendo que, em 2017, o Brasil vetou a industrialização das fibras de amianto, representando uma redução na produção mundial de 14% e de 7% do consumo de amianto em 2017 (FLANAGAN, 2019).

O fato de as fibras de amianto apresentarem características quanto ao isolamento térmico, resistência à tração e seu baixo custo, permitiu ampla variedade de aplicações industriais (NEWHOUSE e THOMPSON, 1965), destacando-se os compósitos com uma matriz cerâmica reforçada com fibras de amianto, especialmente na produção de telhados e painéis. Em geral, aos compósitos reforçados com fibras de asbesto, adicionam-se de 20% a 30%, em massa, na matriz cerâmica, observando a finalidade do fabricante (IWASZKO, 2019). Conforme Witek e Kusiorowski (2017), o compósito reforçado com fibra, também identificado com cimento-amianto, é constituído de cimento Portland e fibras de amianto, com teor entre 5 a 10%, em massa de fibras, tendo em vista a finalidade do produto final. Desta forma, vale ressaltar que, no atual trabalho, foram utilizadas

amostras de RCA que foram extraídas de telhas de amianto que estavam intemperismo por aproximadamente 23 anos.

Figura 2. Representação do esquema estrutural tubular da crisotila, configurado em camadas octaédricas de $Mg(OH)_2$ na superfície da seção transversal e sobrepondo a camada de SiO_4 .



Fonte: Adaptado de Anastasiadou, Axiotis e Gidarakos (2010).

3.2.1. Geração de resíduos de cimento-amianto (RCA)

Ao longo dos anos, a industrialização das fibras de amianto no mundo chegou a 210 milhões de toneladas entre 1900 e 2015 (SPASIANO e PIROZZI, 2017), ilustrando o elevado volume de materiais e, posteriormente, resíduos a serem destinados aos aterros. No Brasil, estima-se que foram industrializadas cerca de 8,8 milhões de toneladas de fibras de amianto entre 1940 e 2018, baseando-se nos dados de Flanagan (2019) e Virta (2006). De acordo com a NBR 10.004:2004 (“Resíduos Sólidos – Classificação”), os resíduos de cimento-amianto são classificados como perigosos, sendo também um potencial poluidor do meio ambiente, não possuindo um plano de gerenciamento e reutilização.

As propriedades patogênicas dos resíduos de cimento-amianto são influenciadas diretamente pelo tamanho das fibras, tendo efeitos nocivos à saúde humana, fibras com diâmetro inferior a $3 \mu m$ e comprimento superior a $5 \mu m$, ou relação comprimento/diâmetro de 3:1 (DONALDSON e TRAN, 2004; IWASZKO, 2019). Com isso, os mecanismos naturais de limpeza do sistema respiratório do ser humano não elimina as fibras, gerando, assim, asbestose, câncer de pulmão e mesotelioma pleural (GIANTOMASSI *et al.* 2010).

A Organização Mundial de Saúde (OMS) estima que cerca de 125 milhões de pessoas estão expostas em todo mundo (ORGANIZATION, 2006) e que cerca de 100 mil pessoas morrem a cada ano (IWASZKO *et al.* 2018) pelo resíduo de cimento-amianto. Atualmente, mais de 60 países proibiram a produção e o consumo de todas as formas de amianto (KAZAN-ALLEN, 2019).

Dessa forma, diversos trabalhos (GUALTIERI *et al.* 2011; IWASZKO, ZAWADA e LUBAS, 2018) dedicaram-se ao estudo acerca da inertização e reutilização do RCA por meio de tratamentos físicos, químicos e biológicos destinados a inibir a ação das fibras de amianto, reduzindo os efeitos nocivos à saúde. Dentre os métodos desenvolvidos, a solidificação e estabilização, vitrificação, tratamento térmico, tratamentos mecânicos, tratamentos químicos e tratamentos biológicos são os mais usuais (SPASIANO e PIROZZI, 2017). O processo de inertização dos resíduos de cimento-amianto (RCA) é uma tarefa difícil e dispendiosa, mas fundamental para o descarte adequado deste material (IWASZKO *et al.* 2018).

De acordo com resoluções e exigências ambientais do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e com a Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA), a necessidade de soluções alternativas ambientalmente corretas para o descarte de resíduos perigosos, tais como materiais que contêm amianto, estimula a reciclagem do material para o uso como matérias-primas secundárias. Desta forma, diversos métodos foram propostos para o descarte de materiais contendo amianto como tratamento térmico, mecânico, químico, biológico para degradar suas fibras (JO, JANG e JO, 2017).

No tratamento mecânico do RCA ocorre a amorfização por meio da quebra das ligações entre o OH⁻ e as camadas de sílica e brucita. Assim, o produto final será inofensivo, além de possibilitar sua reutilização para preparação de ligante alternativo com propriedades semelhantes às do cimento Portland (COLÂNGELO *et al.* 2011).

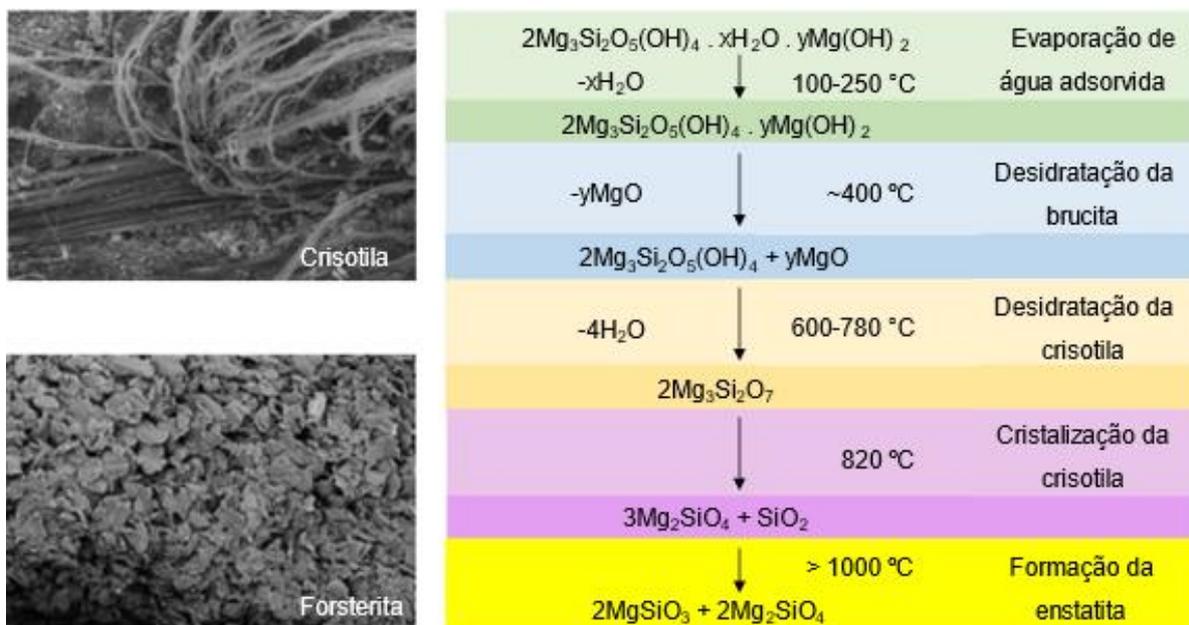
O tratamento biológico fundamenta-se no desgaste das fibras de amianto com a introdução de fungos, líquens e bactérias capazes de reduzir sua toxicidade. Spaziano e Pirozzi (2017) analisaram que o tratamento biológico ainda não é consolidado, já que os métodos desenvolvidos não removem completamente as fibras de amianto no compósito, normalmente ligadas a materiais inorgânicos, como a matriz cimentícia, o que reduz a eficiência do processo de degradação.

O método de tratamento químico consiste na dissolução em água dos metais presentes em suas estruturas cristalinas. Diversos métodos por ataque químico foram propostos, como a dissolução completa das fibras de crisotila em solução aquosa contendo ácido fluorossilícico (FSO₃H) ou o emprego de reagentes não tóxicos como o ácido oxálico, resultando na destruição de sua estrutura fibrosa. Outra solução utilizada para os RCA consiste em uma solução aquosa de ácido sulfúrico associada a um processo termoquímico (NAM, JEONG e LIM, 2014).

Considerando que a temperatura influencia na estrutura do mineral fibroso, provocando alterações significativas acima de 700 °C e levando à destruição gradual, o tratamento térmico também surge como alternativa. Alguns autores (GUALTIERI e TARTAGLIA, 2000; NAM, JEONG e LIM, 2014) demonstraram que o tratamento térmico permite a reciclagem dos resíduos contendo amianto, transformando-os em fases cristalinas sem características carcinogênicas (IWASZKO, ZAWADA e LUBAS, 2018). Spaziano e Pirozzi (2017) descrevem as principais transformações das fibras de amianto com o tratamento térmico. Um esquema das reações térmicas na crisotila é apresentado na Figura 6, sob condições de aquecimento dinâmico.

Em particular, entre 100 °C e 250 °C, a água adsorvida (xH_2O) evapora, gerando uma perda de 1 a 2% de seu peso, conforme observado na Figura 3. Em 400°C ocorre a perda de H_2O da estrutura da brucita devido ao seu excesso, provocando à desidratação. Em temperaturas superiores (acima de 600°C), a crisotila sofre desidroxilação, levando à perda de quase 13%. Nessa última etapa de decomposição, é formado um anidrido amorfo metacrisotila ($Mg_3Si_2O_7$). Um aumento adicional da temperatura leva à cristalização de forsterita (Mg_2SiO_4) e enstatita ($MgSiO_3$), respectivamente, nas temperaturas de 820°C e acima de 1000°C (SPAZIANO E PIROZZI, 2017).

Figura 3. Transformações térmicas da crisotila e micrografias da forsterita e da crisotila.



Fonte: Adaptado de Leonelli *et al.* 2006 e Spasiano e Pirozzi, 2017.

Gualtieri *et al.* (2008) avaliaram a sequência das reações por meio de decomposição térmica do amianto até a temperatura de 1200 °C, observando que os principais produtos são constituídos de

SiO₂ e CaO (cerca de 40%, em peso, cada), com uma estrutura química semelhante à de um clínquer rico em MgO.

3.2.2. Composição (química e mineralógica) e utilização de resíduo de cimento-amianto na construção civil

Com a crescente necessidade de alternativas para a disposição e reutilização de materiais perigosos (GUALTIERI *et al.* 2012), principalmente os resíduos contendo amianto, diversos estudos (KUSIOROWSKI, ZAREMBA e PIOTROWSKI, 2016) têm proposto sua utilização como matéria prima possível para a produção de itens relacionados à indústria da construção civil.

Um estudo realizado por Viani e Gualtieri (2014) avaliou o uso de cimento-amianto na formulação de cimento de fosfato e magnésio. Os autores misturaram RCA com carbonato de cálcio e o submeteram a uma temperatura de 1330 °C, decompondo por completo a crisotila. Em seguida, o material resultante da calcinação, contendo majoritariamente MgO, foi dissolvido em uma solução com di-hidrogenofosfato de potássio, formando fases hidratadas similares às do cimento de fosfato de magnésio.

O resíduo de cimento-amianto também foi empregado para a produção de concreto convencional, a fim de investigar o comportamento do RCA no concreto (GUALTIERI e BOCCALETTI, 2011). Os autores perceberam que tal aplicação é muito promissora, uma vez que o RCA, após tratamento térmico, pode ser utilizado como fíler em substituição ao cimento, reduzindo seu consumo. Foi verificado que a substituição em até 20% melhorou o desempenho e reduziu o custo do concreto.

Yvon e Sharrock (2011) substituíram 10% de cimento por, após tratamento térmico, na produção de argamassas, e observaram que a resistência mecânica foi próxima à da argamassa de referência (sem RCA). Em outro estudo, Kusiorowski, Zaremba e Piotrowski (2014) avaliaram também a reutilização do RCA como matéria-prima secundária para produção de tijolos cerâmicos até 10%. Os resultados mostraram que os RCA podem ser empregados como matéria-prima para a produção de tijolos cerâmicos, por meio da substituição parcial da areia de quartzo ou argila. Os materiais cerâmicos apresentaram resistência mecânica similar a referência.

Um estudo realizado por Gualtieri e Tartaglia (2000) demonstrou que o tratamento térmico, em temperaturas superiores a 1200°C proporcionou um produto que pode ser utilizado como matéria-prima secundária na produção de materiais cerâmicos. Estes autores mostraram que a adição de até

5% em peso RCA, após tratamento térmico, não proporcionou variações significativas nas características físicas e mecânicas do material cerâmico produzido.

Além disso, Viani e Gualtieri (2013) relataram que os resíduos de cimento-amianto tratados termicamente podem apresentar boa hidraulicidade, já que, formam fases mineralógicas semelhantes as do clínquer Portland, como aluminoferrita de cálcio [$\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$], mayenita ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{33}$), silicato dicálcico (belita, Ca_2SiO_4) e tricálcico (Ca_3SiO_5), podendo ser aplicado como matéria-prima secundária na indústria da construção civil.

Contudo, vale ressaltar que o uso da RCA como matéria prima para a produção de clínquer já foi proposto em estudos realizados por diversos autores (YVON e SHARROCK, 2011; AMBROSIUS, GUNDLACH e KIESER; SCHOON *et al.* 2012), no entanto, sua aplicação industrial utilizou teores inferiores a 20%. A reciclagem de cimento-amianto para a produção de clínquer Portland também já foi estudada por Ambrosius, Gundlach e Kieser, (1996), que verificaram que o RCA cominuído com a granulometria inferior a 75 μm pode ser utilizado como substituição parcial ao calcário (15%). Schoon *et al.* (2012) também propuseram a produção de clínquer Portland com adição de RCA à farinha. Estes autores verificaram que o RCA pode ser utilizado na produção de clínquer Portland, apesar de serem necessários estudos em escala industrial. No entanto, estas pesquisas não avaliaram que a presença de compostos químicos como SO_3 e MgO no RCA possam interferir nas reações de clinquerização e na formação dos polimorfos do clínquer Portland, o que torna este trabalho inédito.

Neste contexto, Kolovos *et al.* (2001) relataram que o SO_3 quando adicionados à farinha do clínquer melhoram a reatividade da mistura e aceleram a combinação do CaO , especialmente durante o estágio final da clinquerização. Outro estudo desenvolvido por Raina e Janakiraman (1998) concluiu que a presença de SO_3 acelera a decomposição do CaCO_3 a uma temperatura mais baixa, reduzindo, assim, o consumo de energia, além de possibilitar o crescimento de cristais de C_3S , que é favorecido pela formação de fase líquida a uma temperatura mais baixa. Ao mesmo tempo, o SO_3 é capaz de estabilizar o C_3S (alita), impedindo-o de se transformar em C_2S (belita) favorecendo o desenvolvimento da resistência nos cimentos nas primeiras idades. Resultado semelhante foi observado em um estudo realizado por Yamashita *et al.* (2020) ao utilizar até 2,00% de resíduo de placa de gesso na farinha do clínquer (3,40% de SO_3). Neste estudo verificaram que, com o aumento do teor de SO_3 , há um aumento da razão M_1/M_3 e a estabilização do polimorfo C_3SM_1 (maior hidraulicidade).

Já Viani e Gualtieri (2013) estudaram a produção de clínquer de sulfoaluminato de cálcio belítico (CSAB), com substituição de até 29%, em massa, de calcário pelo RCA. Os pellets foram submetidos às temperaturas de 1250 °C e 1300 °C, obtendo uma composição de fases mineralógicas

análogas à do clínquer CSAB sem adição do resíduo tratado. Assim, tal matéria prima surge como fonte alternativa de íons Ca e Si para produção deste clínquer alternativo.

Além disso, outros resíduos que apresentam composição química similar ao RCA, também são utilizados na produção de clínqueres Portland. A escória de aço contém grandes quantidades de óxido de cálcio (CaO), em concentrações semelhantes às do calcário. Tsakiridis *et al.* (2008) considerou que o uso de escória de aço como componente de alimentação do forno para servir como substituto parcial do calcário. As propriedades mecânicas, bem como a durabilidade dos cimentos produzidos com clínqueres à base de escória de aço são aceitáveis e comparáveis à clínqueres confeccionados com matérias-primas convencionais (ANASTASIOU *et al.*, 2017 ; IACOBESCU *et al.*, 2011). Além disso, a adição de escória de aço não afeta as características mineralógicas do clínquer (TSAKIRIDIS *et al.*, 2008) e ajuda a diminuir a temperatura de sinterização para 1320–1350 °C (IACOBESCU *et al.*, 2016) devido ao teor de SO₃ na sua composição química.

Já um estudo realizado por Chen e Juenger (2009) observou que o uso de resíduos (cinza volante e escória de alto forno) não é benéfico quando substituem as matérias primas comumente utilizadas, possivelmente devido à presença de impurezas. Os autores observaram que os resíduos afetaram significativamente a formação das quatro principais fases do cimento, com aumento do teor de C₂S formado em função do aumento crescente de resíduos incorporados, enquanto as quantidades de C₃S e C₃A diminuíram. Os efeitos de diferentes proporções de escória de aço na matéria-prima do clínquer Portland também foram investigados, e diferentes estudos relataram que a quantidade de mistura de escória de aço pode chegar a 10% sem afetar a sinterização ou o processo de hidratação durante a produção de clínquer (IACOBESCU *et al.* , 2011; TSAKIRIDIS *et al.*, 2008).

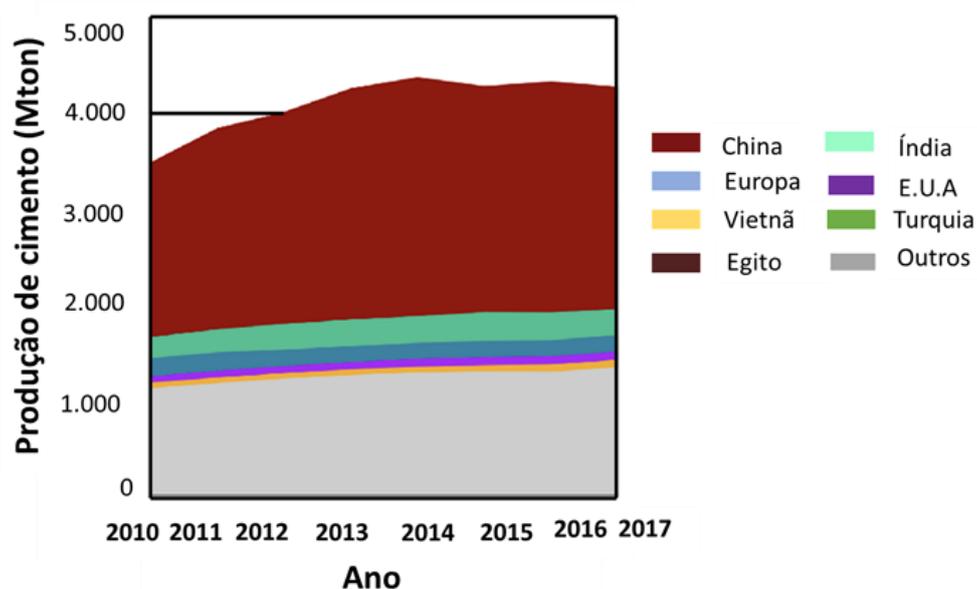
Reciclar RCA em uma matéria-prima secundária sustentável seria, portanto, uma abordagem viável para eliminar resíduos perigosos do meio ambiente, reduzir o risco de saúde e conservar recursos naturais. No entanto, existem algumas barreiras a serem superadas como os elevados custos e consumo de energia exigidos pelos tratamentos térmicos, normalmente exigidos nos processos de decomposição do amianto (SPASIANO e PIROZZI, 2017).

3.3.CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland é o produto industrial mais consumido no mundo, sendo responsável pela utilização de grande quantidade de matérias primas para sua produção. De acordo com a norma norte-americana ASTM C 150:1995 (“Standard Specification for Portland Cement”), é definido como um aglomerante hidráulico produzido no processo de moagem do clínquer, composto principalmente por

silicatos e aluminatos de cálcio. Na Figura 4 é expresso o consumo mundial do cimento, que está intimamente ligado à atividade de construção e à atividade econômica, destacando a Ásia como líder no mercado (WBCSD, 2016).

Figura 4. Evolução da produção mundial de cimento a partir de 2010.

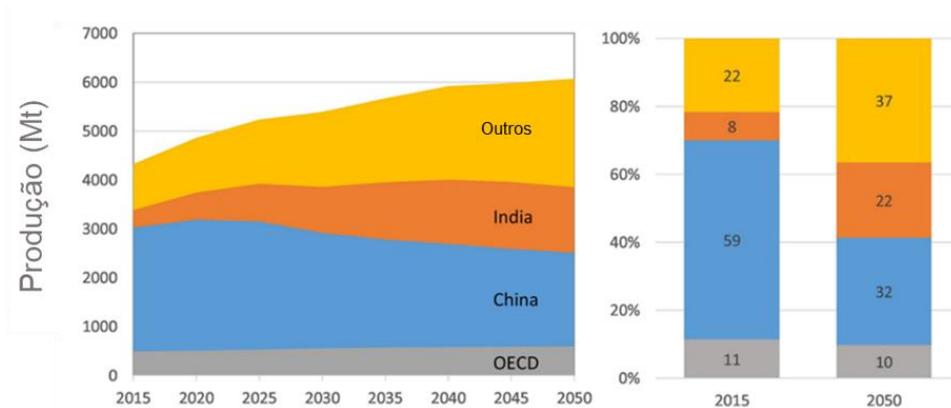


Fonte: Adaptado de BBC (2019).

Segundo dados divulgados pelo Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC, 2013) em seu relatório anual de 2012, o continente Asiático contribuía com 77% no consumo mundial de cimento, seguido pela Europa, com 11%. A China, no topo dessa cadeia produtiva, produziu 2,14 bilhões de toneladas de cimento. Na Índia, o setor da construção civil colabora com 22% das emissões de CO₂, com a fabricação de 300 milhões de toneladas em 2010 e projeções de produção de 600 milhões de toneladas em 2020 (MAITY, *et al.* 2015).

De acordo com Figura 5, é possível observar a previsão da produção mundial de cimento até 2050, verificando-se que o crescimento da produção é semelhante ao aumento populacional. Considerando que a demanda cresceu 10 vezes entre 1950 e 2015, é possível, e talvez até socialmente desejável, que a produção futura supere esses valores. Cerca de 90% do cimento é produzido em países não pertencentes à Organization for Economic Cooperation and Development (OCDE). A participação da China na produção mundial já atingiu o pico e deve diminuir de 50% para 30% até 2050.

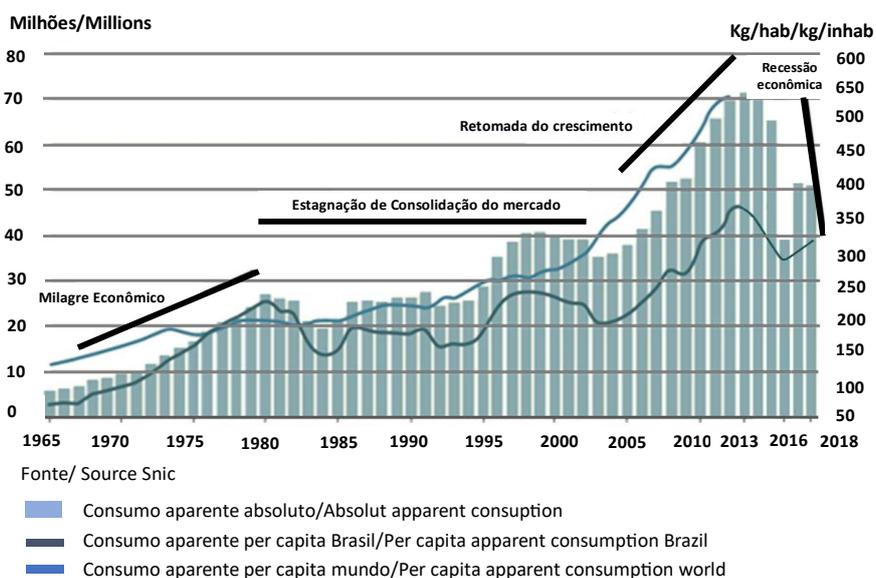
Figura 5. Cenário apresentando o alto consumo de cimento Portland no mundial.



Fonte: World Business Council for Sustainable Development (WBCSD) (2016).

Na Figura 6 também foi possível observar que 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, com a inauguração da fábrica da Companhia Brasileira de Cimento Portland, em Perus, São Paulo. Após a 2ª Guerra Mundial, o Brasil entrou num processo de desenvolvimento industrial e de sua infraestrutura, com o consumo per capita de cimento saltando de 12,9 kg/hab.ano em 1935, para 22,3 kg/hab.ano no fim da Guerra e para 67,7 kg/hab.ano em 1962. Entre 1945 e 1955 foram inauguradas 16 novas fábricas e, desde então, o país se tornou autossuficiente no consumo de cimento (ABCP, 2016; SNIC, 2019).

Figura 6. Consumo total e per capita aparente de cimento no Brasil, a partir de 1965.



Fonte: Adaptado de SNIC (2019)

Após uma queda no consumo, provocada pela recessão da economia nacional no início da década de 1980, 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, chegando a produzir apenas 39 milhões de toneladas em 2016, mostrando sinais de recuperação em 2018, com produção de cerca de 53,5 milhões de toneladas (SNIC, 2018). A Figura 6 apresenta o consumo total e per capita aparente de cimento, no Brasil, a partir de 1965.

3.3.1. Impactos Ambientais

Depois da água, o concreto é o material mais usado na Terra e, conseqüentemente, a indústria de cimento é a maior consumidora de recursos naturais do mundo, com um impacto ambiental considerável. De acordo com Mindess (2008), cada tonelada de cimento requer, aproximadamente, 1,5 toneladas de matérias primas para a sua produção.

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 nas etapas de extração das matérias primas (material particulado), clínquerização (produção de gases) e consumo de energia.

Os fornos de cimento usam diferentes fontes de energia para atingir as altas temperaturas necessárias para formar as principais fases mineralógicas do clínquer, podendo ser usados combustíveis fósseis, carvão mineral, óleo combustível, coque de petróleo, gás natural, diesel ou combustíveis alternativos, como biomassa (MADLOOL *et al.* 2011). Devido às quantidades significativas de cimento produzido e às matérias primas e energia necessária, a indústria do cimento se torna uma fonte de preocupações ambientais. Isso se deve principalmente às altas emissões de CO₂ decorrentes do uso de combustíveis fósseis, bem como da descarbonatação do calcário na produção de clínquer (ALI *et al.* 2011).

Esta grande emissão de gás carbônico ocorre durante o processo de clínquerização e é devida à grande quantidade de calcário (CaCO₃) utilizada, que, quando aquecida, sofre descarbonatação, liberando o CO₂ (Equação 1), além da queima de combustíveis fósseis.

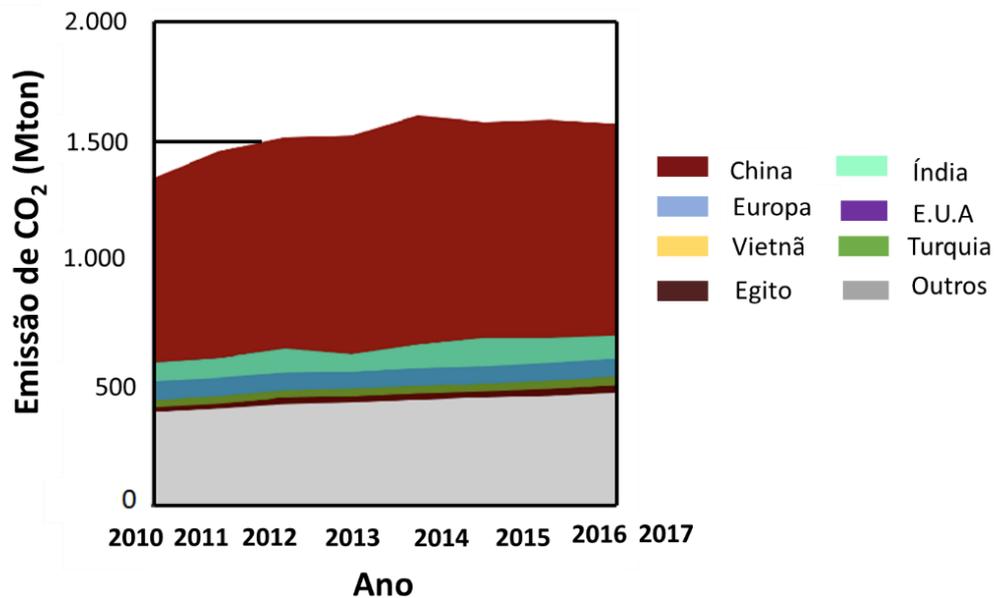


Equação 1

A indústria cimenteira é responsável por cerca de 8% das emissões antropogênicas de CO₂ (DE LENA, 2019; BBC, 2019). A média mundial de emissão na indústria de cimento é de 630 kg de CO₂

por tonelada de cimento produzido (BBC, 2019), média considerada baixa se comparada a países mais poluentes como China e Índia, nos quais este valor pode chegar a 1,2 toneladas de CO₂ por tonelada de cimento produzido. A Figura 7 ilustra os principais emissores de CO₂ do mundo, na produção do cimento.

Figura 7. Evolução da emissão mundial de CO₂, na produção do cimento Portland, a partir de 2010.



Fonte: Adaptado de BBC (2019).

Uma maneira de minimizar os impactos ambientais atribuídos à produção do cimento Portland nas emissões de CO₂ é reduzir o teor de clínquer, o que pode ser feito por meio do uso de materiais cimentícios suplementares, como cinzas volantes de carvão, escórias, ou adicionando pozolanas naturais, como cinzas de casca de arroz e cinzas vulcânicas (HUNTZINGER e EATMON, 2009). Assim, a composição final do cimento pode variar, originando diferentes padrões de produtos, indicados para usos distintos.

A indústria do cimento possui um intenso gasto energético, elétrico e térmico. A produção do clínquer engloba as etapas de britagens do calcário e argila, correias transportadoras, alimentação e funcionamento do moinho de cru, homogeneização, alimentação e exaustão do forno rotativo e resfriamento do clínquer. Por sua vez, a produção do cimento engloba as etapas da alimentação e funcionamento do moinho de cimento, o transporte do cimento e armazenamento no silo.

Baseado no relatório nacional energético, estimou-se, em 2015, um consumo total de energia elétrica de 111 kW.h/t de cimento, isto é, 7.184 GW.h para uma produção de 64,6 milhões de toneladas de cimento (EPE, 2016). Cerca de 40% desse consumo concentra-se apenas na moagem do

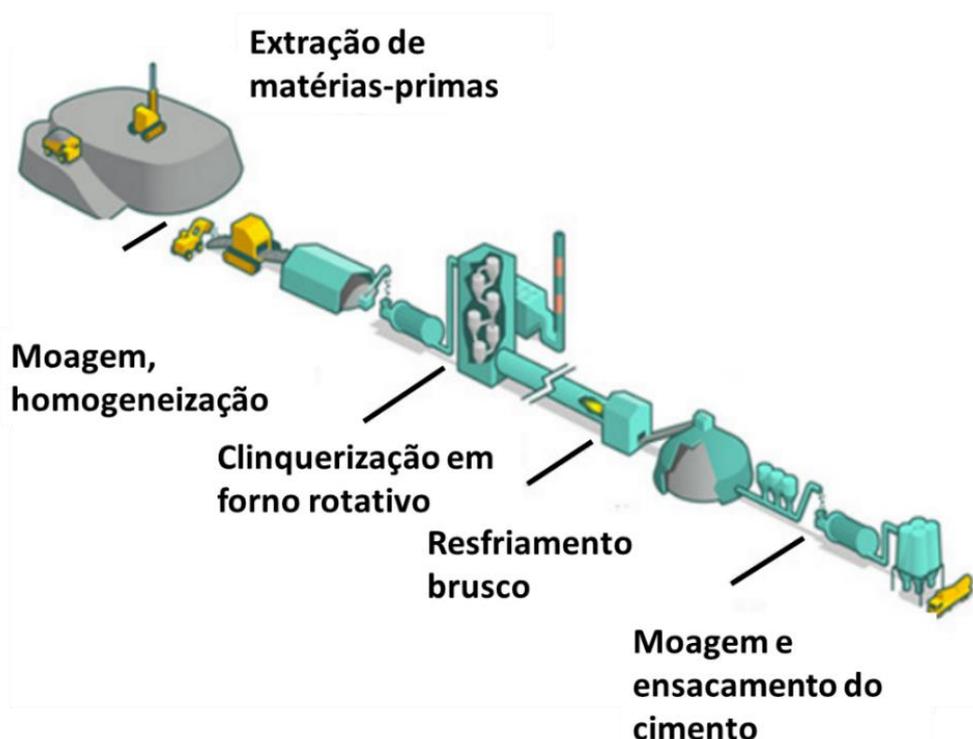
clínquer na fábrica de cimento. Na fabricação do clínquer, aproximadamente 25% desse total é consumido para moagem da matéria prima da farinha e cerca de 20% na operação do forno rotativo (MARINGOLO, 2001).

Quanto aos gastos com energia térmica, as cimenteiras brasileiras utilizam o processo de produção por via seca, com sistemas de pré-aquecimento e pré-calcinação. No processo de clínquerização, a farinha de cru é submetida a temperaturas de aproximadamente 1450°C. De acordo com a Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2016), nesse processo, o consumo de energia térmica estimado o ano de 2015 foi de 4,07 MJ/kg clínquer, sendo o coque de petróleo o tipo de combustível mais utilizado, representando 81% do consumo total.

3.3.2. Processo produtivo do cimento Portland

A produção de cimento segue as etapas apresentadas na Figura 8, sendo estas: extração de matérias-primas, moagem, dosagem e mistura das matérias-primas, clínquerização, resfriamento, moagem e ensacamento do cimento. A fabricação de cimento é, resumidamente, uma combinação da exploração e beneficiamento das matérias-primas calcário e argila.

Figura 8. Etapas de produção do cimento Portland.



Fonte: (SNIC, 2013).

3.3.2.1. *Extração das matérias primas*

A primeira etapa da produção de cimento Portland é a extração das matérias primas. De acordo com Un Environment *et al.* (2018), atualmente, a produção de cimento consome grandes quantidades de matérias-primas virgens. O cimento Portland, o tipo de cimento mais utilizado, normalmente contém 95% de clínquer de cimento e 5% de gipsita. Segundo Chatterjee (2011) e Tavakoli e Tarighat (2016), as matérias primas necessárias para a fabricação do clínquer Portland são, principalmente, calcários, argilas e eventuais corretivos, como minério de ferro, areia e bauxita.

A fabricação de clínquer é complexa e requer muita energia de diferentes mecanismos. Utilizado como agente aglomerante, as principais matérias-primas presentes na composição do cimento são o calcário e a argila, ambos encontrados e extraídos da natureza. As instalações das fábricas costumam ser próximas aos locais de extração do calcário e de argila para facilitar o transporte da matéria-prima pesada até a área de produção do clínquer.

De acordo com o Ministério de Minas e Energia (2009) o ciclo de vida da produção de clínquer inicia-se com a mineração da rocha calcária, que é realizada em grandes lavras mecanizadas a céu aberto.

A atividade de mineração da rocha calcária é realizada em grandes pedreiras mecanizadas a céu aberto. Após a extração desta matéria prima, as rochas são desmontadas e reduzidas com explosivos para terem uma granulometria adequada. O calcário é lavrado a céu aberto, com as seguintes etapas: capeamento, perfuração, desmonte por explosivos e transporte até a usina de processamento. A britagem ocorre em circuitos com diversos estágios que incluem combinações de britadores de mandíbulas ou giratórios em grandes operações, além de britadores cônicos secundários e terciários. Dessa forma, pode-se utilizar a lavra seletiva, a cavação manual, a britagem e o peneiramento para obtenção de produtos. A cominuição do calcário pode ser feita via seca, segundo as etapas de britagem, classificação, moagem em moinho (MME, 2009).

Outra matéria prima utilizada na fabricação do clínquer é a argila. Para a lavra da argila não se utiliza a água, isto é, os processos de escavação mecânica são a seco e realizados em cavas fechadas. Por fim, a lavra é realizada por retroescavadeira e dragas de sucção onde instala-se conjuntos motor-bomba acoplados a tubulações de recalque para transportar a argila cominuída (REIS *et al.* 2005).

3.3.2.2. *Produção do clínquer Portland*

Após a extração das matérias primas, é realizada a dosagem dos clínqueres que serão produzidos, uma etapa 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 granulagem 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, conforme será explicado de forma mais detalhada no item 3.3.4

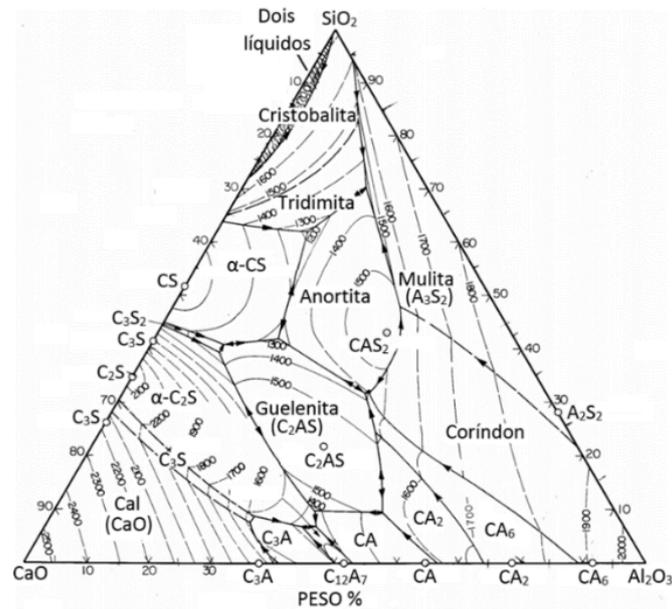
Por fim, o clínquer produzido é resfriado bruscamente e moído. Na fase de moagem é adicionada a gipsita, dando origem ao cimento, podendo, ainda, serem adicionados outros materiais como cinzas volantes ou pozolanas, com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas das matrizes cimentícias. A gipsita adicionada na produção do cimento Portland é responsável pelo controle da hidratação inicial do cimento e pode ser encontrada sob a forma de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hemidrato ou bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) e anidrita (CaSO_4), ou uma mistura de dois ou três destes compostos.

3.3.2.3. Métodos de Dosagem do clínquer Portland

Após extração e preparação preliminar das matérias-primas, estas são misturadas e moídas até originarem um material fino e homogêneo, denominado farinha ou cru. Em seguida, estas farinhas são devidamente dosadas, considerando a composição química das matérias primas. Entre os principais métodos de dosagem desta farinha estão: o diagrama de fases ternário, o método de Bogue e os módulos químicos.

O diagrama $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Figura 9) fornece a base para o entendimento preliminar do processo químico de formação do clínquer Portland, no qual apenas os três óxidos majoritários são considerados e todos os outros ignorados.

Figura 9. Diagrama Ternário de fases CaO-Al₂O₃-SiO₂, utilizado para dosagem e verificação das fases formadas no clínquer.



Fonte: Adaptado de Muan e Osborn (1965).

Com a análise do diagrama, é possível a determinação das fases que estarão presentes no clínquer, as suas quantidades e a temperatura de formação da fase líquida durante a clinquerização. Também é possível fazer a dosagem das matérias-primas, objetivando determinada composição mineralógica e temperatura de queima.

Contudo, ressalta-se que, pela ausência dos óxidos de ferro e das impurezas que são responsáveis pela formação de outras fases (C₄AF e periclásio), além de se considerar o equilíbrio (que não é completamente atingido durante o processo de clinquerização), a quantificação e a temperatura de formação do líquido são apenas valores teóricos, que dificilmente são observados na prática. Desta maneira, a dosagem das farinhas por meio dos diagramas de fases não é uma prática comum na indústria e nos trabalhos que produzem cimento Portland.

Bogue (1929) desenvolveu outro método utilizado para dosagem, que recebeu seu nome e é baseado nas equações 2 a 5, visando a obtenção da composição mineralógica potencial do clínquer a partir de análises químicas. O método desenvolvido por Bogue é de grande utilidade para calcular, de forma aproximada, as quantidades dos quatro minerais principais no próprio clínquer e no cimento, a partir da composição química, podendo ser utilizado, também, para a dosagem da farinha, fixando-se os teores de alita, belita, C₃A e C₄AF desejados (WINTER, 2012).

$$C_3S = 4,071 \text{ CaO} - 7,602 \text{ SiO}_2 - 1,430 \text{ Fe}_2\text{O}_3 - 6,719 \text{ Al}_2\text{O}_3 \quad \text{Equação 2}$$

$$C_2S = 2,868 \text{ SiO}_2 - 0,754 \text{ C}_3\text{S} \quad \text{Equação 3}$$

$$C_3A = 2,650 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,692 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \quad \text{Equação 4}$$

$$C_4AF = 3,043 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \quad \text{Equação 5}$$

Esse método considera que as fases do clínquer se formam a partir da interação, em condições de equilíbrio, dos quatro componentes principais da farinha (CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e SiO_2), considerando condições irreais de queima (temperaturas próximas a 2000°C) e que todas as partículas reagem completamente no forno e desconsiderando a presença de componentes menores que podem alterar a cinética das reações. Apesar destas limitações, as equações de Bogue fornecem uma aproximação útil e é bastante simples, dependendo apenas da análise da composição química normalmente obtida por fluorescência de raios-X (FRX) e, por isso, são amplamente utilizadas na indústria cimenteira (WINTER, 2012).

De acordo com Chatterjee (2011) e Tobón (2007), por meio dos módulos químicos, apresentados na Tabela 1, é possível controlar a composição química de uma farinha e, conseqüentemente, manter a produção do clínquer mais homogênea. Para Chatterjee (2011), uma homogeneização ineficiente pode resultar na formação de fases indesejadas. Assim, é recomendado que se utilizem para dosagem dos clínqueres Portland parâmetros como Fator de Saturação de Cal (FSC), Módulo de Sílica (MS) Módulo de Alumina (MA).

Tabela 1. Principais parâmetros químicos utilizados pela indústria cimenteira: fator de saturação de cal (FSC), módulo de sílica (MS) e módulo de alumina (MA).

Sigla	Nome	Fórmula	Valores típicos
FSC	Fator de Saturação de Cal	$\frac{100\text{CaO}}{2,8\text{SiO}_2 + 1,2\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65\text{Fe}_2\text{O}_3}$	92 - 98%
MS	Módulo de Sílica	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$	2 - 3
MA	Módulo de Alumina	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	1 - 3

Fonte: Os Autores.

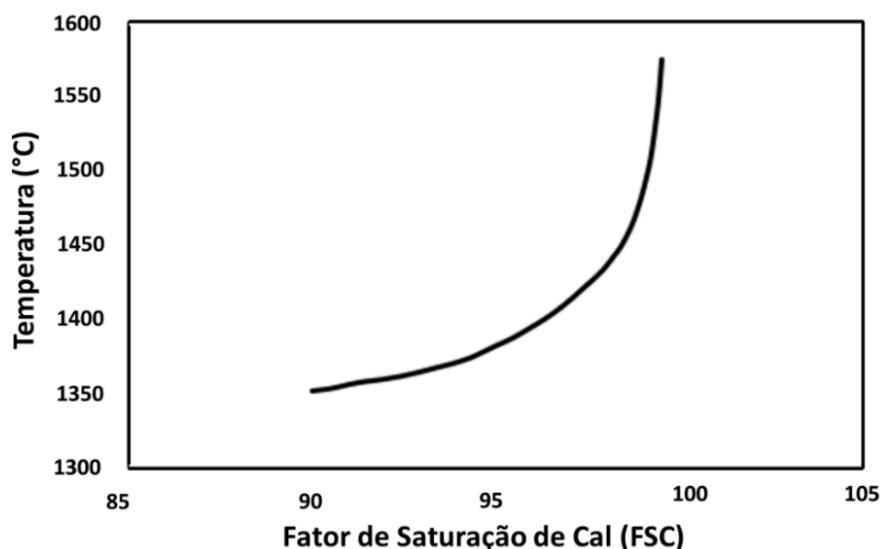
O Fator de Saturação de Cal (FSC) controla a relação alita/belita no clínquer. Um aumento no valor do FSC significa um aumento no teor de cálcio disponível em relação aos outros elementos.

Desta forma, quanto mais cálcio disponível em relação à sílica, mais alita deverá ser formada em detrimento da belita e, com isso, um clínquer com um alto valor de FSC terá uma maior relação alita/belita do que um clínquer com um baixo valor de FSC (WINTER,2012). Desta maneira, valores altos de FSC favorecem a resistência mecânica inicial, enquanto baixos valores favorecem maiores resistências finais.

Como pode ser observado na Figura 10, quando se aumenta o valor do FSC, a queimabilidade da farinha é prejudicada, uma vez que, além do maior teor de alita (formada em maiores temperaturas), há uma maior dificuldade em evitar a presença de cal livre, devido a uma maior quantidade de CaO. Desta maneira, maiores valores de FSC estão associados a maiores temperaturas de queima, além da utilização de uma maior quantidade de calcário, aumentando, portanto, a emissão de CO₂.

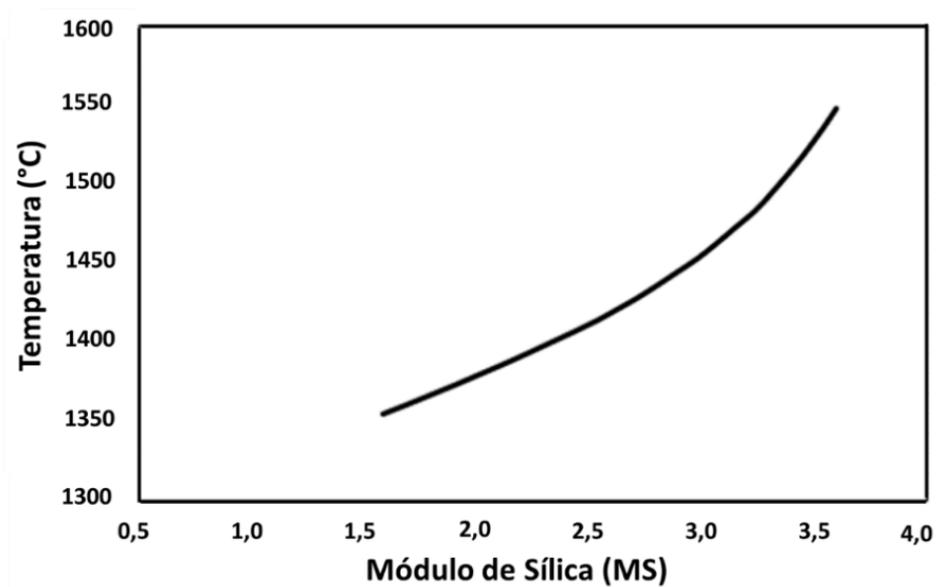
O Módulo de Sílica (MS) está associado à relação entre a quantidade de silicatos e de aluminatos e seu aumento significa um aumento da sílica disponível em relação ao teor de alumina e de óxido de ferro. Desta forma, com mais sílica disponível, a tendência é gerar uma quantidade maior de silicatos em relação à de aluminatos (TAYLOR, 1997; WINTER, 2012). Como se tem um maior teor de silicatos e uma menor quantidade de fase líquida (aluminatos), clínqueres com elevados teores de MS necessitarão de maiores temperaturas para a sua produção, conforme apresentado na Figura 11. Já em relação às propriedades dos produtos, clínqueres produzidos com elevados teores de MS possivelmente apresentarão maiores resistências mecânicas já que têm uma maior quantidade de silicatos de cálcio (alita e belita).

Figura 10. Influência do Fator de Saturação de Cal (FSC) na temperatura de clinquerização.



Fonte: Adaptado de WINTER (2012).

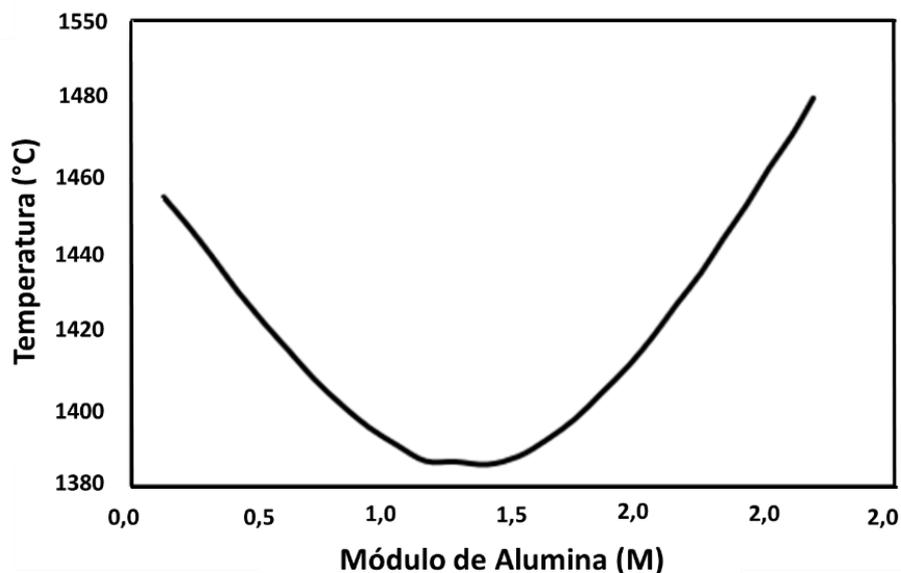
Figura 11. Influência do Módulo de Sílica (MS) na temperatura de clinquerização.



Fonte: Adaptado de WINTER (2012).

Por fim, o Módulo de Alumina (MA) determina a formação potencial de C_3A e C_4AF . Quando ocorre um aumento no MA, aumenta-se a quantidade de alumina em relação ao teor de óxido de ferro, favorecendo, assim, a formação do aluminato tricálcico (C_3A), em detrimento do ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) (Figura 12).

Figura 12. Influência do Módulo de Alumina (MA) na temperatura de clinquerização.



Fonte: Adaptado de WINTER (2012).

O MA influencia na temperatura ótima de queima, sendo o valor de 1,38 o ponto ótimo em relação à queimabilidade da farinha. Em relação às propriedades do cimento, o MA irá influenciar no tempo de pega dos cimentos e na resistência ao ataque por sulfatos, já que o C_3A é mais suscetível do C_4AF . Assim, cimentos com baixos teores de MA provavelmente apresentarão uma maior resistência ao ataque por sulfatos.

3.3.3. Produção da Farinha

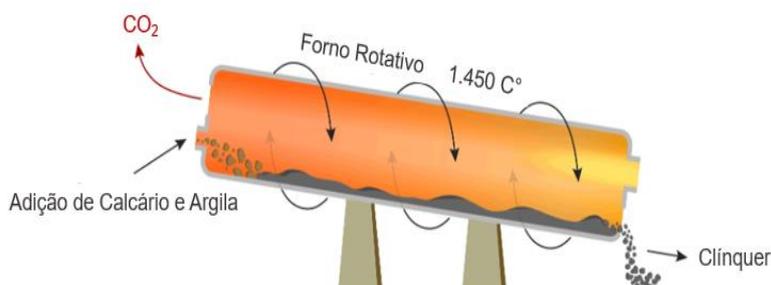
Após o processo extração das matérias-primas e dosagem, estas são misturadas, com posterior homogeneização da mistura crua, denominada “farinha”. Um procedimento de dosagem adequado, conforme discutido no item anterior, para realizar a mistura das matérias-primas do clínquer é indispensável, sendo um processo importante, já que a qualidade dessa mistura irá afetar a qualidade do clínquer produzido no forno que, por sua vez, definirá a qualidade do cimento.

A seguir, a farinha é moída em moinhos de bolas ou de rolos verticais e homogeneizada para que se obtenha a granulação média de 0,050 mm (50 μ m), sendo armazenada em silos após a moagem (MARINGOLO, 2010). 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. Assim, quanto mais fina, mais reativa será a mistura.

3.3.4. Síntese do clínquer Portland

Após a correta preparação da farinha, o material segue para um forno rotativo, conforme Figura 13, onde ocorre um conjunto de reações físico-químicas em estado sólido, na presença de uma fase líquida enriquecida em alumínio e ferro, tendo como produto final o clínquer Portland (KIHARA, 1973; MARINGOLO, 2001).

Figura 13. Esquema ilustrativo do forno rotativo utilizado no processo de clinquerização.

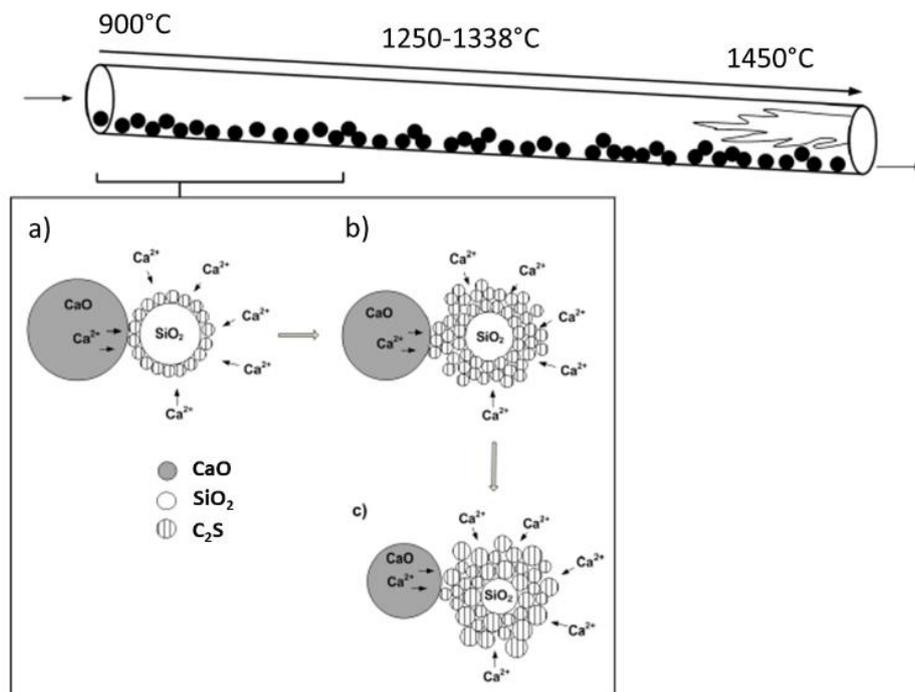


Fonte: Carbon Brief Chatham House (2018).

As primeiras reações físico-químicas ocorrem com o aumento da temperatura: i) entre 100 e 200°C, ocorre a liberação da água livre; ii) a partir de 600 °C ocorre a descarbonatação do calcário, com conseqüente liberação de CO₂ e, também, a decomposição dos argilominerais (CENTURIONE, 1993).

Entre 900 ° C e 1250 ° C ocorre a formação da belita [C₂S, (CaO)₂SiO₂], a partir de reações sólido-sólido entre óxido de cálcio, liberado no processo de descarbonatação do calcário, e a sílica, proveniente da matéria-prima (Figura 14). Para a formação do C₂S, ocorre a difusão de íons Ca²⁺ em direção ao SiO₂, influenciada, majoritariamente, pela temperatura, sendo mais rápida e efetiva quanto maior a temperatura durante o processo (TELSCHOW, 2012).

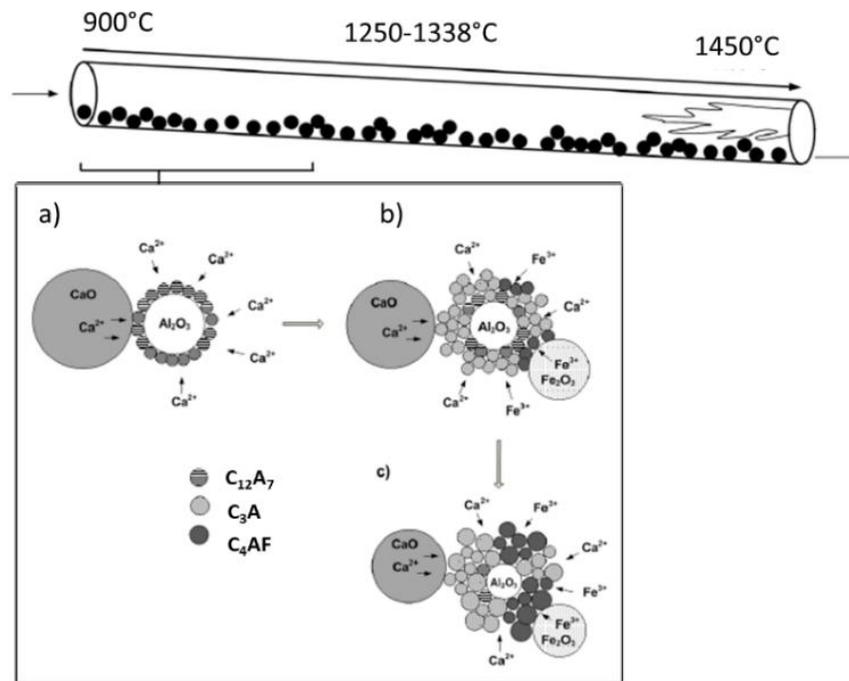
Figura 14. Reação entre os sólidos CaO e SiO₂ para formação dos cristais de C₂S. a) Formação da camada de cristais de C₂S na interface dos sólidos SiO₂; b) Difusão de íons Ca²⁺ em direção ao SiO₂ e formação de mais cristais C₂S e; c) Crescimento dos cristais de C₂S



Fonte: Telschow (2012).

Na faixa de temperatura entre 900 ° C e 1250 ° C, além da formação da belita, ocorre também a formação de aluminato tricálcico [C₃A, (CaO)₃Al₂O₃] e ferroaluminato tetracálcico [C₄AF, 4CaOAl₂O₃Fe₂O₃] (Figura 15).

Figura 15. Representação esquemática da formação dos cristais de C_3A e C_4AF . (a) Difusão de cátions Ca^{2+} e formação da fase intermediária ($C_{12}A_7$); (b) formação de aluminatos (C_3A e C_4AF) e; (c) crescimento dos cristais de C_3A e C_4AF .

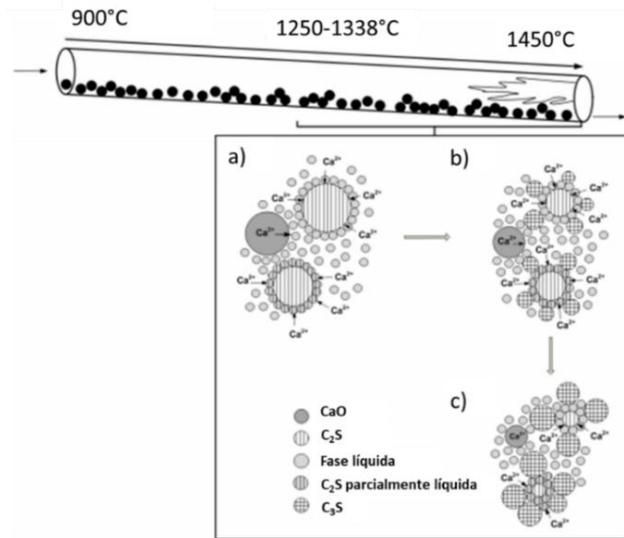


Fonte: Telschow (2012).

De acordo com De La Torre *et al.* (2007), a reação de formação do C_3A ocorre devido à difusão de íons Ca^{2+} em direção ao óxido de alumínio, resultando na baixa relação molar CaO/Al_2O_3 e, conseqüentemente, na formação dos cristais de C_3A e de $C_{12}A_7$ (maienita). O aumento da temperatura durante o processo de clinquerização proporciona o aumento da mobilidade dos íons cálcio em direção ao Al_2O_3 e incremento das reações. Já a formação da fase C_4AF ocorre devido à difusão dos íons Fe^{3+}/Fe^{2+} na interface das partículas de Al_2O_3 e CaO . No final destas reações ocorre o consumo total dos sólidos Fe_2O_3 , CaO , Al_2O_3 e $C_{12}A_7$ e crescimento dos cristais de C_4AF (ALI e RAINA, 1989).

Na temperatura de 1200 ° C, a belita começa a fundir, favorecendo a formação de uma fase parcialmente líquida (Figura 16). Desta forma, os íons Ca^{2+} ainda livres na reação difundem em direção à fase parcialmente líquida da belita, originando os primeiros cristais de alita. Portanto, esta fase é formada em uma solução com excesso de CaO e, conseqüentemente, alta relação CaO/SiO_2 . A difusão de íons cálcio e, por conseguinte, a formação de cristais de alita e o consumo de CaO , são intensificadas em temperaturas próximas a 1280 ° C, na qual ocorre a formação da fase líquida rica em aluminatos e ferroaluminatos. Assim, os novos cristais de alita são formados entre os aglomerados de CaO e C_2S (DE LA TORRE *et al.* 2007).

Figura 16. Representação esquemática da formação dos cristais de C_3A e C_4AF . (a) Difusão de cátions Ca^{2+} e formação da fase intermediária ($C_{12}A_7$); (b) formação de aluminatos (C_3A e C_4AF) e; (c) crescimento dos cristais de C_3A e C_4AF .



Fonte: Telschow (2012).

A tensão superficial e a viscosidade da fase líquida são propriedades que interferem na cristalização da alita. Uma alta tensão superficial é necessária para fornecer adesão suficiente entre as partículas, e uma baixa viscosidade favorece a difusão de íons (TELSCHOW, 2012).

Em seguida, após o processo de queima, o clínquer é resfriado bruscamente, com o objetivo de impedir que as reações de transformações mineralógicas obtidas no interior do forno sejam revertidas durante o resfriamento. Nesta etapa a fase líquida se cristaliza, formando os cristais de C_3A e C_4AF . Assim, as concentrações das principais fases comumente presentes no clínquer Portland, são apresentadas na Tabela 2.

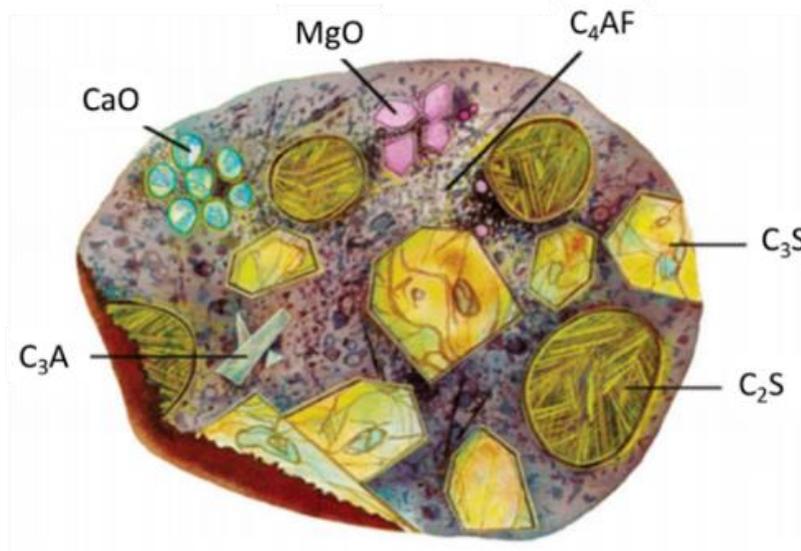
Tabela 2. Concentrações típicas das principais fases do clínquer Portland.

Nome	Composição	Sigla	Quantidade (%)
Alita	Ca_3SiO_5	C_3S	40 - 70
Belita	Ca_2SiO_5	C_2S	5 - 30
Aluminato tricálcico	$Ca_2Al_2O_6$	C_3A	Até 10
Ferro aluminato tetracálcico	$Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$	C_4AF	10 - 15

Fonte: Taylor (1997)

Durante a calcinação, poderá ocorrer, também, a formação de outras fases cristalinas, como cal livre, periclásio e vários sulfatos alcalinos, cujas ocorrências acontecerão em menores proporções e dependerão da temperatura de queima, da taxa de resfriamento e da composição química da farinha (TAYLOR, 1997). As principais fases do clínquer, assim como esses minerais, são identificados na Figura 17 e discutidas a seguir. Nos itens seguintes serão discutidas as principais características das principais fases do cimento Portland.

Figura 17. Desenho esquemático da seção transversal de um grão de clínquer.

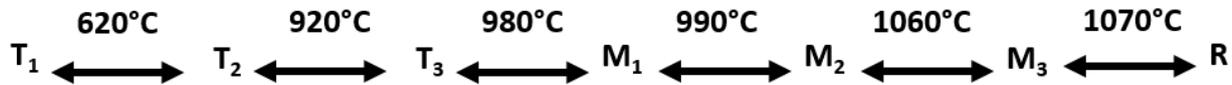


Fontes: Duncan apud Bishop (2003).

a) Silicato tricálcico (C₃S, Ca₃SiO₂)

O silicato tricálcico (alita) é um dos principais constituintes do clínquer Portland (40% a 70%), com importante papel no endurecimento e resistência mecânica do cimento Portland. De acordo com Ludwig e Zhang (2015), a alita possui uma estrutura de neossilicato com tetraedros de SiO₄ isolados, que estão ligados quimicamente aos poliedros de Ca-O e, de modo geral, os cristais deste mineral são tabulares, compactos e idiomórficos (TAYLOR, 1997; TAVAKOLI e TARIGHAT, 2016). Além disso, este mineral apresenta sete polimorfos com pouca variação na estrutura cristalina que é definida pela existência de tetraedros independentes de SiO₂ unidos por cátions intersticiais de cálcio. Segundo com Ludwig e Zhang (2015), estes polimorfos diferem devido às orientações tetraédricas dos silicatos e podem se apresentar na estrutura cristalina triclínica (T₁, T₂ e T₃), monoclínica (M₁, M₂ e M₃) e romboédrica (R), conforme Figura 18.

Figura 18. Faixa de temperatura para cada polimorfismo da fase C_3S na obtenção do clínquer de cimento Portland.



Fonte: Adaptado de Taylor (1997)

De acordo com Ludwig e Zhang (2015), os polimorfos triclinicos representam o composto puro quando resfriados em temperaturas mais baixas, enquanto os polimorfos monoclinicos são encontrados com mais frequência em clínqueres industriais. Desta forma, vale ressaltar que os cristais formados em temperaturas mais baixas são grandes e podem se transformar parcial ou completamente no polimorfo M_1 ou, mais raramente, no polimorfo T_2 . Já em aproximadamente 1450°C , a alita se cristaliza e forma o polimorfo R , no entanto, se converte em outros polimorfos menos reativos devido ao resfriamento (TAYLOR, 1997).

Para que os polimorfos do C_3S se tornem estáveis em altas temperaturas, os mesmos devem passar por um processo de dopagem química. Este processo acontece por meio da incorporação de íons substituintes na estrutura cristalina da alita, que deve obedecer a alguns parâmetros, como raio atômico, eletrovalência e eletronegatividade dos íons substituintes. (LUDWIG e ZHANG, 2015; REN, ZHANG e OUYANG, 2017).

b) Silicato bicálcico (C_2S , Ca_2SiO_2)

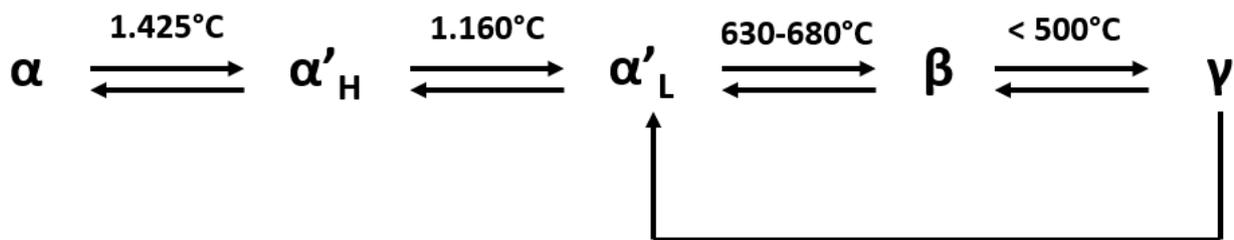
O silicato bicálcico (belita) corresponde a 20%, em massa, do clínquer Portland, além de ser considerada a segunda fase mineralógica mais importante. Este mineral é responsável pelo desenvolvimento das resistências mecânicas em idades mais elevadas e reagem em até 30% aos 28 dias de cura (DE LA TORRE, 2003; TAYLOR, 1998).

De acordo com Ludwig e Zhang (2015), a morfologia deste mineral depende das condições de resfriamento do clínquer que favorecem a formação de cristais arredondados. No clínquer Portland são formadas zonas belíticas devido à distribuição da fase belita que apresentam irregularidades texturais e podem possuir formas regulares com dimensões iguais a $300\ \mu\text{m}$ (De La Torre, 2003). Ainda de acordo com esta autora, a belita apresenta cinco polimorfos diferentes, cuja estrutura dos cristais é definida pelo arranjo dos íons cálcio e silício (Figura 19).

Os polimorfos α' H, α' L e β são resultantes da decomposição da fase α -C₂S, devido à perda progressiva da simetria, que ocorre devido às mudanças na orientação dos tetraedros aos pequenos deslocamentos dos íons substituintes. De La Torre (2003) ressalta que as fases α são as mais reativas do clínquer, apesar de apresentarem estruturas cristalinas similares. No entanto, vale ressaltar que a fase β -C₂S, apesar de ser menos reativa que as fases α , é o polimorfo mais comum nos clínqueres Portland industriais (LUDWIG e ZHANG, 2015; ISHIDA *et al.* 1993).

Segundo Ludwig e Zhang (2015), para que a belita se torne estável em altas temperaturas e forme polimorfos mais reativos, é necessária a adição de alguns íons. De acordo com este autor, os íons Ba²⁺ favorecem a formação do polimorfo α , os íons fósforo favorecem a formação do polimorfo α H' e íons Sr²⁺ favorecem a formação do polimorfo α L'.

Figura 19. Diferentes polimorfos da belita e as suas temperaturas de transição.



Fonte: Adaptado de De La Torre (2003).

c) Aluminato tricálcico (C₃A, Al₂O₃.3CaO)

O aluminato tricálcico (C₃A) perfaz de 5% a 10% do clínquer Portland, sendo considerado o componente mais reativo. De acordo com Centurione (1999), no final do processo de clínquerização, após o resfriamento, ocorre a solidificação da fase intersticial que favorece a formação de cristais de C₃A. Este composto reage rapidamente com água, produzindo uma grande quantidade de calor, definindo a trabalhabilidade da matriz cimentícia e conferindo a resistência mecânica inicial do cimento.

Segundo Fukuda, Inoue e Yoshida (2003), a estrutura do C₃A é composta por seis anéis tetraédricos de AlO₄. Esta fase mineralógica possui dois polimorfos que podem ser encontrados nas formas cúbica e ortorrômbica. No entanto, vale ressaltar que, a forma ortorrômbica apresenta cristais escuros e prismáticos, enquanto a cúbica apresenta grãos finos com cristais com formato dendritício.

d) Ferroaluminato tetracálcico (C_4AF , $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$)

A estrutura cristalina do C_4AF é semelhante à da fase brownmellerita, que pode ser encontrada na natureza. Esta fase contém, em peso, 46% de CaO , 21% de Al_2O_3 e 33% de Fe_2O_3 , ocorrendo no clínquer com teores médios de 10% a 20%. O C_4AF é considerado de baixa reatividade hidráulica e aumenta a resistência da matriz cimentícia à corrosão química (TELSCHOW, 2012; CENTURIONE, 1999).

Geralmente os cristais de ferroaluminato tetracálcico apresentam formatos tabulares, mas podem se apresentar como preenchimentos intersticiais, ou ainda, prismáticos, dendríticos, massivos ou fibrosos (GOBBO, 2003). Esta fase mineralógica apresenta estrutura cristalina ortorrômbica (GOBBO, 2003). Elementos como o Mg , Si , Ti , Mn e Cr podem ser incorporados na estrutura do ferroaluminato tetracálcico (TAYLOR, 1997).

e) Cal livre

A cal livre (CaO) é um composto considerado indesejável no clínquer Portland quando presente em teores superiores a 2%. De acordo com De La Torre (2007) a cal livre pode afetar negativamente a resistência mecânica, aumentar o calor de hidratação e ocasionar problemas de expansibilidade. Segundo Chatterjee (2011), a cal livre é formada a partir da calcinação do carbonato de cálcio e permanece no clínquer devido a alguma condição inadequada do processo de clinquerização, como moagem e homogeneidade deficientes da matéria prima e condições de queima insuficientes.

De acordo com Chen (2009), a cal livre, no clínquer Portland, se cristaliza e forma uma estrutura cristalina cúbica com cristais que apresentam densidade igual a $3,30g/cm^3$. Ainda de acordo com este autor, após a cristalização, a cal livre apresenta cristais arredondados isolados ou agrupados em zonas regulares ou irregulares.

f) Periclásio

O periclásio (MgO) é formado no clínquer por meio da calcinação de calcários magnesianos, cristalizando quando os teores de MgO ultrapassam 2%, formando uma estrutura cristalina cúbica. Para alguns autores, esta fase mineralógica está frequentemente associada ao uso de calcários dolomíticos e pode apresentar uma estrutura cúbica com densidade de $3,5g/cm^3$ e cristais idiomórficos e xenomórficos (CHEN, 2009). Ainda de acordo com Chen (2009), o periclásio é um componente

secundário do clínquer com pouca atividade hidráulica, o que o torna inerte durante a hidratação do cimento Portland.

No entanto, apesar de ser inerte em matrizes cimentícias, esta fase se hidrata, favorecendo a formação da brucita. Este fenômeno ocasiona uma variação volumétrica no interior da matriz cimentícia, que resulta na expansão e, conseqüentemente, em fissuras (CHEN, 2009).

3.3.5. Influência de óxidos menores na formação das fases mineralógicas do clínquer Portland

Apesar de o óxido de cálcio, a sílica, o óxido de ferro e a alumina representarem, usualmente, 94% a 97% de um clínquer Portland, outros componentes menores têm efeitos importantes nas reações de clinquerização e na hidratação do cimento (WINTER, 2012). Os elementos no clínquer em concentrações inferiores a 1%, em massa, são considerados elementos menores (GARTNER, 1980). Eles são geralmente classificados com base na frequência com que eles ocorrem em matérias-primas e podem influenciar nas propriedades do clínquer e do cimento Portland de diversas maneiras, como: reduzir a temperatura de formação dos minerais; modificar a viscosidade e a tensão superficial da fase líquida, e agir sobre a atividade hidráulica do cimento (MARINGOLO, 2001).

Estes elementos menores são derivados das matérias-primas utilizadas na fabricação do cimento, como calcário, argila e minério de ferro, podendo ser provenientes, ainda, de materiais auxiliares amplamente utilizados, como escória de alto-forno, cinzas volantes e bauxita. Ademais, podem estar presentes em resíduos industriais utilizados como fonte de combustível como coque de petróleo, pneus usados, óleos usados, lubrificantes, esgotos, lamas, fluidos de corte de metais e biomassas. Dentre estes elementos secundários, os mais comumente encontrados nos clínqueres Portland, compondo óxidos, são álcalis (Na_2O e K_2O), óxido de magnésio (MgO), trióxido de enxofre (SO_3), além do flúor (F).

O óxido de magnésio, quando presente em até 2,00%, em massa, na farinha do clínquer Portland, atua como fundente, reduzindo a viscosidade da fase líquida formada durante processo de clinquerização, facilitando a difusão de íons cálcio em direção ao C_2S , acelerando e aumentando o teor de alita no clínquer. Já o Na_2O , até 2,50%, em massa na farinha do clínquer Portland, é responsável pela redução do teor do C_3A cúbico e pelo aumento do teor de C_3A ortorrômbico. Este fenômeno deve estar associado ao fato do Na_2O ser absorvido pelo C_3A e alterar a sua estrutura cristalina (DUBINA, PLANK e BLACK, 2013).

O trióxido de enxofre (SO_3) pode atuar no processo de clinquerização como mineralizante e sua presença na matéria-prima do clínquer tem algumas conseqüências 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 SO_3 na farinha pode resultar em uma diminuição de C_3S formado, maiores emissões de gases SO_2 e prejuízos ao processo no forno rotativo (TAYLOR, 1997). Contudo, seu benefício é assegurado quando limitada sua incorporação a até 2%, em peso (CHATTERJEE, 1979).

O flúor pode ser encontrado em pequenas quantidades nas matérias primas utilizadas para produção do clínquer Portland, como argila, calcário e carvão mineral (utilizado para o processo de combustão). Este elemento pode compor o fluoreto de cálcio (CaF_2) ou a fluorita, que pode ser utilizado na farinha do clínquer como mineralizante, ocasionando na redução da temperatura de calcinação e aceleração da formação de cristais de alita. De acordo com Odler e Abdul-Maula (1980), clínqueres contendo CaF_2 apresentam uma quantidade muito maior de alita quando comparados com clínqueres produzidos com este mineralizante.

De acordo com Timashev (1980), o flúor, quando presente em uma farinha de clínquer, reduz a temperatura de formação da fase líquida, a viscosidade e a tensão superficial. No entanto, segundo Odler e Abdul-Maula (1980), quando utilizado em teores superiores a 0,50%, pode provocar o retardo da hidratação do cimento, alterando as propriedades intrínsecas dos produtos de hidratação e resultando um decréscimo da resistência à compressão.

3.3.6. Hidratação do cimento Portland

A hidratação do cimento envolve diversos processos químicos, os quais são determinados pela sua natureza e pelo estado no qual o sistema se encontra (BULLARD *et al.* 2011), tais como:

- Dissolução ou dissociação: separação da molécula da superfície de um sólido em contato com a água.
- Difusão: transporte dos componentes da solução a partir dos poros da pasta de cimento ou das superfícies dos sólidos na camada de adsorção.
- Crescimento: ligação da superfície a partir da incorporação das moléculas na estrutura (podendo ser cristalina ou amorfa) do sólido na sua camada de auto adsorção.
- Nucleação: a precipitação de sólidos heterogeneamente na solução.
- Complexação: íons dissolvidos na solução que combinam para formar íons maiores ou compostos como etringita.
- Adsorção: a acumulação dos íons ou de outras moléculas em uma interface.

Devido à complexidade das reações de hidratação do cimento Portland, a hidratação de cada fase mineralógica do cimento geralmente é discutida individualmente. O entendimento do comportamento de hidratação de uma fase pura e a interação entre as diversas fases é base do entendimento do processo de hidratação do cimento (ODLER, 1998; KIRCHHEIM, 2009).

3.3.6.1. Hidratação dos aluminatos (C_3A e C_4AF)

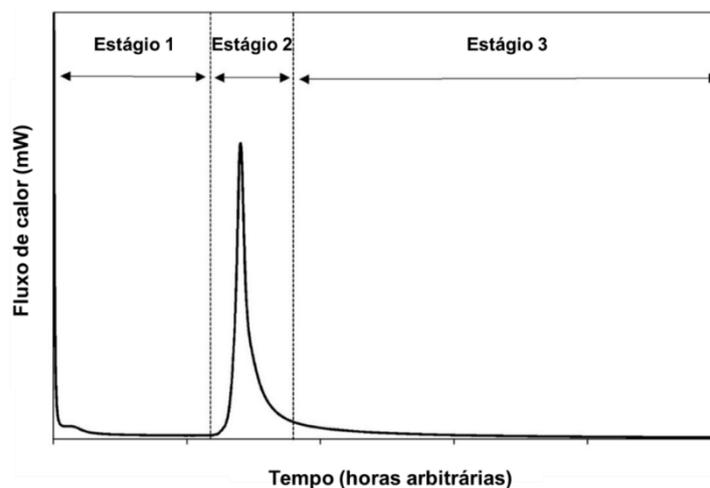
O C_3A é o composto mais reativo do clínquer e apresenta o maior impacto na trabalhabilidade da matriz cimentícia devido ao seu elevado consumo de água durante a hidratação (KIRCHHEIM, 2009). Sem a presença de sulfato de cálcio, o C_3A reage com a água rapidamente, dando origem, em poucos segundos, a flocos irregulares de um gel pobremente cristalino na superfície dos grãos de clínquer. Em seguida, estes flocos são convertidos em uma rede permeável de hidratos (placas hexagonais), C_4AH_{19} , C_2AH_6 e C_4AH_{13} (aluminatos de cálcio hidratados). Estas fases são metaestáveis e se convertem na fase estável C_3AH_6 (hidrogranada) (KIRCHHEIM, 2009).

Sem a presença do sulfato de cálcio, a formação dos aluminatos de cálcio hidratados leva ao enrijecimento e à perda de trabalhabilidade em poucos minutos, inviabilizando a maioria das aplicações práticas do cimento Portland.

Reações entre o C_3A e o sulfato dissolvido durante a hidratação levam à formação da etringita, que exerce um importante papel no endurecimento da pasta de cimento, mas não é suficientemente resistente para contribuir com a resistência mecânica do cimento Portland hidratado (WINTER, 2012). Após o consumo do sulfato, a etringita se torna instável, e é gradualmente convertida para a fase monossulfoaluminato (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

A Figura 20 apresenta a curva típica de fluxo de calor resultante da hidratação do C_3A na presença de sulfato de cálcio. No estágio 1 é observado um pico exotérmico de liberação de calor, seguido de uma redução brusca no calor liberado. O pico de calor deste estágio é resultado da molhagem superficial das partículas, dissolução de íons e, também, devido à formação de etringita ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) (JOSEPH, SKIBSTED e CIZER, 2019). Após o pico de calor, a taxa de reação diminui drasticamente, assim como acontece na hidratação dos silicatos. A duração deste período de baixa liberação de calor depende da quantidade de sulfato de cálcio no sistema. Após o consumo do sulfato de cálcio adicionado, a taxa de reação aumenta novamente, formando o monossulfoaluminato de cálcio (estágio 2) (JOSEPH, SKIBSTED e CIZER, 2019).

Figura 20. Curva típica de fluxo de calor da hidratação do C_3A .



Fonte: Joseph, Skibsted e Cizer (2019).

O mecanismo responsável por esse retardo também não é completamente compreendido. Para isso, existem três hipóteses possíveis (BULLARD *et al.* 2011):

- A etringita retarda a reação, formando uma barreira de difusão na superfície do C_3A ;
- Algumas outras fases, por exemplo AFm, retardam a reação;
- A reação é retardada diretamente pela adsorção de algumas espécies de soluto fornecidas pela dissolução do sulfato de cálcio.

A teoria mais antiga é de que o retardo acontece devido à formação de uma barreira de etringita sobre as partículas do C_3A (TAYLOR, 1997). Contudo, segundo Scrivener e Pratt (1984) e Bullard *et al.* (2011), devido à morfologia da etringita (formato de agulhas), é improvável que essa camada seja responsável por dificultar a difusão de íons e o transporte de água.

Scrivener e Pratt (1984) discutiram a possibilidade de que uma camada de gel presente na superfície do grão reagente de C_3A poderia ser a responsável por retardar a reação. No entanto, o estudo de Minard *et al.* (2007) mostra claramente que este produto é uma fase do tipo AFm, que também se forma quando o C_3A é hidratado na ausência de sulfato de cálcio, em que não é observado o retardo na reação.

Uma outra teoria, proposta por Minard *et al.* (2007), é que o retardo na hidratação do C_3A ocorre devido à adsorção de íons sulfato na sua superfície. Essa teoria também pode explicar porque a reação diminui mais rapidamente na presença do hemidrato (rapidamente solúvel) do que na presença de gipsita, que apresenta dissolução mais lenta. Ainda de acordo com Minard *et al.* (2007), as taxas de consumo de sulfato e de formação de etringita são controladas pela taxa de dissolução do C_3A . Por fim, quando todo o sulfato de cálcio adicionado é consumido, ocorre uma tentativa de restabelecer o

equilíbrio entre as espécies adsorvidas e a solução, e um rápido aumento na taxa de dissolução é observado. Assim, a forma do pico na calorimetria para esta reação tem uma parte de aceleração quase vertical, seguida de um ombro em decaimento exponencial.

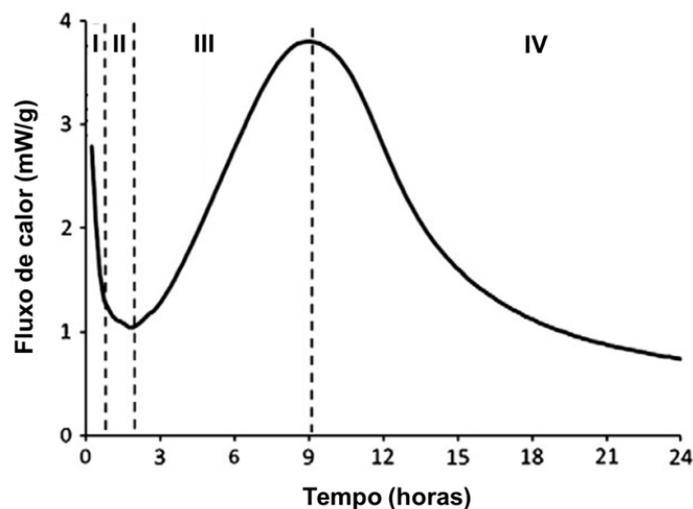
Contudo, já que a adição de outros sulfatos, como o sulfato de sódio (Na_2SO_4), não resulta em retardo na hidratação do C_3A , essa teoria foi recentemente refutada. Assim, Myers *et al.* (2016) propõem que a ação combinada de íons cálcio e sulfato é a responsável por retardar a hidratação do C_3A . A hidratação do C_4AF , em presença da gipsita, origina fases similares às fases formadas na hidratação do C_3A , porém, com a substituição parcial do alumínio pelo ferro, com composições químicas variadas. As fases formadas apresentam estruturas similares às da etringita e do monossulfoaluminato (MYERS *et al.*, 2016).

3.3.6.2. Hidratação dos silicatos

O desenvolvimento da resistência mecânica de uma pasta de cimento ou de seus compósitos decorre do processo de hidratação, especificamente da hidratação dos silicatos. A alita (C_3S) e a belita (C_2S), ao se hidratarem, formam silicatos de cálcio hidratado (C-S-H), principal responsável pela resistência mecânica, e hidróxido de cálcio (CH) (2008; WINTER, 2012). Comparado ao C-S-H, a potencial contribuição à resistência mecânica do hidróxido de cálcio é limitada devido à área superficial consideravelmente menor (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

A Figura 21 apresenta a curva de fluxo de calor típica da alita, dividida em quatro estágios característicos.

Figura 21. Curva típica de fluxo de calor da hidratação da alita.



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

O período de reações iniciais é caracterizado por rápidas reações do C_3S , que começam imediatamente no contato com a água e resultam em um intenso sinal exotérmico no ensaio de calorimetria. O calor liberado na molhagem das partículas de cimento contribui para este sinal exotérmico, mas, a dissolução do C_3S também contribui significativamente, de acordo com a Equação 6 (BULLARD *et al.* 2011).



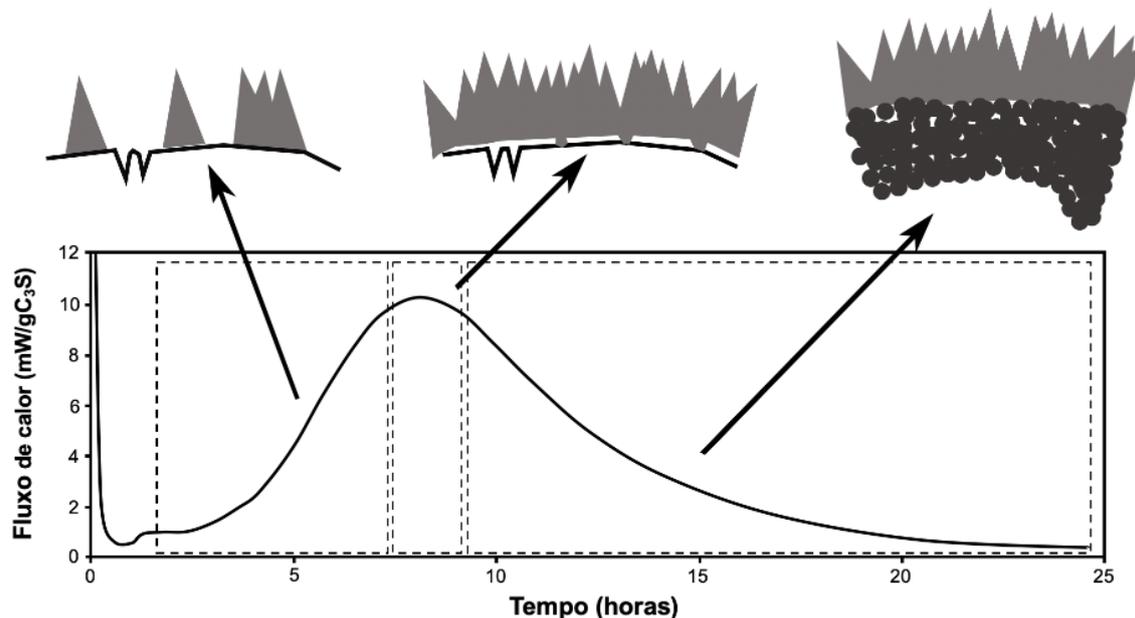
A taxa de dissolução da alita diminui drasticamente, o que resulta na diminuição da taxa de calor liberado observado na Figura 24, dando início ao período de indução, também conhecido como período de dormência. Com a dissolução do C_3S , começa a formação do C-S-H e da portlandita. Ainda não se tem um consenso sobre o mecanismo que leva à desaceleração do processo de hidratação do cimento Portland.

A teoria clássica é que durante os primeiros momentos da hidratação, ocorre a formação de uma barreira metaestável, constituída de silicatos de cálcio hidratado, sobre as partículas de cimento. Esta barreira seria responsável por restringir o transporte de água e a difusão de íons, retardando, assim, a hidratação do C_3S (JENNINGS e PRATT, 1979). Contudo, segundo Scrivener e Nonat (2011), evidências experimentais mostram que não ocorre a formação de tal barreira capaz de atrasar o processo de hidratação.

A teoria mais aceita atualmente é a teoria geoquímica. Segundo essa teoria, em baixos graus de saturação, a dissolução dos silicatos é rápida, ocorrendo a formação de pontos preferenciais para a hidratação (*etch pits* – defeitos superficiais). Contudo, com o decorrer da hidratação, o grau de saturação da solução vai aumentando progressivamente, até um determinado ponto em que ocorre uma diminuição brusca da taxa de dissolução, não sendo mais possível a formação dos *etch pits*. Dessa forma é observada uma queda brusca na taxa de reação e, por conseguinte, no calor liberado (SCRIVENER, JUILLAND e MONTEIRO, 2015).

Com o passar do tempo e com a formação lenta do C-S-H e da portlandita, o grau de saturação da solução vai gradualmente reduzindo e, conseqüentemente, a taxa de dissolução e de reação vai aumentando (BULLARD *et al.* 2011). Com isso, observa-se um aumento na liberação de calor, o que caracteriza o período de aceleração. Segundo Bazzoni (2014), a cinética do pico principal de liberação de calor, que corresponde aos períodos de aceleração e desaceleração é controlada pelo crescimento do C-S-H (Figura 22).

Figura 22. Formação do C-S-H e a curva de liberação de calor com o decorrer do processo de hidratação do cimento.



Fonte: Bazzoni (2014).

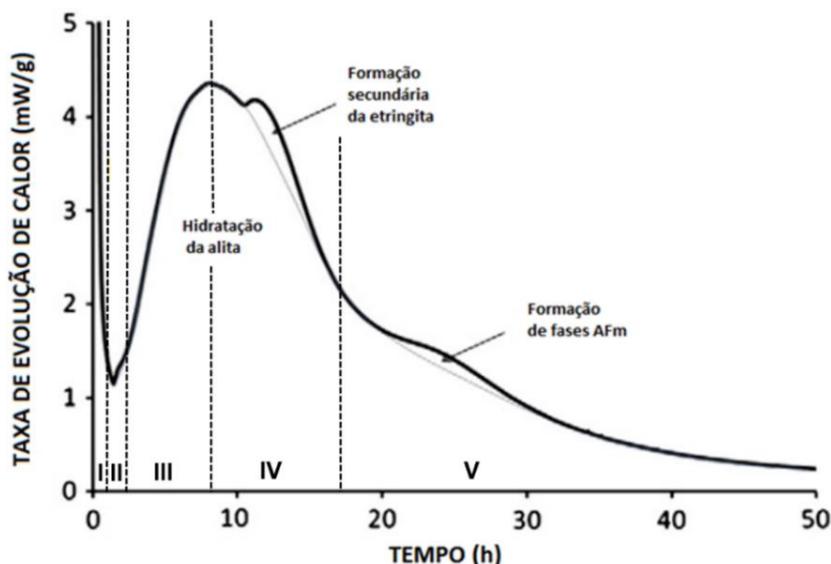
Ainda de acordo com a Figura 22, observa-se que no início do período de aceleração, o C-S-H é formado na superfície do C₃S com formato fibroso, sendo conhecido como C-S-H externo. No momento em que toda a superfície do C₃S está coberta, a formação do C-S-H fibroso não é mais possível, começando, assim, a formar um produto mais denso no interior do C₃S, o C-S-H interno (BAZZONI, 2014; SCRIVENER, JUILLAND e MONTEIRO, 2015).

3.3.6.3. Evolução do calor de hidratação do cimento Portland

A hidratação do cimento Portland é uma combinação da hidratação dos silicatos e dos aluminatos abordada anteriormente. Contudo, estas reações acontecem de forma simultânea, com fortes interações entre elas, o que acaba por alterar o processo (se comparado com fases puras).

Assim como para as fases puras, o processo de hidratação do cimento Portland pode ser acompanhado por uma curva da taxa de evolução de calor liberado com o decorrer do processo. Segundo Bullard *et al.* (20), o processo de hidratação pode ser dividido em cinco etapas: I – Estágio inicial, II – período de indução, III – período de aceleração, IV – período de desaceleração, V – Estágio final ou período de reação lenta, conforme observado na Figura 23.

Figura 23. Curva típica de liberação de calor durante o processo de hidratação do cimento Portland. Etapas de hidratação: (I) Estágio inicial; (II) Período de indução; (III) aceleração; (IV) desaceleração e; (V) Estágio final.



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

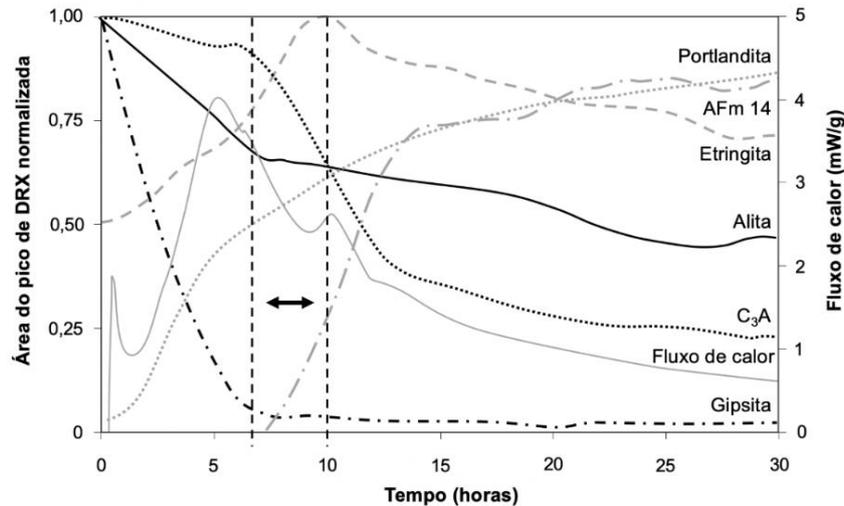
Ainda de acordo com a Figura 23, é possível observar que o fluxo de calor liberado é muito similar ao fluxo de calor da reação da alita, o que era esperado já que esta fase compõe entre 60% e 70% do cimento Portland. Contudo, existem algumas diferenças devido à hidratação simultânea do C_3A .

No período I, também denominado de reações iniciais, é observado um pico exotérmico de elevada intensidade, que é resultado da molhagem e da dissolução de partículas, bem como a hidratação inicial do C_3A , que resulta na formação de etringita. Em seguida, no estágio II é observado um decréscimo na taxa de calor, assim como observado na hidratação da alita e do C_3A , que caracteriza o período de indução ou dormência. Em seguida ocorre uma retomada nas reações, o que caracteriza o período III (aceleração). Neste período ocorre a formação de C-S-H externo (na superfície dos grãos de cimento) e de portlandita, o que resulta no enrijecimento da pasta. Neste período, ocorre o início e o fim de pega (WINTER, 2012).

Após atingir o pico máximo de liberação de calor no final do período de aceleração, ocorre uma redução no fluxo de calor, caracterizando o período IV (desaceleração). A principal hipótese para a redução do calor é o completo preenchimento da superfície dos grãos de cimento pelo C-S-H externo. Neste período, a depender da composição do cimento e do teor de sulfato de cálcio, pode ocorrer um pico de liberação de calor, associado à exaustão de sulfatos na solução e uma rápida formação de etringita, como mostrado na Figura 24. Isso acontece, pois, quando ocorre a exaustão de

sulfatos na solução, os sulfatos anteriormente adsorvidos pelo C-S-H são liberados na solução, levando a uma rápida dissolução de C_3A , com formação de etringita (QUENNOZ e SCRIVENER, 2013).

Figura 24. Curva de fluxo de calor e quantidade de fases cristalinas nas primeiras horas da hidratação de sistemas bifásicos (92% alita e 8% C_3A , com adição de 4,1% de gipsita).



Fonte: Quennoz e Scrivener (2013).

Na última etapa do processo de hidratação do cimento, o estágio final, a taxa de liberação de calor continua a diminuir, porém, é observado um pequeno pico de liberação de calor. O pico observado é proveniente da reação do trissulfoaluminato de cálcio (fase AFt) com os aluminatos (C_3A e C_4AF), o que resulta na formação de fases AFm (TAYLOR, 1997). O pico correspondente à retomada da hidratação dos aluminatos (formação de monossulfato) deve acontecer após o pico principal da alita. Para isso, deve-se ajustar o teor ótimo de sulfatos, conforme recomenda a ASTM C563–18a (ASTM, 2019). Caso a quantidade de sulfato de cálcio não seja suficiente, a exaustão dos sulfatos acontecerá antes do pico principal da alita e será iniciada a formação do monossulfato, que consome íons cálcio da solução. Com isso, a formação de C-S-H é retardada, reduzindo à resistência mecânica nas idades iniciais.

3.3.6.4. Produtos da hidratação do cimento Portland

As principais reações químicas envolvidas no processo de hidratação do cimento Portland são apresentadas nas Equações 7 a 10 (TAYLOR, 1997). As fases formadas nestas reações serão detalhadas nos próximos itens.

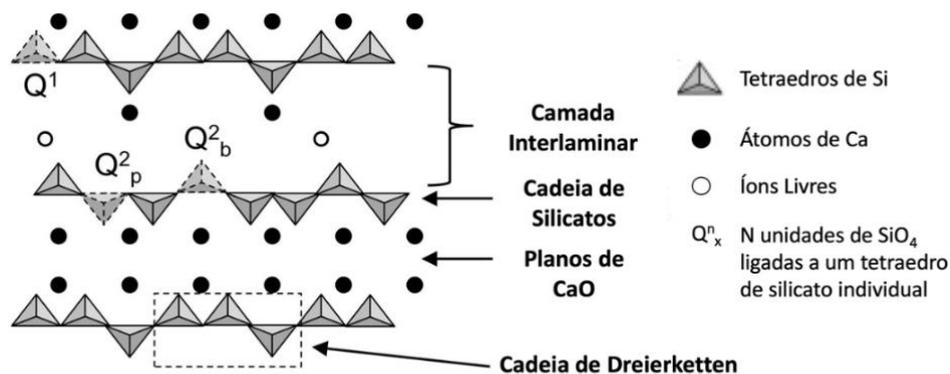


a) Silicato de cálcio hidratado (C-S-H)

O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) é o principal produto de hidratação do cimento Portland e é formado a partir da reação dos silicatos de cálcio (alita e belita) com a água. O C-S-H ocupa cerca de 60% da matriz endurecida e é o principal responsável por sua resistência mecânica.

O C-S-H não apresenta nenhuma ordem de longo alcance, sendo classificado como amorfo ou como “nanocristalino” e, por isso, não é possível identificar a sua estrutura atômica exata por técnicas convencionais como a difração de raios-X (MOHAMED *et al.* 2018). Existem diversos modelos para a estrutura do C-S-H, contudo, é comumente aceito que ela é formada por camadas, constituídas por três módulos distintos, conforme ilustrado na Figura 25 (MEHTA e MONTEIRO, 2014; KANCHANASON e PLANK, 2017) e composta por uma estrutura de cadeias de ânions de silicatos, com um padrão de repetição de três tetraedros (denominada de “cadeia de Dreierketten), faixas de compartilhamento de cálcio e água interlamelar e/ou íons cálcio.

Figura 25. Estrutura esquemática do C-S-H.

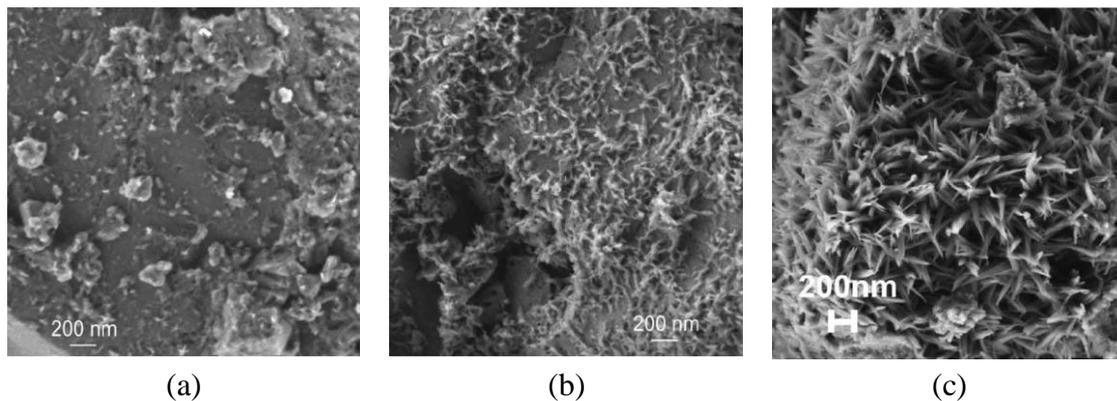


Fonte: Kanchanason e Plank (2017)

O C-S-H geralmente é classificado em dois tipos, o C-S-H externo (tipo I) e o C-S-H interno (tipo II). O primeiro, cuja estrutura se assemelha à tobermorita, possui uma morfologia fibrosa e é

formado na superfície dos grãos de cimento durante as primeiras horas de hidratação. Já o C-S-H interno, cuja estrutura se assemelha à jenita, é mais denso, apresenta uma relação Ca/Si mais baixa e é formado após a formação do C-S-H externo. Na Figura 26 são apresentadas micrografias obtidas por MEV mostrando a formação de C-S-H externo (com morfologia fibrosa) na superfície do C_3S durante as primeiras horas de hidratação.

Figura 26. Micrografias obtidas por MEV da hidratação do C_3S após: (a) 1h30min, (b) 3h e (c) 6h.



Fonte: Bazzoni (2014).

A relação Ca/Si do C-S-H do cimento Portland varia entre 1,2 e 2,3, com um valor médio de 1,70 (RICHARDSON, 1999). Já o C-S-H formado a partir da reação pozolânica com a portlandita apresenta uma relação Ca/Si mais baixa (RICHARDSON, 1999; KUNTHER *et al.* 2017). Esta relação pode influenciar na resistência à compressão de materiais cimentícios. Kunther *et al.* (2017), ao desenvolverem experimentos em pastas de C-S-H com microestruturas análogas à de cimentos Portland, identificaram que a resistência à compressão aumenta com a redução da relação Ca/Si, sendo maior para uma relação igual a 0,83. As menores relações Ca/Si permitiram a formação de menores volumes molares de C-S-H e com maiores áreas superficiais.

Da mesma maneira, Pelisser *et al.* (2012) também identificaram que uma redução na relação molar Ca/Si do C-S-H permite o aumento no módulo de elasticidade e na rigidez. O comprimento das cadeias de silicatos decresce quando a relação molar Ca/Si aumenta. Quando esta relação diminui, as cadeias de silicato aumentam, permitindo, também, o aumento do módulo de elasticidade. O empacotamento e a porosidade intrínseca do gel de C-S-H são alguns dos fatores mais importantes de influência e, com a maior relação Ca/Si, também há menor relação H_2O/SiO_2 , gerando maior densidade de empacotamento e, conseqüentemente, maior resistência. Qomi *et al.* (2014), evidenciaram uma diminuição significativa do módulo de elasticidade com o aumento da relação

Ca/Si. Além disso, à medida que a relação Ca/Si aumenta, as camadas de silicato de cálcio se tornam mais defeituosas e, como consequência, a rigidez mecânica e a anisotropia diminuem. Em comparação com hidratos de cimento típicos com relação usual de Ca/Si de 1,7, o cimento preparado com relação Ca/Si igual a 1,1 apresenta, em média, aumentos de 31% e 48% na rigidez e na dureza, respectivamente. As propriedades mecânicas observadas indicam que um maior empacotamento e proximidade das cadeias de sílica aumentam a rigidez do C-S-H, e maiores distâncias entre pares Ca-O facilitam a deformação e reduzem a dureza. A maior rigidez ou dureza alcançada pelo controle das estruturas de nível molecular do C-S-H pode ser traduzida para o comportamento em uso do concreto, pois, a dureza pode ser diretamente correlacionada com a resistência à compressão (QOMI *et al.* 2014).

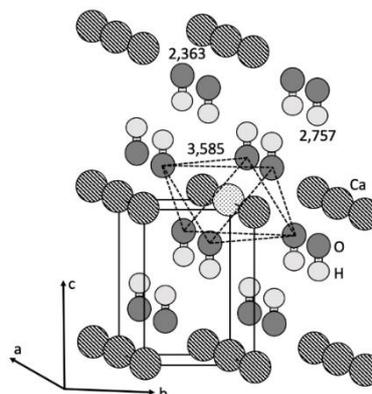
b) Portlandita [(CH, Ca(OH)₂]

O hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂], portlandita] é o segundo produto de hidratação mais abundante na matriz cimentícia, correspondendo entre 20% e 25% do volume de sólidos de uma pasta de cimento Portland hidratada (sem adição de pozolanas). Assim como o C-S-H, a portlandita é formada na hidratação dos silicatos (alita e belita).

A estrutura cristalina da portlandita é bem conhecida e foi estudada por alguns autores (BERNAL e MEGAW, 1934; PETCH e MEGAW, 1954; BUSING e LEVY, 1957) que utilizaram técnicas como espectroscopia de raios X e difração de nêutrons. De acordo com Laugesen (2005), o cristal desta fase mineralógica apresenta uma forma trigonal, grupo espacial P3 m1 e parâmetros de rede $a = b = 3,5930 \text{ \AA}$, $c = 4,9090 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ (Figura 27).

Figura 27. Esquema apresentando a célula unitária triclinica da portlandita e a ligação química entre os íons

Ca^{2+} e O^{2-} .

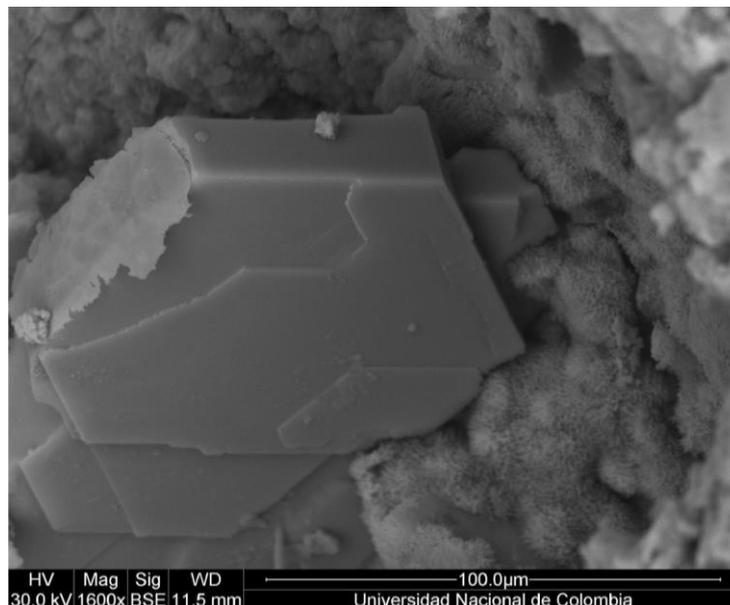


Fonte: Laugesen (2005)

A célula unitária da portlandita, conforme pode ser vista na Figura 29, apresenta cinco átomos. Os íons Ca^{2+} são coordenados octaédricamente pelo oxigênio e cada O^{2-} é tetraedralmente coordenado por cálcio e um hidrogênio. A estrutura é colocada em camadas com as folhas no plano (001) e octaedros.

A portlandita apresenta cristais grandes com uma morfologia prismática hexagonal distinta (Figura 28). A morfologia destes cristais pode variar de indefinível a grandes pilhas de placas hexagonais e sua formação pode ser afetada pela disponibilidade de espaço, temperatura de hidratação e impurezas presentes na matriz cimentícia (TENNIS e JENNINGS, 2000), podendo apresentar cristais grandes (até 100 μm) e bem definidos (FRENCH, 1991).

Figura 28. Micrografia obtida por MEV, apresentando um cristal de portlandita ao lado do gel C-S-H, após 28 dias de hidratação.

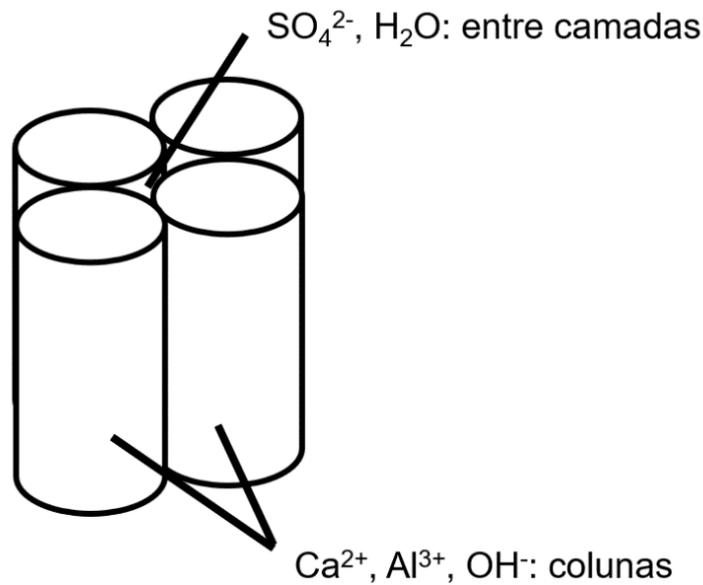


Fonte: Hernandez *et al.* (2018).

c) Etringita (AFt)

A etringita (ou trissulfoaluminato de cálcio, $\text{C}_6\text{A}_3\text{H}_{32}$), também conhecida como fase AFt, é formada na hidratação dos aluminatos de cálcio (C_3A e C_4AF) na presença de sulfatos de cálcio. Sua estrutura consiste em colunas de cálcio, alumínio e oxigênio, cercadas por água e íons sulfatos, como ilustrado na Figura 29. (BAUR *et al.* 2004). A etringita apresenta estrutura cristalina trigonal com $a = 1,123 \text{ nm}$, $c = 2,150 \text{ nm}$, $Z = 2$ e $D_x = 1775 \text{ kg.m}^{-1}$ (TAYLOR, 1997).

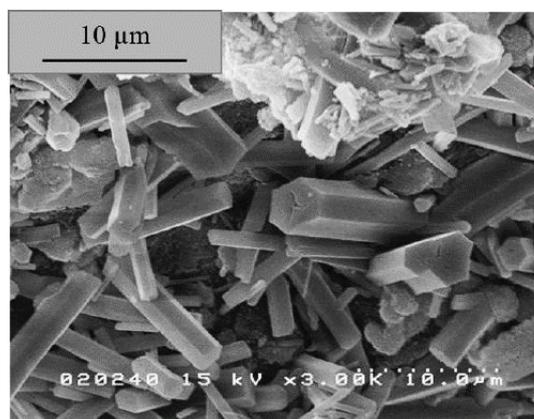
Figura 29. Representação esquemática da estrutura da etringita.



Fonte: Adaptado de Baur *et al.* (2008).

Os cristais de etringita podem ser aciculares ou prismáticos hexagonais (TAYLOR, 1997). Segundo Winter (2012), inicialmente, os cristais de etringita formados são finas agulhas com, aproximadamente, um micrômetro de comprimento. Em seguida, os cristais de etringita podem crescer até 5 a 10 μm , caso exista espaço suficiente. Estes cristais esparsos, longos e finos de etringita exercem um papel importante na pega do cimento, porém, não são suficientemente resistentes para contribuir para a resistência à compressão nos cimentos Portland convencionais (WINTER, 2012). A Figura 30 apresenta uma micrografia obtida por MEV, mostrando agulhas de etringita ao lado de cristais hexagonais de portlandita.

Figura 30. Micrografia obtida por MEV de cristais de etringita.

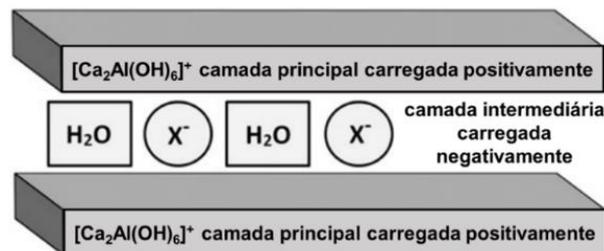


Fonte: Jewell *et al.* (2006).

d) Fases AFm

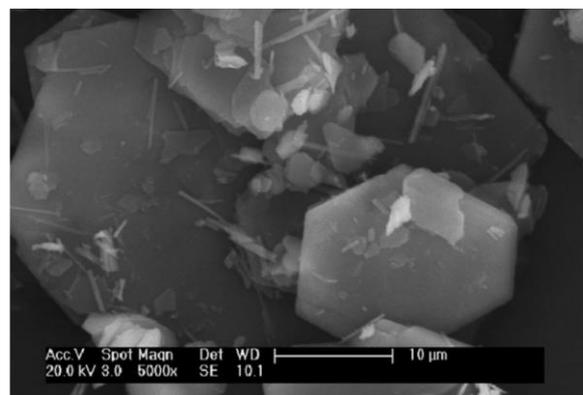
As fases AFm ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-mono}$) são formadas a partir das reações de hidratação do C_3A e do C_4AF e possuem uma estrutura lamelar dupla, sendo compostas por camadas principais eletricamente positivas $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6]^+$ e camadas intermediárias eletricamente negativas $[\text{X.nH}_2\text{O}]^-$, em que X é um ânion monovalente ou metade de um ânion bivalente (BAQUERIZO *et al.* 2015), conforme apresentado na Figura 31. O ânion que estará presente na camada intermediária irá determinar a fase AFm formada, e depende da composição do cimento e do ambiente ao qual está exposto. Assim, em um cimento Portland comum, os ânions mais frequentes são a hidroxila (OH^-) e o sulfato (SO_4^{2-}), que resultam na formação de hydroxy-AFm, ou OH-AFm ($\text{C}_4\text{AH}_{7+x}$, em que x representa o teor de água na camada intermediária e pode variar de 0 a 12) e no monosulfoaluminato de cálcio ou monossulfato ($\text{C}_4\text{AH}_{6+x}$, em que x representa o teor de água na camada intermediária e pode variar de 2 a 10), respectivamente (BAQUERIZO *et al.* 2015). A Figura 32 apresenta micrografia do monossulfato.

Figura 31. Figura esquemática da estrutura lamelar das fases AFm.



Fonte: Baquerizo *et al.* (2015).

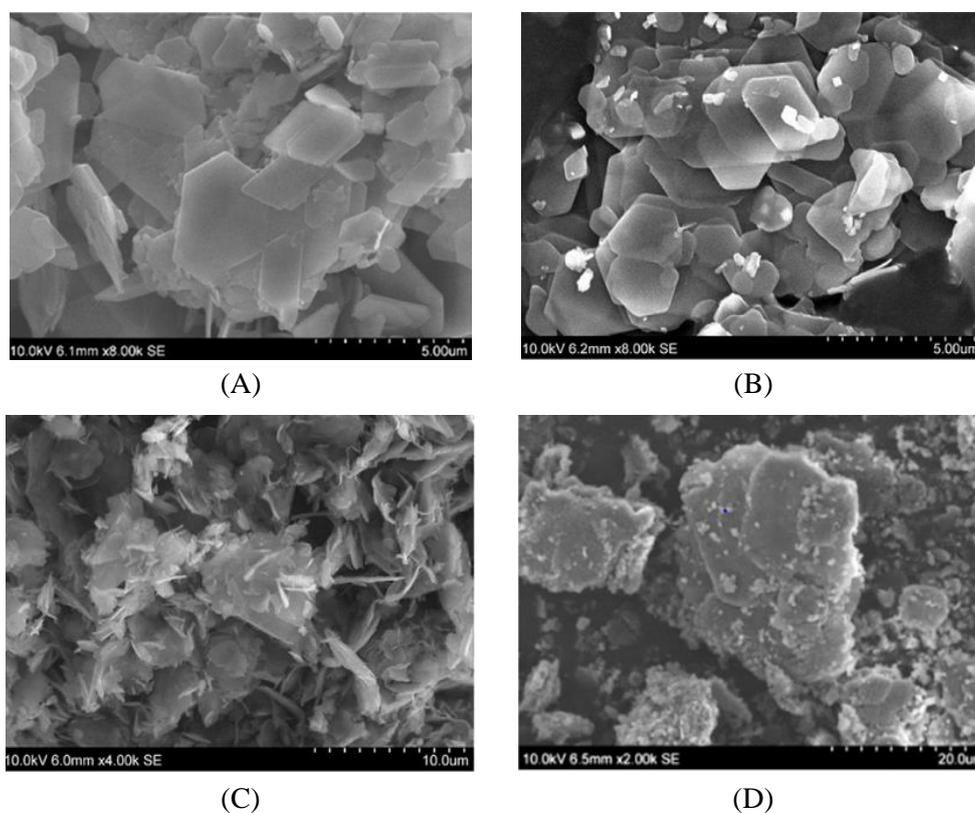
Figura 32. Micrografias obtidas por MEV mostrando cristais de monossulfato (hexagonais).



Fonte: Matschei *et al.* (2007).

Em cimentos com adições de filer calcário, o ânion da camada intermediária será o carbonato proveniente da dissolução de uma parcela do filer calcário. Neste caso, será formado o monocarboaluminato (C_4AH_{11}) e o hemicarboaluminato ($C_4A_{0,5}H_{12}$), conforme observado na Figura 33. Em cimentos compostos, que possuem a adição de escória de alto forno ou de cinza volante, a camada intermediária poderá apresentar um ânion de aluminosilicato formando, assim, a strätlingita (C_2ASH_8) (BAQUERIZO *et al.* 2015).

Figura 33. Micrografias de fases cimentícias, obtidas por MEV: (A) monocarboaluminato; (B) hemicarboaluminato; (C) strätlingite; (D) hydroxy-AFm.



Fonte: Baquerizo *et al.* (2015).

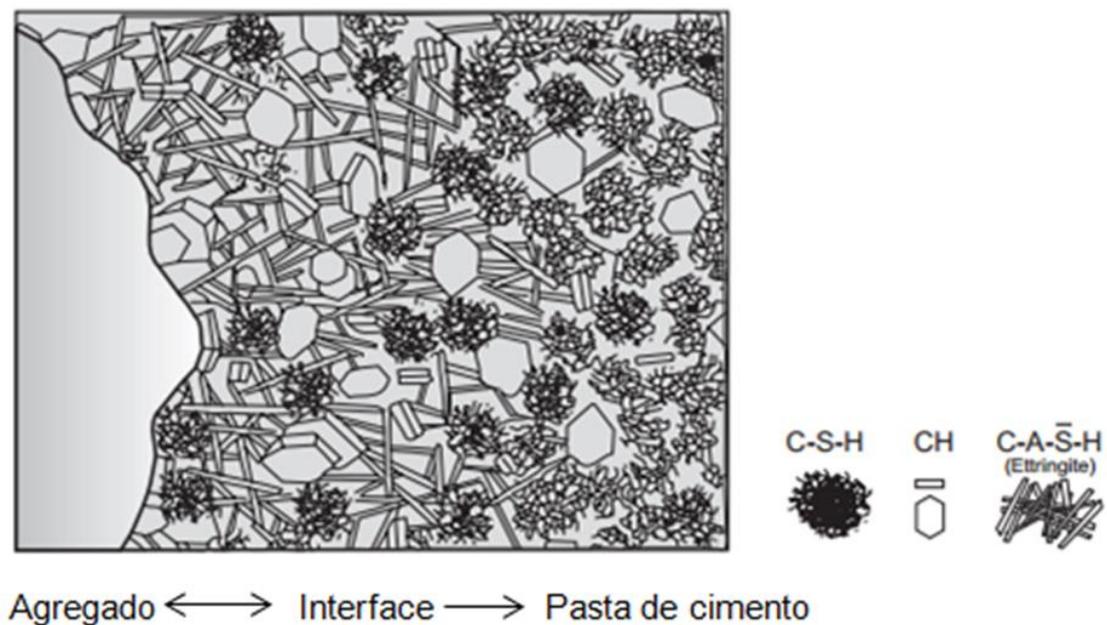
Por fim, o ânion da camada intermediária pode depender, também, do ambiente ao qual a matriz está exposta. Por exemplo, em ambiente marinhos, os íons cloro (Cl^-) podem ocupar a camada intermediária da fase AFm, dando origem ao sal de Friedel (BAQUERIZO *et al.* 2015). A formação deste composto é responsável por fixar os íons cloro, atrasando, desta forma, a chegada destes à armadura do concreto armado. Assim, o estudo desta fase é muito importante para a durabilidade do concreto.

3.3.7. Microestrutura da matriz cimentícia

Após as etapas iniciais da hidratação, é formada uma estrutura heterogênea composta por partículas, filmes, microcristais e elementos sólidos, ligados entre si por uma massa porosa que contém espaços com soluções aquosas e vazios (PAULON e KIRCHHEIM, 2011). A microestrutura das pastas de cimento pode sofrer significativas alterações a depender da composição química e finura do cimento utilizado, relação água/cimento utilizada, os procedimentos de mistura adotados e mudanças nas condições de hidratação (DIAMOND, 2004). Por fim, a matriz cimentícia ainda pode apresentar grãos de clínquer não hidratados que possuem diâmetros variando de 1 a 50 μ m (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

A Figura 34 apresenta um modelo de uma pasta de cimento hidratada. Neste modelo, podem ser observados aglomerados de partículas de C-S-H, polígonos pontilhados, representando os cristais de portlandita, e agulhas, representando a etringita (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Figura 34. Modelo da microestrutura da pasta de cimento hidratada.



Fonte: Mehta e Monteiro (2014).

Durante o processo de mistura, os agregados absorvem uma parcela da água, criando, assim, uma película em torno de suas superfícies, o que promove um aumento na relação água/cimento nestes locais, conhecidos como zonas de transição. Nas zonas de transição ocorre menor formação de C-S-H e maior formação de CH com cristais grandes e orientados, além de etringita. Deste modo,

essa região apresenta uma porosidade superior à da pasta de cimento e, conseqüentemente, menor resistência, sendo o caminho preferencial para a entrada de agentes agressivos, como íons cloro (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Os vazios presentes na matriz cimentícia, de acordo com Siebeert *apud* Freire (2005), podem ser classificados em: poros de ar aprisionado (decorrentes dos processos de mistura e adensamento), poros de ar incorporado (provenientes da utilização de aditivos incorporadores de ar), poros capilares (oriundos da saída de água livre do concreto), e poros de gel (devido à água de gel).

Os poros localizados entre os géis provenientes da hidratação do cimento apresentam um tamanho de 18 Å e são responsáveis por 28% da porosidade no estado sólido. Este tamanho é muito pequeno para ser responsável por algum efeito adverso na resistência mecânica e na durabilidade da matriz cimentícia (MEHTA e MONTEIRO, 2014)

Os vazios capilares representam os espaços não preenchidos pelos compostos hidratados. Dependendo da relação água/cimento, estes vazios podem apresentar um tamanho de 3 a 50 µm. Estes vazios exercem influência na resistência mecânica e também no transporte de água e agentes agressivos, influenciando, assim, na durabilidade da matriz (SCRIVENER e NONAT, 2011)

Os poros de ar incorporado geralmente são esféricos e apresentam entre 50 mm e 200 mm de diâmetro. Desta forma, vale ressaltar que os vazios de ar aprisionado são muito maiores que os vazios capilares e afetam negativamente a resistência mecânica (GUIMARÃES, RECENA e PEREIRA, 2017).

Esses vazios e caminhos na estrutura da matriz cimentícia são decorrentes do uso de água em quantidade superior à necessária para a hidratação do cimento e cujo excesso, ao evaporar, deixa vazios, em virtude da diminuição dos volumes absolutos e, também, da inevitável incorporação de ar à massa da pasta de cimento hidratada.

A água pode existir de muitas formas na matriz cimentícia e a sua classificação depende do grau de dificuldade ou facilidade com que esta pode ser removida da pasta. Assim, a água na pasta de cimento hidratada pode ser classificada como capilar, fisicamente adsorvida, interlamelar (nos poros de gel C-S-H) e quimicamente combinada.

A água capilar está presente em vazios superiores a 50 Å, sendo descrita como o volume de água livre da influência das forças de atração exercidas pela superfície sólida. Esta água pode ser subclassificada como: água livre e a água retida por tensão capilar em pequenos capilares. A água adsorvida é encontrada próxima à superfície da matriz e é acumulada devido à influência das forças de atração, em que as moléculas de água são fisicamente adsorvidas na superfície dos produtos hidratados da pasta de cimento hidratada. A água interlamelar é uma camada monomolecular formada entre as camadas do C-S-H, sendo fortemente retida pelas ligações químicas de pontes de hidrogênio.

A água quimicamente combinada integra a microestrutura de diversos produtos de hidratação do cimento Portland, tais como portlandita, C-S-H, Fases AFm e AFt (MEHTA e MONTEIRO, 2014)

3.3.8. Utilização de materiais alternativos na produção de cimentos

A gestão inadequada de resíduos sólidos (industriais e agroindustriais), com decisões políticas, econômicas e tecnologicamente inviáveis, contribui para que a disposição inadequada destes resíduos cause impactos ambientais de diferentes formas. A indústria do cimento busca novos materiais residuais, com o objetivo de utilizá-los como adição em matrizes. Com o intuito de reduzir os impactos ambientais da produção do cimento, cresce a utilização destes resíduos como substitutos às matérias primas tradicionais do clínquer, muitas vezes de forma vantajosa, melhorando algumas de suas propriedades ou otimizando a produção.

Desta forma, se torna necessário a realização de estudos que tenham como objetivo utilizar estes resíduos como materiais alternativos substituindo parcialmente ou totalmente as matérias primas ou como materiais cimentícios suplementares na produção de clínquer Portland. Embora os diferentes resíduos com várias características possam participar principalmente na produção de clínquer de cimento, deve-se observar que as propriedades dos clínqueres produzidos foram diferentes de outros até mesmo degradados, portanto, um alerta e cautela necessários antes do coprocessamento de resíduos no forno de cimento.

A reutilização de resíduos como matérias primas na fabricação de cimento tem sido investigada substancialmente por vários pesquisadores (MARINGOLO, 2001; PEREIRA *et al.* 2008; MARIANI *et al.* 2019). Desta forma, destaca-se a pesquisa realizada por Wu *et al.* (2012) que avaliaram a substituição das cinzas provenientes da queima de resíduo sólido urbano na produção de cimento Portland por meio da difração de raios X, fluorescência de raios-X e microscopia óptica. Os resultados experimentais mostraram que o clínquer de boa qualidade pode ser obtido em misturas a 1200 °C, durante 2 horas, com substituição de calcário por 30% de cinzas.

Esta alternativa pode apresentar vantagens como: preservação de jazidas naturais e redução de impactos ambientais. A eliminação dos contaminantes é particularmente eficaz quando os mesmos são combustíveis e reagem espontaneamente com o oxigênio atmosférico (PEREIRA *et al.* 2008). Segundo Maringolo (2001), qualquer resíduo 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.

Outros resíduos também foram utilizados como matéria prima para produção de clínquer Portland como cinzas provenientes da produção de papel (BURUBERRI, SEABRA e LABRINCHA,

2015), minério não reagido (MNR) proveniente da produção de dióxido de titânio (MARIANI, 2018), resíduos cerâmicos (PUERTAS, *et al.* 2008), resíduo de mármore (LIN *et al.* 2017) e lama vermelha (TSAKARIDS *et al.* 2008).

Mariani *et al.* (2019) estudaram a influência do minério não reagido (MNR), resíduo gerado na produção de dióxido de titânio (TiO_2), no processo de clínquerização. De acordo com os resultados obtidos, observou-se titânio atuou como mineralizante no processo de clínquerização, contribuindo, assim, para a formação da alita e para o consumo de cal livre. O lodo de decapagem, resíduo que também contém titânio, além de cobre e zinco, foi utilizado por Da *et al.* (2021) na matéria prima para produção de clínquer Portland. Por meio de diversos experimentos, os autores observaram que 1,0% do lodo efetivamente melhorou a queimabilidade do clínquer, aumentou o teor de alita e a formação de intersticiais. Ademais, foi observado que as pastas de cimento produzidas com lodo atingiram uma resistência mecânica de 49 MPa aos 28 dias.

Em pesquisa recente, Costa e Ribeiro (2020) também verificaram uma redução na emissão de CO_2 entre 2,40 a 8,10% em clínqueres Portland produzidos com resíduos de construção civil (RCC) em substituição à mistura calcário + argila. Por meio dos resultados obtidos neste estudo observou-se que o RCC não afetou a formação dos compostos hidratados das matrizes cimentícias. Algumas pesquisas que substituíram parte da matéria-prima tradicional da produção de cimento por RCC objetivaram reaproveitá-los como fonte de cálcio (CaO) ou de sílica (SiO_2), como nos estudos de Galbenis e Tsimas (2006) que utilizaram amostras de resíduos de construção e demolição formadas a partir de agregados de concreto reciclado, cuja composição química apresentou 46% de CaO, e agregados de alvenaria reciclada, com 27% de CaO e 44% de SiO_2 .

Pereira *et al.* (2008) avaliaram a influência do pó de mármore na formação das fases mineralógicas do clínquer belítico, observando, por meio de ressonância magnética nuclear, que os cimentos contendo entre 60% e 70% pó de mármore apresentaram teores superiores de alita quando comparados com os cimentos de referência. El-Sayed *et al.* (2018), utilizaram também o pó de mármore como adição em cimento Portland. Os autores observaram que os cimentos produzidos com 5% deste resíduo apresentaram resistência mecânica similar à referência.

De acordo com Lin *et al.* (2004), a utilização de resíduos sólidos, provenientes da construção civil, no processo de clínquerização, depende principalmente da sua composição química. Ainda de acordo com estes autores, os resíduos sólidos que apresentam na sua composição química óxidos como SiO_2 , CaO, Al_2O_3 e Fe_2O_3 podem ser combinados com o objetivo de formar os principais compostos mineralógicas do clínquer (aluminatos e silicatos de cálcio).

Um estudo realizado Wang *et al.* (2020) demonstraram que o resíduo de soda pode reduzir a temperatura de calcinação do clínquer em cerca de 100 °C. Além disso, observaram que os tempos

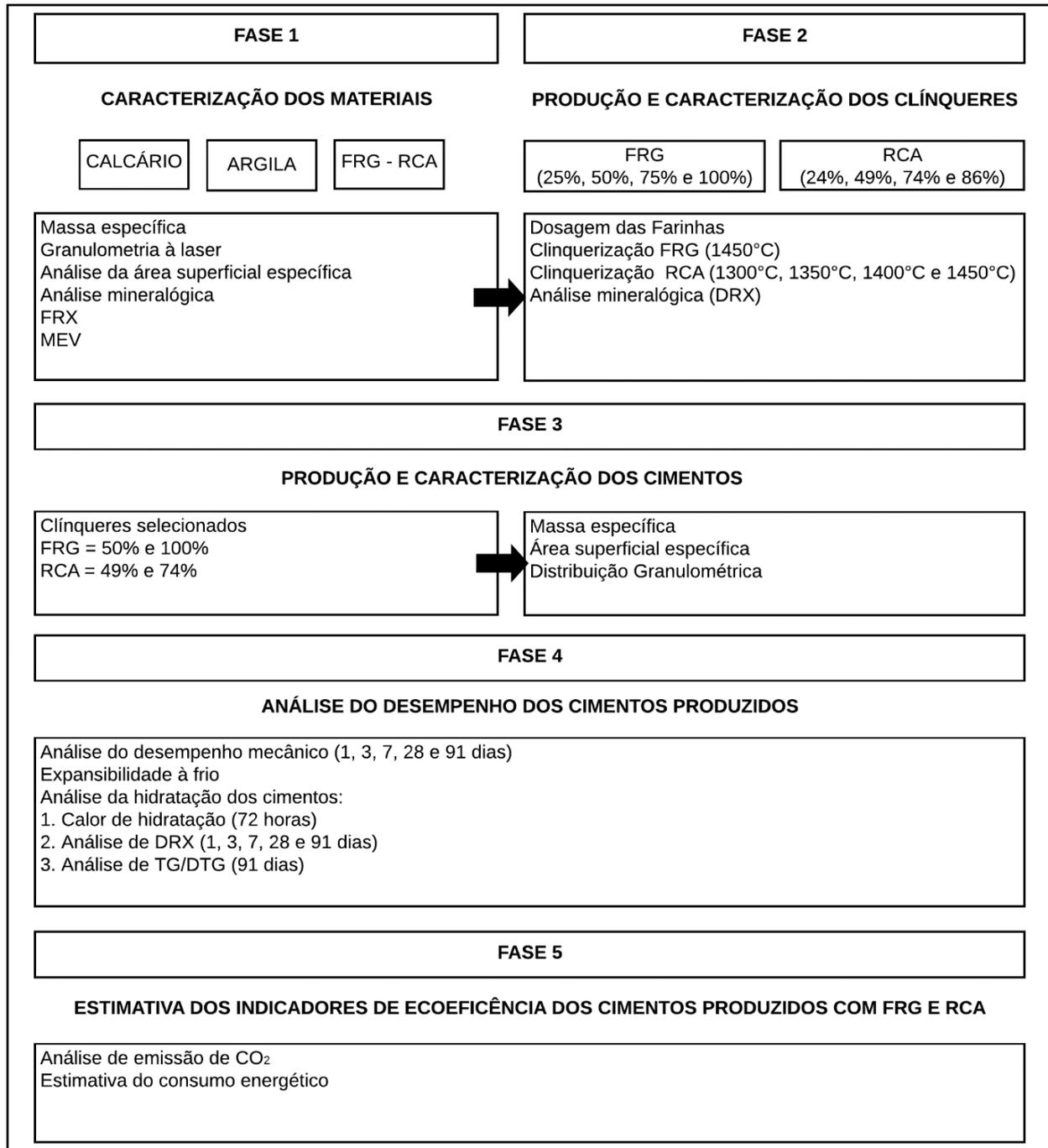
de pega dos cimentos produzidos foram acelerados e houve um aumento da resistência à compressão. De acordo com estes autores, tal fenômeno está associado ao fato deste resíduo proporcionar o aumento do teor de alita nos clínqueres confeccionados. Outro estudo realizado por Bogush *et al.* (2020), propôs o coprocessamento do resíduo de controle de poluição do ar (RCPA) na produção de clínqueres Portland. Estes autores produziram clínqueres Portland com até 34% de RCPA.

Diante desse contexto, observa-se que diversos estudos foram desenvolvidos visando à produção de clínquer de cimento Portland com o uso de resíduos como matéria-prima alternativa. Assim, o presente trabalho utiliza o FRG e RCA em uma condição diferente dos demais estudos apresentados na produção de clínqueres Portland.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será abordada a metodologia utilizada para realização deste trabalho, com o programa experimental dividido em cinco fases, descritas a seguir e apresentadas na Figura 35.

Figura 35. Fluxograma das etapas que compõem o estudo.



Fonte: O Autor.

Fase 1 – Coleta e caracterização das matérias primas: foi realizada a caracterização das matérias-primas e dosagem dos clínqueres, definindo a proporção dos teores de FRG e RCA a serem incorporados. A verificação da composição química das matérias-primas foi essencial para fornecer informações que serviram de premissas para a dosagem das farinhas de clínquer a serem produzidas;

Fase 2 – Produção e caracterização dos clínqueres experimentais: para a determinação da dosagem das farinhas de clínquer a partir das matérias-primas foi estabelecido um dos módulos químicos (FSC), com o intuito de produzir clínquer com maiores teores de fase alita e menor teor de cal livre (CaO) possível. Nesta etapa os clínqueres foram produzidos com FRG e RCA. Em seguida, estes clínqueres foram caracterizados quanto às suas características mineralógicas.

Fase 3 – Produção e análise dos cimentos experimentais: foram produzidos cimentos com adição de FRG (A e B) e RCA na farinha dos clínqueres Portland. Estes cimentos foram caracterizados quanto às suas características físicas (granulometria, massa específica e área superficial específica).

Fase 4 – Foi realizada a análise da hidratação destes cimentos por meio da calorimetria isotérmica, DRX e TG/DTG, com o objetivo de verificar a formação de compostos hidratados. Além, disso, foi avaliada a resistência mecânica e expansibilidade das matrizes cimentícias confeccionadas com cimento com FRG e RCA.

Fase 5 – Por fim, foi realizada uma estimativa da emissão de CO₂, por termogravimetria, e do consumo energético dos cimentos produzidos com FRG e RCA;

Para a realização desta pesquisa utilizaram-se as infraestruturas disponibilizadas pelo Laboratório de Ensaios em Durabilidade dos Materiais (LEDMa), pelo Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIEnAm) e pelo Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT) da Universidade Federal da Bahia, além de laboratórios do Instituto Federal da Bahia (IFBA), o Laboratório de Pesquisa e Inovação de Materiais Avançados (LAPIMA) da Universidade Estadual Santa Cruz (UESC), Laboratório de Geotecnia Ambiental (GEOAMB), Laboratório de Materiais e Produtos com Fibras Vegetais (PROFIV) da Universidade Estadual de Feira de Santana (UEFS), Laboratório de Inovação em Cimentos Ecoeficientes (LINCE) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (URFGS), Laboratório de Geotecnia Ambiental da Universidade Federal da Bahia, Laboratório de Tecnologia em Argamassa (CETA) da UFBA e Laboratório de Materiais da Universidade Federal Tecnológica do Paraná (UFTPR), e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

4.1.MATERIAIS

4.1.1. Calcário e argila

O calcário e a argila utilizados como matérias-primas para a produção dos clínqueres foram fornecidos por uma cimenteira localizada na região Nordeste do Brasil. As matérias-primas foram cominuídas em um moinho de bolas horizontal durante 2 h e peneirados na peneira 75 μ m.

4.1.2. Fino de rocha granítica (FRG)

Os finos de rocha granítica (FRG), de granulometria inferior a 75 μ m e provenientes do processo de britagem para produção de agregados, foram fornecidos por duas empresas (“A” e “B”) localizadas na região metropolitana de Salvador/BA.

4.1.3. Resíduo de cimento-amianto (RCA)

As amostras de RCA foram extraídas de telhas coletadas em residências na cidade de Salvador, Bahia, Brasil. As telhas coletadas foram produzidas com espessura nominal igual a 4 mm, largura igual a 60 cm e comprimento igual a 213 cm, em máquina Hatschek, ficando expostas ao intemperismo por aproximadamente 23 anos. Para obtenção do RCA, as telhas foram cominuídas em um moinho de bolas, durante duas horas, até apresentarem uma granulometria inferior a 75 μ m, semelhante à das demais matérias-primas.

4.1.4. Sulfato de cálcio

O sulfato de cálcio foi utilizado foi fornecido por uma cimenteira localizada na região Nordeste do Brasil.

4.1.5. Água

Foi utilizada água proveniente do sistema público de abastecimento (Embasa) para confecção das pastas de cimento.

4.1.6. Cimento comercial

O cimento comercial CP V ARI utilizado como referência neste trabalho foi fornecido por uma empresa localizada no estado da Bahia. Tal cimento foi utilizado por apresentar menos adições minerais quando comparado aos demais cimentos comerciais.

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Caracterização das matérias-primas

4.2.1.1. *Massa específica*

Para a determinação da massa específica foi utilizado um picnômetro a gás hélio da marca Micrometrics modelo AccuPyc 1330 V2.01.

4.2.1.2. *Distribuição granulométrica*

Para a determinação da distribuição de tamanho das partículas das matérias-primas foi utilizada a granulometria a laser. 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 μm .

4.2.1.3. *Área superficial específica B.E.T*

As áreas superficiais específicas da argila, calcário, dos finos de rocha granítica e do resíduo de cimento-amianto foram determinadas pelo método BET utilizando um analisador de área superficial da Micromeritics, modelo Gemini VII.

4.2.1.4. *Análise morfológica*

Com o intuito de avaliar a morfologia dos grãos que constituem as matérias-primas, foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Vega 3 LMU – TESCAN. As imagens de MEV foram obtidas através de detecção por Elétrons Secundários (SE) e tensão de 15 kV.

4.2.1.5. *Análise química por fluorescência de raios-X (FRX)*

Para a obtenção da composição química matérias-primas, foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios-X (FRX) da Bruker, modelo S2 Ranger. Para esta análise foram confeccionadas pastilhas das amostras, com aproximadamente 40 mm de diâmetro e 4 mm de altura, que foram inseridas em um porta amostras com as mesmas dimensões.

4.2.1.6. Análise mineralógica

Foi utilizado um difratômetro D2 Phaser Bruker com tubo de alvo de cobre (comprimento de onda, λ , igual a 0,154060 nm), com corrente de 10 mA e tensão de 30 KV. Os ensaios foram realizados com a varredura de 5° a 70° (2 θ) e incremento de 0,02°/segundo. Para a identificação das fases cristalinas das matérias-primas foi utilizado o software DIFFRAC plus-EVA, que possui o *Crystallography Open Database* (COD) como banco de dados. Análise térmica

Para análises termogravimétricas das matérias primas foi utilizada uma termobalança da marca Shimadzu, modelo TGA-51-H. O intervalo de temperatura do ensaio foi de 25 °C até 1000 °C, com amostras de 10 mg, em cadinho de platina, em atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL.min⁻¹) e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4.2.2. Dosagem

A dosagem da farinha de referência (sem adição de resíduos) do clínquer Portland foi realizada, combinando matérias-primas como calcário e argila, prefixando um dos módulos químicos (FSC) em 98. Em seguida, foram dosadas farinhas combinando além das matérias-primas convencionais (argila e calcário), o fino de rocha granítica ou o resíduo de cimento-amianto, fixando também o FSC 98.

Para os clínqueres confeccionados com FRG adotaram-se os teores de substituição de argila por finos (25%, 50%, 75% e 100%), conforme apresentado na Tabela 3. Ainda de acordo com a Tabela 3, é possível observar que a redução de calcário é inferior a 1%. Para explicar melhor a dosagem dos clínqueres vale ressaltar que, o clínquer referência sem adição de FRG (CL-0) CL-FRG-25 (25% de FRG), CL-FRG-50 (50% de FRG), CL-FRG-75 (75% de FRG) CL-FRG-100 (100% de FRG).

Para os clínqueres dosados com FRG, observou-se que houve uma redução do MA com o aumento do teor de FRG destas farinhas, o que deve aumentar a quantidade da fase líquida formada, facilitando, assim, a formação e o desenvolvimento dos cristais de alita. O MA interfere na quantidade de fase líquida formada e, por conseguinte, na formação da alita (WINTER, 2012).

De acordo com esta análise observou-se que as farinhas podem conter em sua composição química até 8,65% de MgO, indicando estes clínqueres podem apresentar teores significativos de periclásio. De acordo com Kolovos *et al.* (2004), o óxido de magnésio, em até 2% em massa na farinha do clínquer Portland, atua como fundente, reduzindo a viscosidade da fase líquida formada durante processo de clinquerização, facilitando a difusão de íons cálcio em direção ao C₂S, acelerando a formação e aumentando o teor de alita no clínquer.

Em relação ao teor de SO_3 , observaram-se teores até 0,76%. Já os teores de álcalis equivalentes, observou-se teores de até 5,44%. A norma ASTM C 150:97 estabelece que a porcentagem de Na_2O equivalente no cimento Portland deve ser inferior ao 0,6% para evitar as reações álcalis-agregado (RAA) em matrizes cimentícias. Devido à limitação da quantidade de cimento produzido, infelizmente não foi possível apresentar realizar análises de RAA.

Tabela 3. Dosagem e módulos químicos dos clínqueres produzidos com FRG.

Farinha	Proporção em Materiais (%m)		Parâmetros químicos				Teores esperados (%m)				
	Calcário	Argila	FRG	FSC	MA	MS	MgO	SO_3	SO_3/MO	Eq*	Eq/ SO_3
CL-0	95,29	4,70	0,00	98,0	2,88	2,35	2,02	0,01	0,23	0,46	0,97
CL-FRG-A25	95,13 (-0,17%)	3,64 (-25,0%)	1,21	98,0	2,69	2,35	3,21	0,55	0,17	1,48	2,69
CL-FRG-A50	94,96 (-0,34%)	2,51 (-50,0%)	2,51	98,0	2,51	2,35	4,40	0,63	0,14	2,99	4,75
CL-FRG-A75	94,78 (-0,53%)	1,30 (-75,0)	3,91	98,0	2,33	2,35	5,59	0,71	0,13	3,72	5,26
CL-FRG-A100	94,59 (-0,73%)	0,00 (-100%)	5,41	98,0	2,16	2,35	6,78	0,78	0,12	5,51	7,04
CL-FRG-B25	95,12 (-0,18%)	3,65 (-25,0%)	1,21	98,0	2,72	2,35	3,68	0,55	0,15	1,70	3,12
CL-FRG- B50	94,93 (-0,21%)	2,53 (-50,0%)	2,53	98,0	2,55	2,36	5,34	0,62	0,12	2,95	4,77
CL-FRG-B75	94,73 (-0,59%)	1,31 (-75,0%)	3,94	98,0	2,39	2,36	6,99	0,69	0,10	4,20	6,07
CL-FRG-B100	94,51 (-0,81%)	0,00 (-100%)	5,48	98,0	2,24	2,37	8,65	0,76	0,09	5,44	7,13

* Álcalis equivalente.

Fonte: O Autor.

Para o cálculo das farinhas com RCA, fixaram-se os valores de FSC em 98 e os teores que substituíram a mistura calcário + argila foram iguais a, aproximadamente, 24,01%, 48,83%, 74,46% e 85,74% de RCA, em massa, reduzindo os teores de calcário em cerca de 23,8%, 48,3%, 73,7% e

84,9%, respectivamente, e de argila em cerca de 28,0%, 57,0%, 86,8% e 100,0%, respectivamente (Tabela 4). Para explicar melhor a dosagem dos clínqueres vale ressaltar que, o clínquer referência sem adição de RCA (AC-0) CL-AC24 (24% de RCA), CL-AC50 (49% de RCA), CL-AC74 (74% de RCA) CL-AC86 (86% de RCA).

A Tabela 4 também apresenta os teores de SO_3 , MgO e álcalis esperados nas farinhas com RCA a serem produzidas. Observa-se que as farinhas com RCA podem apresentar em sua composição química teores de até 4,35% e 1,69% de MgO e SO_3 , respectivamente. Segundo Maki e Goto (1981), teores de SO_3 até 1,80%, podem atuar como mineralizante no processo de clinquerização, além de auxiliar na queima das farinhas. O excesso de SO_3 na farinha pode resultar em uma diminuição de C_3S formado, maiores emissões de gases SO_2 e corrosão dos fornos rotativos (TAYLOR, 1997). Observou-se, também, em algumas farinhas com RCA, que os teores de MgO (4,35%) são abaixo ao valor normativo admissível para cimentos Portland (6,50%) pela NBR 16697: (2018). Tal fenômeno indica que possivelmente tais farinhas não produzirão cimentos com teores de MgO superiores ao exigido pela norma. Por fim, observa-se que o teor de álcalis equivalentes ($\text{Na}_2\text{O} + 0.658 \cdot \text{K}_2\text{O}$) nas farinhas com RCA apresentam valores entre 0,40% e 0,59%.

Tabela 4. Dosagem e módulos químicos dos clínqueres produzidos com RCA.

Farinha	Proporção em Materiais (%m)		Parâmetros químicos					Teores esperados (%m)			
	Calcário	Argila	RCA	FSC	MA	MS	MgO	SO_3	SO_3/MgO	Eq*	Eq/ SO_3
CL-AC0	95,29	4,70	0,00	98	2,88	2,35	2,02	0,01	0,23	0,40	0,97
CL-AC24	72,05 (-23,8%)	3,94 (-28,0%)	24,01	98	2,22	2,41	2,61	0,43	0,34	0,45	0,56
CL-AC49	48,82 (-48,3%)	2,36 (-57,0%)	48,82	98	1,72	2,51	3,19	0,85	0,41	0,49	0,42
CL-AC74	24,82 (-73,7%)	0,72 (-86,8%)	74,46	98	1,29	2,63	3,77	1,27	0,45	0,54	0,34
CL-AC86	14,24 (-84,9%)	0,00 (-100%)	85,76	98	1,12	2,69	4,35	1,69	0,49	0,59	0,29

*Álcalis equivalente.

Fonte: O Autor.

4.2.3. Preparo das farinhas

Para produção destas farinhas de clínquer Portland foram utilizadas como matérias-primas calcário, argila, FRG (fornecidos pelas empresas A e B) e RCA. As matérias primas foram moídas e misturadas nas proporções definidas na etapa de dosagem, formando, assim, as farinhas que foram, então, caracterizadas através de análises de composição química e análises térmicas. Foram preparadas esferas com a farinha, apresentando, aproximadamente, 1,5 g de massa e 1 cm de diâmetro. Para a confecção destas esferas, foi adicionado 20% (em massa) de água, para dar trabalhabilidade ao material e obter uma consistência adequada. Em seguida, estas esferas foram secadas em estufa a 100°C, por um período de 12 horas (Figura 36).

Figura 36. Esferas das farinhas (A) e (B) clínquer antes do processo de clinquerização.



Fonte: O Autor.

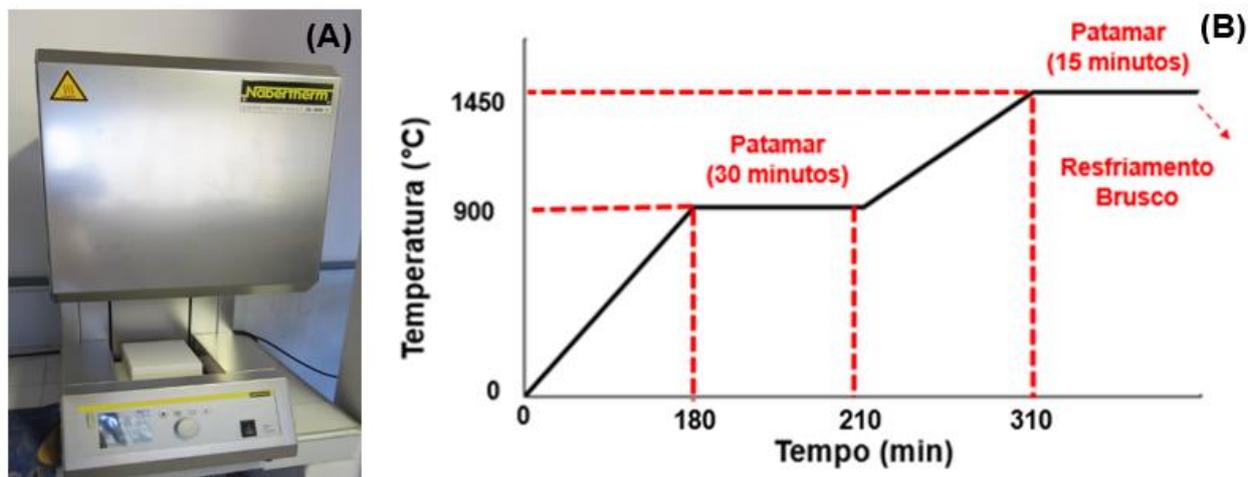
4.2.4. Sinterização dos clínques

Após secagem em estufa, as esferas de farinha foram acondicionadas em cadinhos de alumina, e colocadas em um forno da marca Nabertherm, modelo LHT 01/17 LB Speed (Figura 37A) para a sinterização. As farinhas confeccionadas com FRG (A e B) foram submetidas ao ciclo térmico apresentado na Figura 37B, seguido de um resfriamento brusco com uma taxa de 186°C/min.

Para as farinhas com RCA os parâmetros de clinquerização foram similares aos dos clínques com FRG, com variação apenas da temperatura final de clinquerização (1300 °C, 1350 °C, 1400 °C

e 1450 °C). As temperaturas finais de clinquerização foram variadas uma vez que o resíduo de cimento-amianto apresenta um teor de 1,69% de SO₃, podendo atuar no processo de clinquerização como mineralizante.

Figura 37. (A) Forno modelo Nabertherm, modelo LHT 01/17 LB Speed, utilizado para calcinação dos clínqueres e (B) rotinas de temperatura de sinterização.



Fonte: O Autor.

4.2.4.1. Caracterização mineralógica clínqueres confeccionados

A composição mineralógica dos clínqueres foi determinada por meio da técnica de difração de raios X (DRX). Os espectros de difração foram obtidos na faixa de 10° a 70° (2θ), modo contínuo a 0,1°/s. Após a identificação das fases cristalinas, as mesmas foram quantificadas utilizando o método de Rietveld, por meio do software TOPAS e dos arquivos CIF (*Crystallographic Information File*). De acordo com Gobbo (2009), este método tem como principal objetivo minimizar a diferença entre os espectros medidos e calculados em um difratograma digital, permitindo refinar não somente os parâmetros de rede das fases presentes, como também considerar fases cristalográficas.

A qualidade dos resultados do refinamento foi verificada por meio dos indicadores estatísticos que fornecem parâmetros de diferenças entre os pontos experimentais e os calculados, que são o R_{wp} (*weighted profile R-factor* ou fator de perfil ponderado) e o R_{exp} (*expected R-factor* ou fator-R esperado), obtidos diretamente no software TOPAS. O indicador R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} , sendo este considerado o valor ideal. Dessa forma, a relação R_{wp}/R_{exp} fornece o

GOF (*goodness of fit* ou fator de qualidade de ajuste), sendo mais próximo do valor unitário à medida que se aproxima do ideal.

Por meio desta técnica é possível identificar e quantificar as fases formadas no processo de clínquerização e avaliar a influência dos finos de rocha granítica e dos resíduos de cimento-amianto na formação de fases dos clínqueres. Para a quantificação de fases cristalinas por meio do método Rietveld, foi necessário realizar um refinamento de diversos parâmetros e dados obtidos no difratograma, seguindo uma rotina criada por Gobbo (2003).

A estratégia do refinamento foi baseada nos seguintes parâmetros (SCHEPPER *et al.* 2013):

- Ajuste de background, adotando 5 termos polinomiais para a função de Chebyshev;
- Zero erro específico ou global;
- Refinamento dos parâmetros de rede e adoção de orientação preferencial apenas para o polimorfo C₃S M₁ (LE SAOÛT *et al.* 2011; GARCÍA-MATÉ *et al.* 2019).

Ademais, na Tabela 5 é apresentada de forma resumida as principais informações referentes às fases dos clínqueres e suas respectivas fichas ICSD, as quais foram utilizadas na avaliação quantitativa realizado por meio do método de Rietveld.

Tabela 5. Fases mineralógicas do clínquer Portland, além do sistema cristalino e o código ICSD das fichas cristalográficas utilizadas nas análises de difração de raios-X (DRX).

Fases mineralógicas	Sistema cristalino	ICSD CODE	Referência
C ₃ S M ₁	Monoclínico	162744	De la Torre <i>et al.</i> (2008)
C ₃ S M ₃	Monoclínico	64759	Nishi, Takeuchi e Maki (1985)
C ₂ S	Monoclínico	81097	Mumme <i>et al.</i> (1995)
C ₃ A cúbico	Cúbico	1841	Mondal e Jefferey (1975)
C ₃ A ortorrômbico	Ortorrômbico	100220	Takeuchi <i>et al.</i> (1980)
C ₄ AF	Ortorrômbico	9197	Colville e Geller (1971)
Periclase	Cúbico	9863	Sasaki <i>et al.</i> 1979
Cal livre	Cúbico	28905	Primak, Kaufman e Ward (1948)

Fonte: O Autor.

4.2.5. Produção de cimentos

Para produção dos cimentos foram adicionados ao clínquer 6,00% de gipsita em relação à massa de clínquer e, então, as amostras foram homogeneizadas em um moinho rotativo vertical com bolas de aço, Union Process modelo Szegvari Attritor, com rotação 700 rpm, durante 2 horas. De acordo com a análise química da gipsita é possível estimar, conforme cálculos sugeridos pela ASTM 150, que o teor de SO_3 adicionado na confecção dos cimentos foi de 2,50%. Desta forma, constata-se que quantidade de trióxido de enxofre (% em massa) adicionada é menor ou igual a 4,50% para todos os tipos de cimento (NBR 16697, 2018)

4.2.6. Caracterização dos cimentos

4.2.6.1. Caracterização Física

Os cimentos confeccionados em laboratório a partir da incorporação dos FRG e RCA foram caracterizados à massa específica (picnometria a gás hélio) e à área superficial específica (Blaine e B.E.T), utilizando como parâmetros de ensaio os descritos no item 4.2.1. Já a análise granulométrica à laser dos cimentos foi realizada por meio de um granulômetro a laser da marca CILAS, modelo 1180, com faixa de detecção entre 0,04 a 2500 μm .

4.2.6.2. Avaliação da hidratação dos cimentos produzidos com FRG e RCA

Desta forma, a seguir serão apresentadas as técnicas utilizadas para avaliar a hidratação dos cimentos confeccionados com adição de FRG e RCA. As técnicas selecionadas para tal análise foram: calorimetria isotérmica, difração de raios-X e termogravimetria. Para as análises em estado endurecido, os corpos de prova de pastas com relação água/cimento de 0,40, produzidos com os cimentos obtidos experimentalmente mantidos submersos em água em um recipiente até realização das análises.

a) Calorimetria isotérmica

Para análise de calorimetria foram moldadas pastas de cimento com relação água/cimento (a/c) igual a 0,40 e analisadas nas primeiras 72 horas do processo de hidratação. Estes experimentos foram realizados por meio de um calorímetro isotérmico com quatro canais, da marca Calmetrix, modelo

4000 HPC. São necessários cerca de 50 gramas de material para realizar cada leitura. As pastas foram preparadas com auxílio de um misturador tipo mixer, com rotação 100 rpm, em recipiente plástico e durante 1 min. Em seguida, as amostras foram pesadas de imediato em balança eletrônica, com precisão de 0,001g e direcionadas para o equipamento. Estas análises foram realizadas durante as 72 horas que sucederam a mistura dos materiais.

b) Análise de difração de raios-X (DRX)

A formação das fases nas pastas de cimento foi monitorada por difração de raios-X, nas idades de 1, 3, 7, 28 e 91 dias obtidos na faixa de 5° a 70° (2θ), modo contínuo a $0,1^\circ/\text{s}$. As análises de difração duraram em torno de 40 minutos. Para isto, nas idades previstas para análise, as pastas foram colocadas e mantidas em estufa a 40°C por cerca de 5 horas, de forma a retirar a água livre e permitir a moagem. Em seguida, as amostras foram cominuídas em um almofariz e pistilo de ágata. O material foi peneirado na peneira #200 ($75\ \mu\text{m}$) e as amostras passantes submetidas ao processo de difração de raios X.

c) Análise de Termogravimetria (TG/DTG)

Para análises termogravimétricas das pastas com idade de 91 dias foi utilizada uma termobalança da marca Shimadzu, modelo TGA-51-H. O intervalo de temperatura do ensaio foi de 25°C até 1000°C , com amostras de 10 mg, em cadinho de platina, em atmosfera dinâmica de N_2 ($50\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Os teores de água quimicamente combinada das pastas foram calculados a partir da perda de massa entre 105°C e 550°C . Apesar da decomposição térmica do C-S-H começar a 50°C , esta faixa de temperaturas foi adotada de forma a não considerar a água livre. Já o teor de portlandita foi obtido a partir da perda de massa entre 400°C e 550°C .

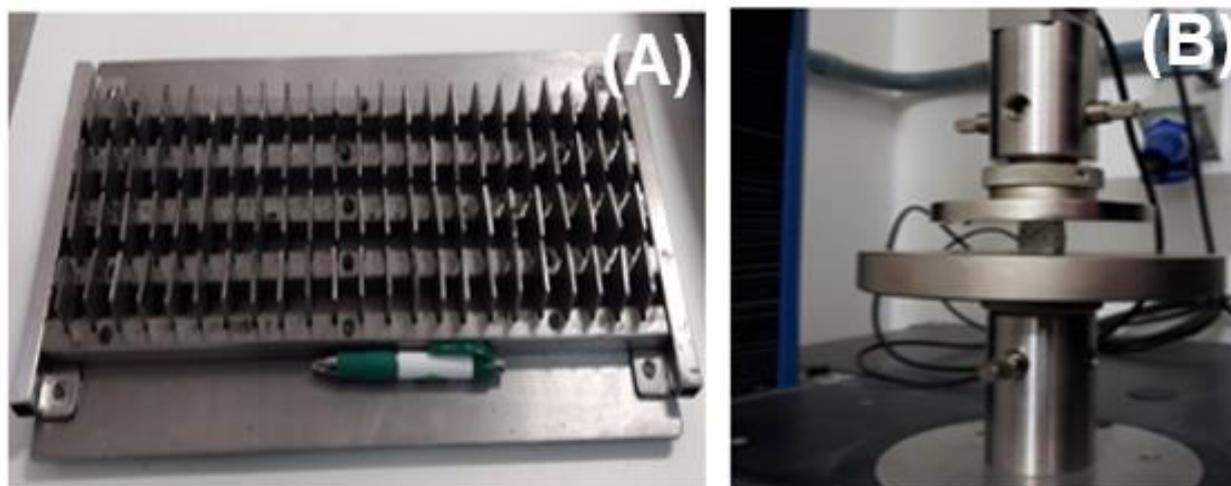
4.2.6.3. Avaliação mecânica das pastas de cimento

A resistência mecânica à compressão foi determinada por meio do método proposto por Mehta (1974) e adotado por Costa (2013), que utiliza corpos de prova em escala reduzida, sendo necessário menor quantidade de cimento. Foram verificadas resistências à compressão de corpos de prova de pastas, produzidos com os cimentos obtidos experimentalmente, em corpos de prova cúbicos de aproximadamente $15 \times 15 \times 15\ \text{mm}^3$ (Figura 38). Os ensaios foram realizados em máquina de ensaio

universal 23-10 INSTRON, com célula de carga de 10 kN, com controle de deslocamento e taxa de carregamento de $0,2 \text{ N/mm}^2$.

Os resultados de resistência mecânica também irão apresentar as análises estatísticas ANOVA das amostras de cimento produzidas. As avaliações das significâncias e a falta de ajuste dos modelos são obtidos por meio da análise de variância (ANOVA), com um nível de significância de 95% ($\alpha = 0,05$).

Figura 38. (A) Molde de aço inox utilizado para moldar os corpos de prova no formato cúbico e (B) ensaio em andamento



Fonte: O Autor.

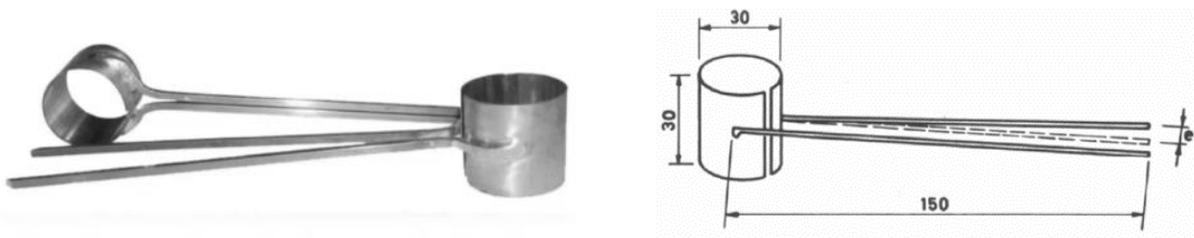
4.2.7. Análise de expansibilidade dos cimentos produzidos com FRG e RCA

A depender da composição da farinha e das condições de queima, o cimento pode apresentar fases expansivas, como o periclásio (MgO). Para avaliar a expansibilidade do cimento, devido à presença destas fases, pode-se utilizar o método proposto por Le Chatelier, normatizado pela NBR 11582:2016 (“Cimento Portland – determinação da expansibilidade Le Chatelier”).

Para realização do ensaio, as agulhas de Le Chatelier (Figura 39) são posicionadas sobre placas de vidro lubrificadas e, então, preenchidas pela pasta de cimento. Vale ressaltar que devido à limitação da quantidade de cimento produzido e ao alto teor de magnésio presente em alguns cimentos produzidos em laboratório, foram realizados somente ensaios a frio. 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 0,40.

Em seguida, as agulhas são colocadas em um recipiente com água a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e, após sete dias imersos, é aferido o afastamento das hastes. Por fim, é possível obter a expansibilidade a frio, que é expressa pela diferença entre o afastamento imediatamente após a moldagem das pastas e o afastamento após setes dias imersos. A expansibilidade a frio tem como objetivo verificar a influência do MgO na matriz cimentícia (SANTOS, ANDRADE NETO e RIBEIRO, 2021; RIBEIRO *et al.*, 2011).

Figura 39. Agulhas de Le Chatelier, utilizadas para avaliar a expansibilidade do cimento devido à presença de MgO.



Fonte: Os Autores.

4.2.8. Estimativa de indicadores de ecoeficiência dos cimentos produzidos com FRG e RCA

De acordo com Brandštetr *et al.* (1997), a determinação da quantidade de CO_2 liberado durante o processo de calcinação pode ser identificada a partir da perda de massa entre 500°C a 800°C , em virtude da descarbonatação do carbonato de cálcio. Para isto, foram realizadas análises termogravimétricas das farinhas empregando parâmetros descritos no item 4.2.6.2. A perda de massa decorrente da descarbonatação e associada à perda de CO_2 corresponde a 44% da massa do CaCO_3 existente.

O consumo energético do clínquer referência (sem adição de resíduo) foi confrontado com o consumo energético do clínquer com adição de resíduo, conforme apresentado na Equação 12.

$$E = \frac{P \cdot t}{M}$$

Equação 12

, onde E é a energia consumida durante o processo de clínquerização (kW.h/kg), P é a potência (kW), t é o tempo do processo de clínquerização (h) e M é a massa do material clínquerizado (kg).

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 CO₂ para o meio ambiente, tornando o cimento experimental ainda mais ecoeficiente.

Conhecendo-se as temperaturas de clínquerização, o tempo necessário para que o processo aconteça nas duas temperaturas, a potência do forno utilizado e o consumo de energia, por quilo de clínquer produzido, foi possível calcular o consumo de energia para um cimento produzido nas diferentes temperaturas utilizadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação dos resultados deste trabalho será dividida em cinco subitens .

No subitem 5.1 são apresentadas a caracterização física, morfológica, química, mineralógica e térmica das matérias primas utilizadas nesta pesquisa (calcário, argila, FRG e RCA).

No subitem 5.2 é apresentada a caracterização mineralógica do cimento CP V ARI, escolhido como referência neste trabalho.

Na sequência, nos subitens 5.3 e 5.4, respectivamente, são apresentados os resultados de caracterização mineralógica e física dos clínqueres com adição de FRG e de RCA, além da análise da hidratação, desempenho mecânico e expansibilidade dos cimentos produzidos para ambas as adições.

Por fim, no subitem 5.5, é apresentada uma estimativa de indicadores de ecoeficiência dos cimentos Portland produzidos com FRG e RCA, considerando apenas, a emissão de CO₂, avaliada por meio de análise termogravimétrica e consumo energético.

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

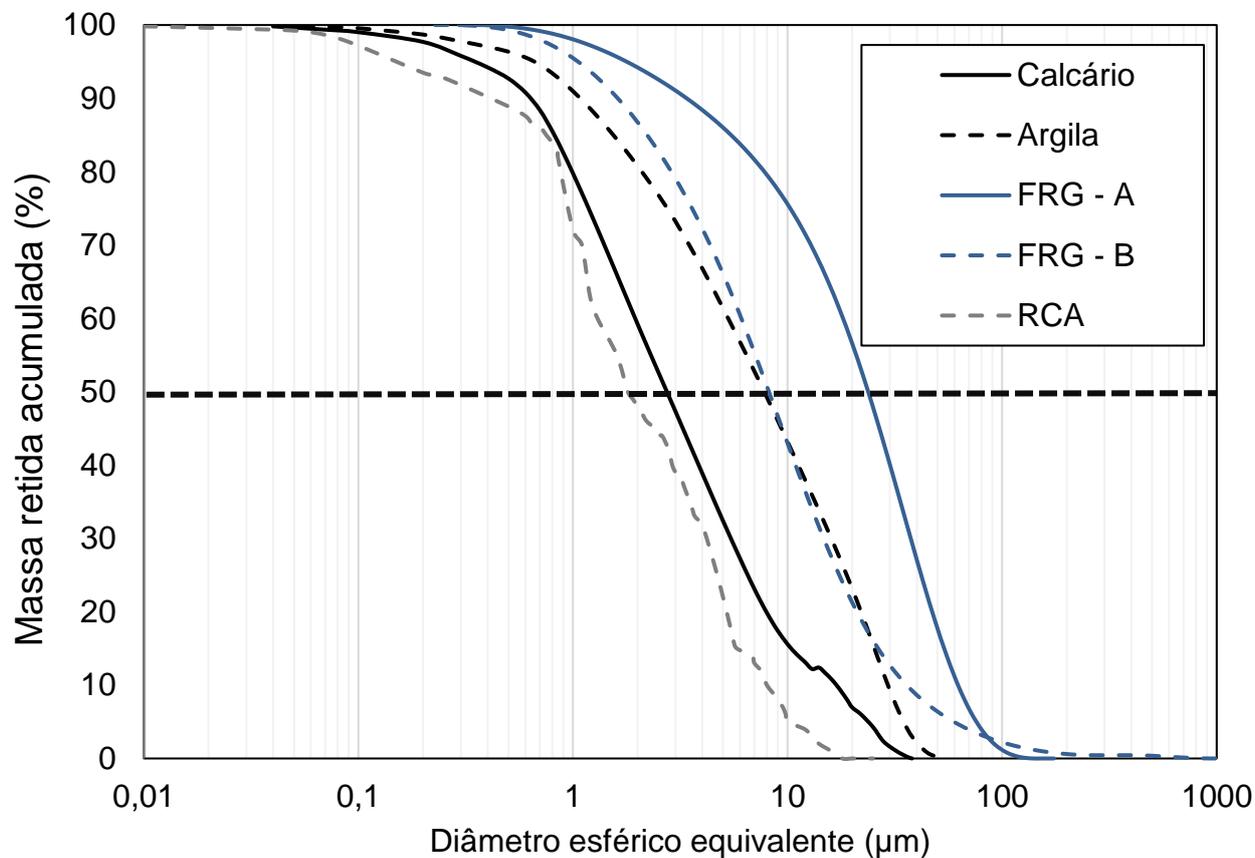
5.1.1. Caracterização Física

Para um melhor entendimento das características físicas das matérias primas utilizadas nesta pesquisa, estas foram caracterizadas quanto à área superficial específica B.E.T, massa específica, distribuição do tamanho das partículas e microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 40 apresenta a distribuição granulométrica da argila, do calcário, FRG A, FRG B e RCA, enquanto a Tabela 6 apresenta os valores de massa específica e área superficial específica B.E.T. destes materiais.

Observa-se que os grãos de calcário e argila apresentam diâmetros médios iguais 2,40 μm e 7,14 μm , respectivamente, enquanto o FRG A e o FRG B apresentam diâmetros médios iguais 25,3 μm e 8,14 μm , respectivamente. O fato de os finos apresentarem partículas maiores que as matérias primas convencionais (argila e calcário) pode influenciar na reatividade durante o processo de clínquerização. Além disso, é possível observar também, que estes resultados são coerentes com os de área superficial B.E.T. O RCA apresentou diâmetro médio igual a 1,8 μm e área superficial B.E.T igual a 30,38 m^2/g , assim, constata-se que RCA apresenta partículas mais finas que as matérias primas tradicionais.

Figura 40. Distribuição de tamanho de partículas dos finos de rocha granítica, do resíduo de cimento-amianto, do calcário e da argila.



Fonte: O autor

Tabela 6. Caracterização física do calcário, da argila, dos FRG e do RCA.

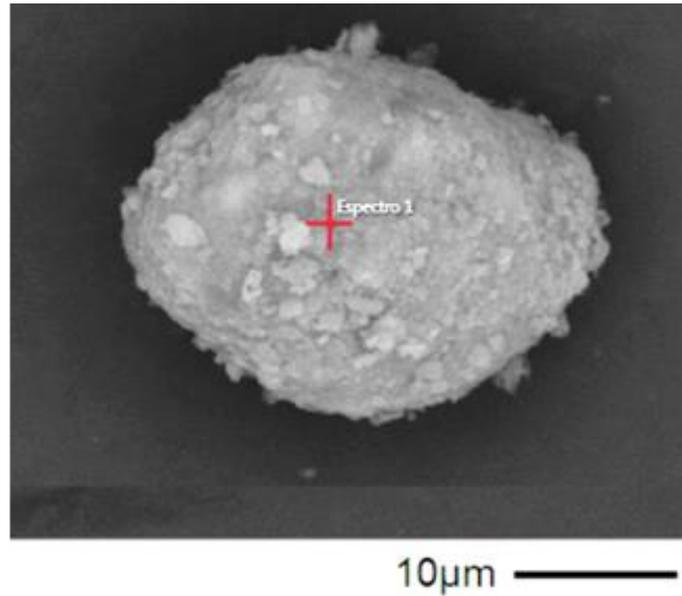
Material	Características			
	Massa específica (g/cm ³)	D ₅₀ (µm)	D ₉₀ (µm)	Área Superficial B.E.T (m ² /g)
Calcário	2,72 ± 0,13	2,40	0,20	12,26 ± 1,12
Argila	2,69 ± 0,52	7,14	1,10	6,17 ± 1,35
FRG A	2,89 ± 1,4	25,68	3,33	1,27 ± 1,00
FRG B	2,79 ± 0,3	8,14	1,54	2,22 ± 1,70
RCA	2,57 ± 0,10	1,80	0,50	30,38 ± 2,06

Fonte: O Autor.

5.1.2. Caracterização Morfológica

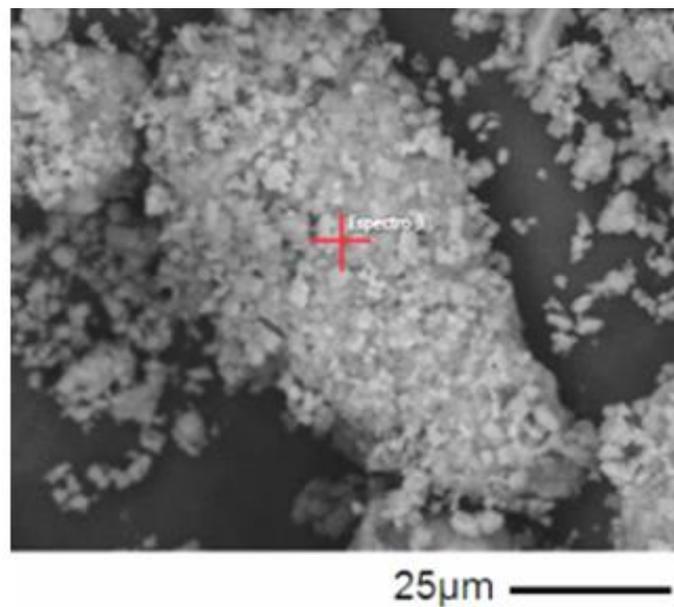
Nas Figuras 41 e 42 são apresentadas micrografias de amostras de calcário e argila, obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 41. Micrografia eletrônica de varredura da argila, , obtida por MEV.



Fonte: O Autor

Figura 42. Micrografia eletrônica de varredura do calcário, obtida por MEV.



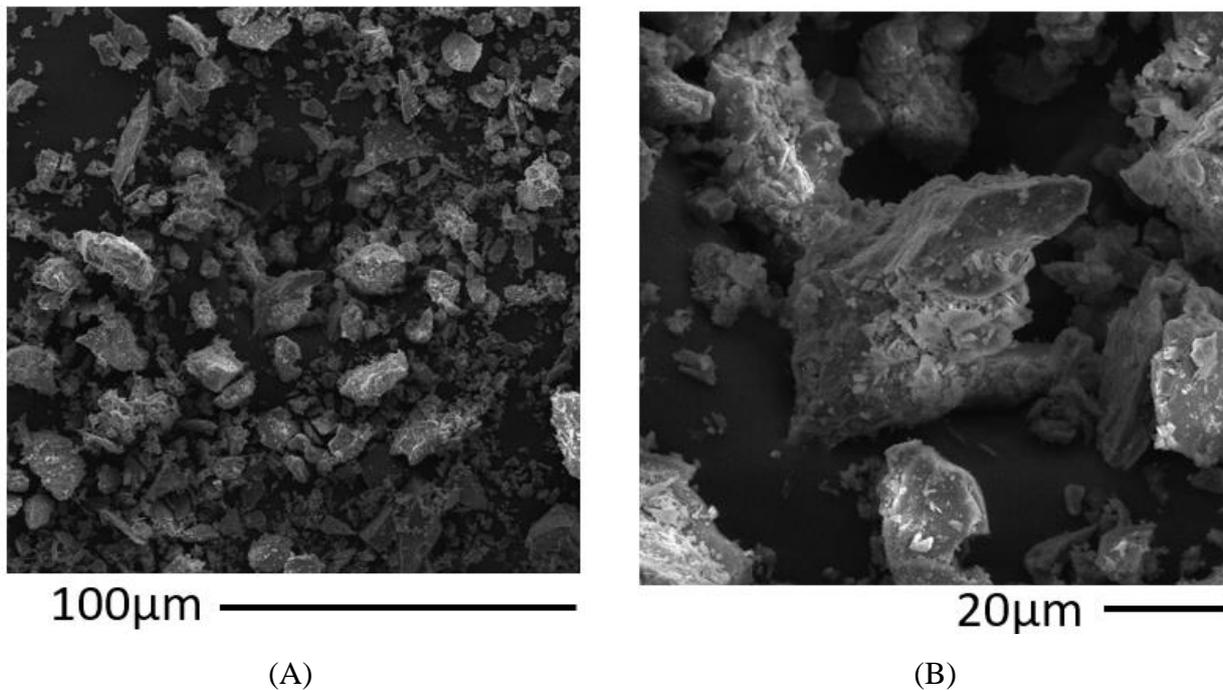
Fonte: O Autor.

As amostras de calcário e argila analisadas por MEV não apresentaram variações morfológicas, o que confirmou sua homogeneidade. Observou-se que o calcário e argila apresentaram partículas com tamanhos variados e formatos arredondadas., conforme já relatado em estudos realizados por Mariani (2017) e Costa (2020).

Nas Figuras 43 e 44 são apresentadas as micrografias obtidas por meio MEV das amostras de FRG A e FRG B. Observa-se que suas partículas apresentam tamanhos e formatos variados (prismáticos, lamelares e bastões) e irregulares. Estes resultados estão em consonância com o estudo realizado por Pozo *et al.* (2015), que também observaram, por meio de MEV, a presença de partículas prismáticas e lamelares. Tal morfologia também observada em estudos realizados por Sahu *et al.* (2020) e Gupta *et al.* (2021), uma vez que o formato destas partículas fases são comumente encontradas em rochas graníticas.

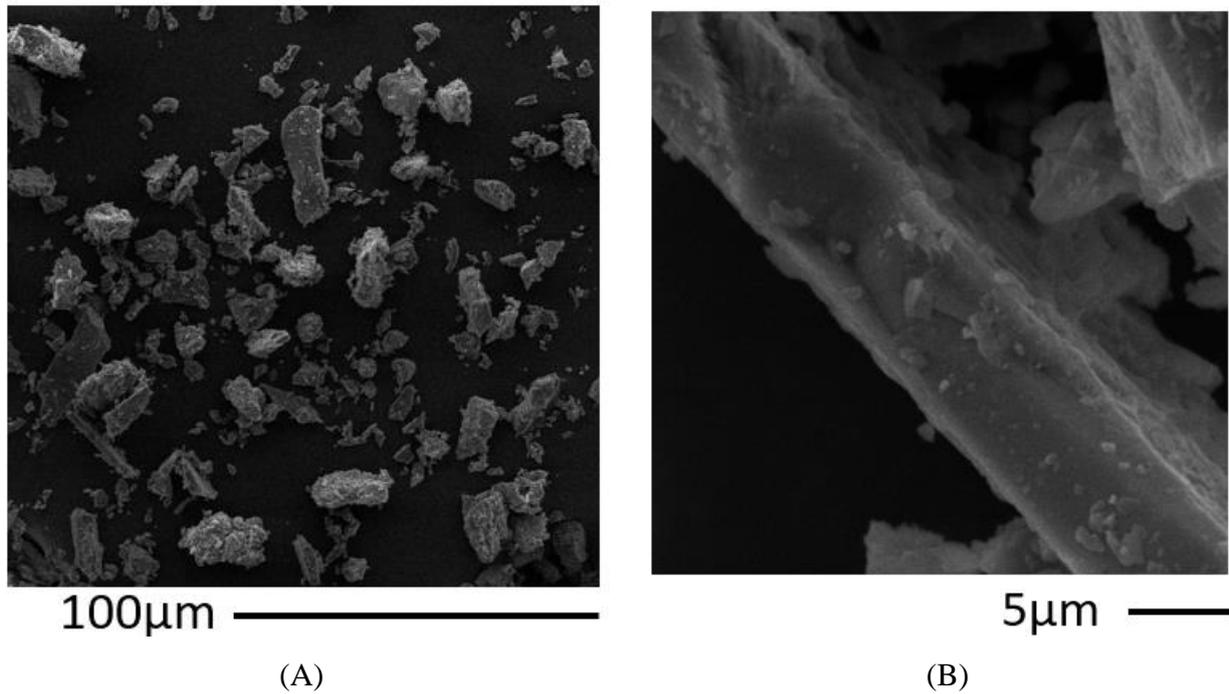
Esta morfologia pode ser atribuída ao processo de redução forçada que ocorre no interior dos britadores. Desta forma, observa-se nas micrografias apresentadas que os FRG fornecidos por empresas diferentes apresentam morfologia complexa, com partículas de diferentes tamanhos e formatos (variados e irregulares).

Figura 43. (A e B) Micrografia do FRG A, obtida por MEV.



Fonte: O Autor.

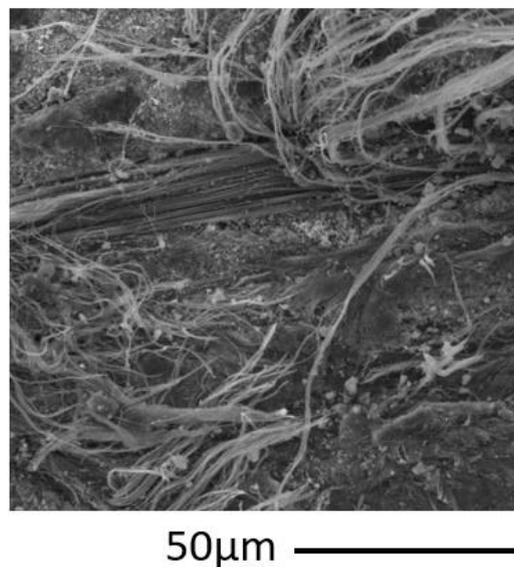
Figura 44. (A e B) Micrografia do FRG B, obtida por MEV.



Fonte: O Autor.

Após do processo de moagem do RCA foi realizada uma nova análise morfológica, como pode ser visualizado na Figura 45. Observaram-se, conforme esperado, partículas fibrosas dispostas, associando-a as fibras de amianto utilizadas como de reforço na fabricação fibrocimentos.

Figura 45. Micrografia do RCA após moagem, obtida por MEV.



Fonte: O Autor.

Ainda de acordo com a micrografia apresentada na Figura 45, observa-se a orientação preferencial das fibras, com uma estrutura aparentemente tubular com curvas ao longo de seu comprimento, características da crisotila. Verifica-se que telha de cimento-amianto apresenta, também, a orientação preferencial nos feixes de fibras. Pawełczyk *et al.* (2017) avaliaram também a morfologia de RCA, antes do processo de moagem, e também observaram a presença de feixes fibrosos dispostos na morfologia do compósito cimentício reforçado com fibras de amianto.

Por fim, observa-se que os grãos de argila e de calcário apresentam formatos diferentes dos observados no FRG e RCA, o que pode gerar diferenças na velocidade das reações de clinquerização com a substituição desses materiais tradicionais pelos resíduos.

5.1.3. Caracterização química das matérias-primas

Na Tabela 7 são apresentadas as composições químicas das matérias-primas (calcário, argila, FRG e RCA), obtidas por meio da fluorescência de raios-X (FRX).

Tabela 7. Composição química das matérias-primas, obtida por meio de fluorescência de raios-X.

Material	Constituintes (%)										
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Outros	PF*	Eq**
Calcário	43,55	10,80	3,16	1,27	2,10	0,57	--	0,00	0,18	38,20	0,42
Argila	0,24	58,29	23,50	4,77	1,18	1,38	--	0,12	1,10	8,47	1,02
Gipsita	32,14	2,07	1,00	0,25	0,00	0,18	--	41,89	0,42	22,00	0,12
FRG A	6,21	53,34	15,28	10,50	4,83	2,96	3,16	0,32	2,00	1,40	5,11
FRG B	6,78	52,99	15,20	9,34	6,67	0,83	3,09	0,30	1,40	3,40	3,6
RCA	38,69	13,16	2,4	2,42	6,97	0,35	--	1,69	0,63	33,65	0,63

* perda ao fogo

** teor de álcalis equivalente

Fonte: O Autor.

O calcário apresentou como constituinte majoritário o CaO (43,55%), com menores teores de SiO₂ (10,80%) e MgO (2,10%). A argila apresentou como constituintes básicos o SiO₂ (60,40%) e o Al₂O₃ (21,51%), com predominância significativa da SiO₂ que está associada presença de minerais

como quartzo e caulinita em combinação com Al_2O_3 . Observou-se também que a argila apresentou um teor de 4,94% de Fe_2O_3 que é um componente fundente responsável pela diminuição da temperatura de clínquerização. O calcário e a argila apresentaram os principais constituintes do clínquer (cálcio, silício, alumínio e ferro), assim, descartou-se a necessidade de inserção de corretivos como sílica, bauxita ou minério de ferro para ajuste destes componentes na farinha.

O sulfato de cálcio é constituído predominantemente por CaO (32,14%) e SO_3 (41,89%) que, juntos, compõem aproximadamente 74% do material, além de elementos secundários, tais como sílica e alumina, em quantidade inferior. O sulfato de cálcio foi acrescentado ao clínquer após moagem.

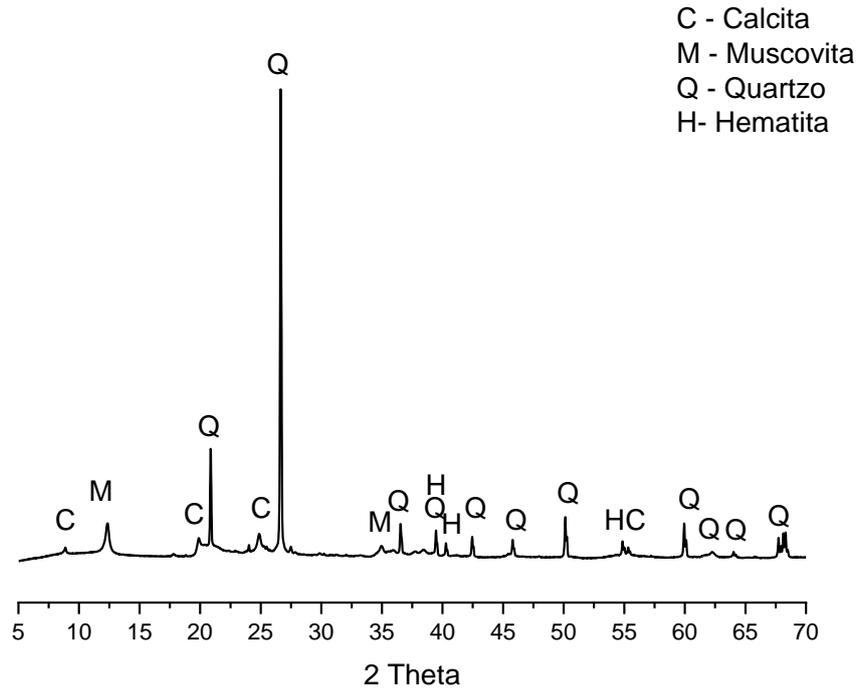
No FRG foi detectada a predominância de SiO_2 e Al_2O_3 , o que pode indicar que este resíduo pode ser utilizado como substituto parcial da argila. Além de apresentarem uma composição química semelhante à da argila, com predominância de sílica e alumina, nota-se, também, a presença de MgO , SO_3 e álcalis (K_2O e Na_2O) nos finos, que são responsáveis por estabilizar diferentes polimorfos do C_3S e do C_3A . Em termos comparativos, o FRG-A possui um maior teor de álcalis e um menor teor de MgO que o FRG-B, enquanto os teores de SO_3 presentes nos dois finos são semelhantes.

No RCA foi verificada a predominância de CaO (38,68%) e SiO_2 (13,16%), o que pode indicar que este resíduo pode ser utilizado como substituto parcial do calcário. O teor elevado de cálcio está relacionado com o cimento Portland utilizado para produção de fibrocimentos. Foi observado, ainda, que o RCA apresentou consideráveis teores de MgO (6,97%) e de SO_3 (1,69%), também identificados em estudos realizados por Schoon *et al.* (2012). Estes pesquisadores observaram que os teores de silício e cálcio são de 56,60% a 64,40%, de MgO de 2,00 a 9,00% e SO_3 de 2,00% a 6,00%.

5.1.4. Caracterização mineralógica

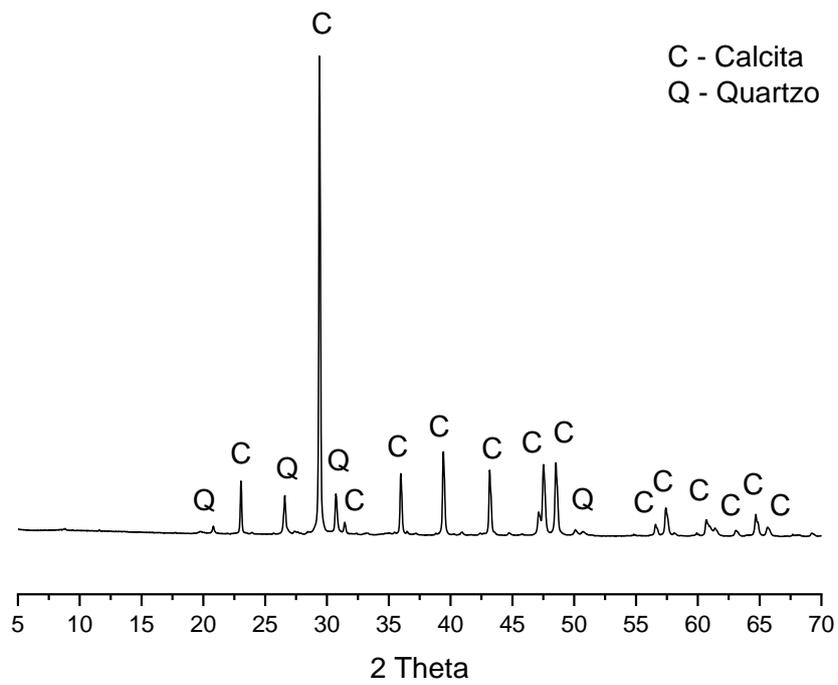
A Figura 46 e 47 apresenta os difratogramas das amostras da argila e do calcário utilizadas neste trabalho. Para a argila foram observados picos referentes às fases cristalinas do quartzo (SiO_2), caulinita [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$], muscovita [$\text{KA}_{12}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$]. e hematita (Fe_2O_3), confirmado também pela análise química devido à presença silício, alumínio e ferro. No estudo realizado Cardoso *et al.* (2022) também foi possível observar também a presença destas fases mineralógicas. Já a análise mineralógica do calcário possibilitou identificar a presença de fases mineralógicas como calcita (CaCO_3), dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] e quartzo, conforme também identificado por Mariani (2017).

Figura 46. Difratoograma de raios-X da argila.



Fonte: O Autor.

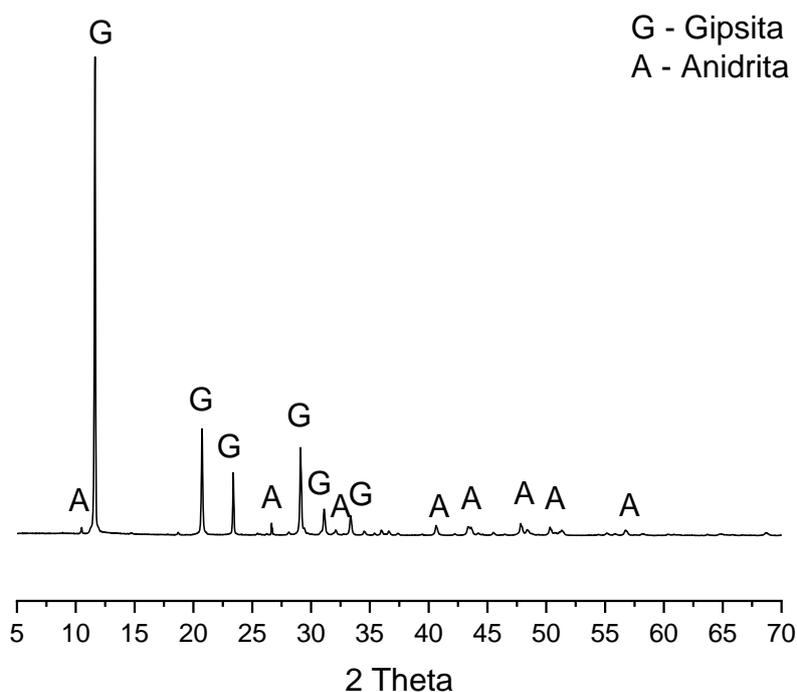
Figura 47. Difratoograma de raios-X do calcário



Fonte: O Autor.

Na Figura 48 é apresentado o difratograma do sulfato de cálcio que é constituído apenas pela fase cristalina di-hidratada com o cristal gipsita $[\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ e anidrita $[\text{Ca}(\text{SO}_4)]$. As fases cristalinas identificadas também foram encontradas em um estudo realizados por Hao *et al.* (2021).

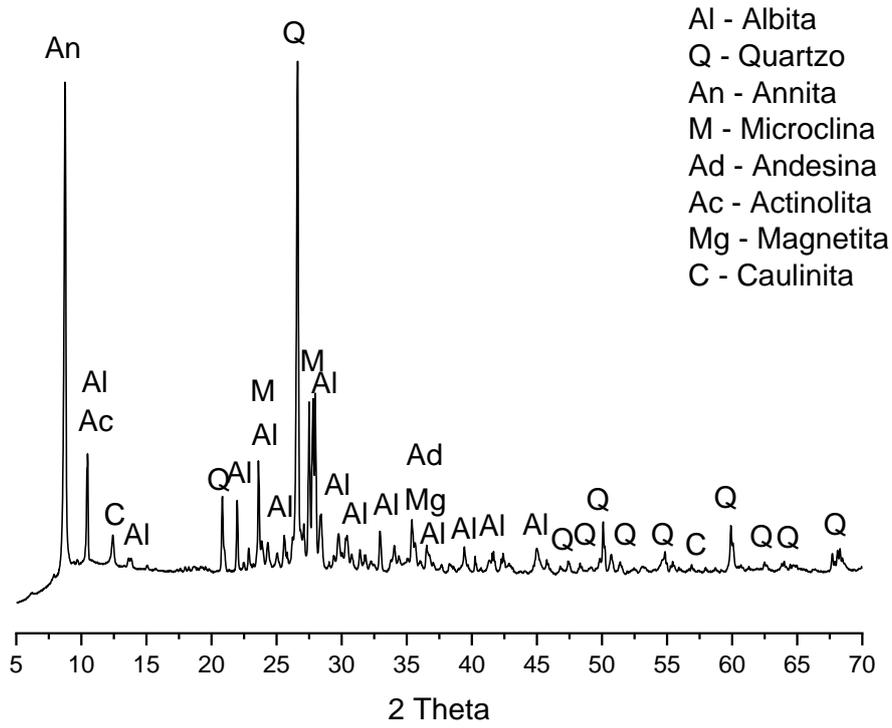
Figura 48. Difratoograma de raios-X da gipsita.



Fonte: O Autor.

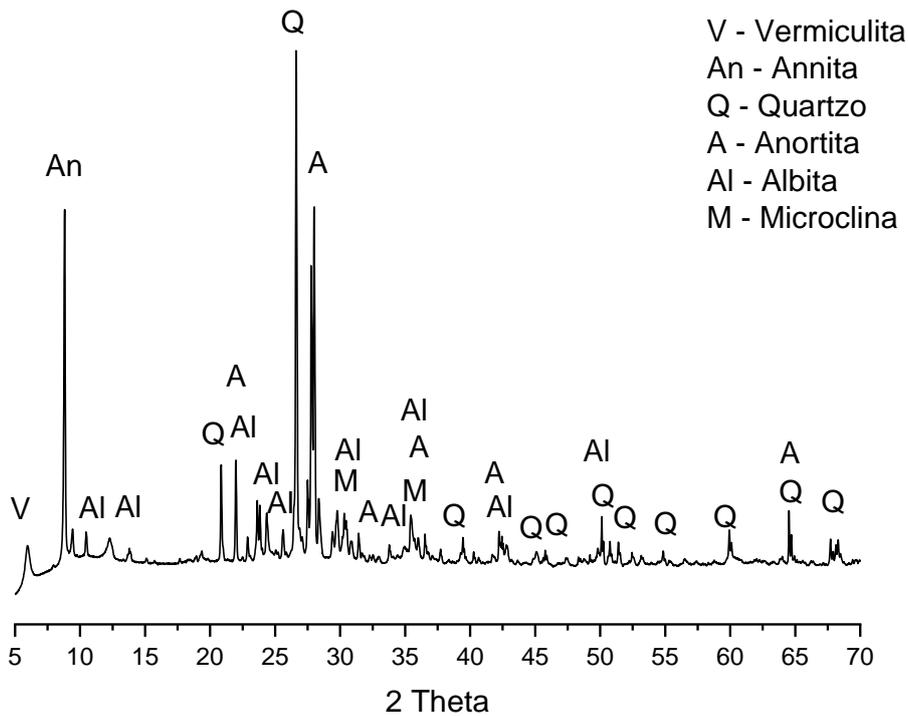
Em relação aos FRG (A e B), conforme observado na Figura 49 e 50, observa-se, por meio da análise de DRX, a presença de diversas fases mineralógicas, evidenciando a elevada heterogeneidade do resíduo. De acordo com esta análise, observaram-se os picos difratométricos referentes às fases albíta ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), microclima [$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$], andesina [$(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$], actinolita [$\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})$] e annita [$(\text{KFe}^{2+}3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$], pertencentes ao grupo do feldspato, além de minerais comumente encontrados em rochas graníticas, além de caulinita e vermiculita [$((\text{Mg, Fe, Al})_3(\text{AlSi})_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]. Vale ressaltar que a composição mineralógica dos FRG é complexa, devido à grande variação de materiais e fases minerais componentes.

Figura 49. Difratoformas de raios-X do FRG A



Fonte: O Autor.

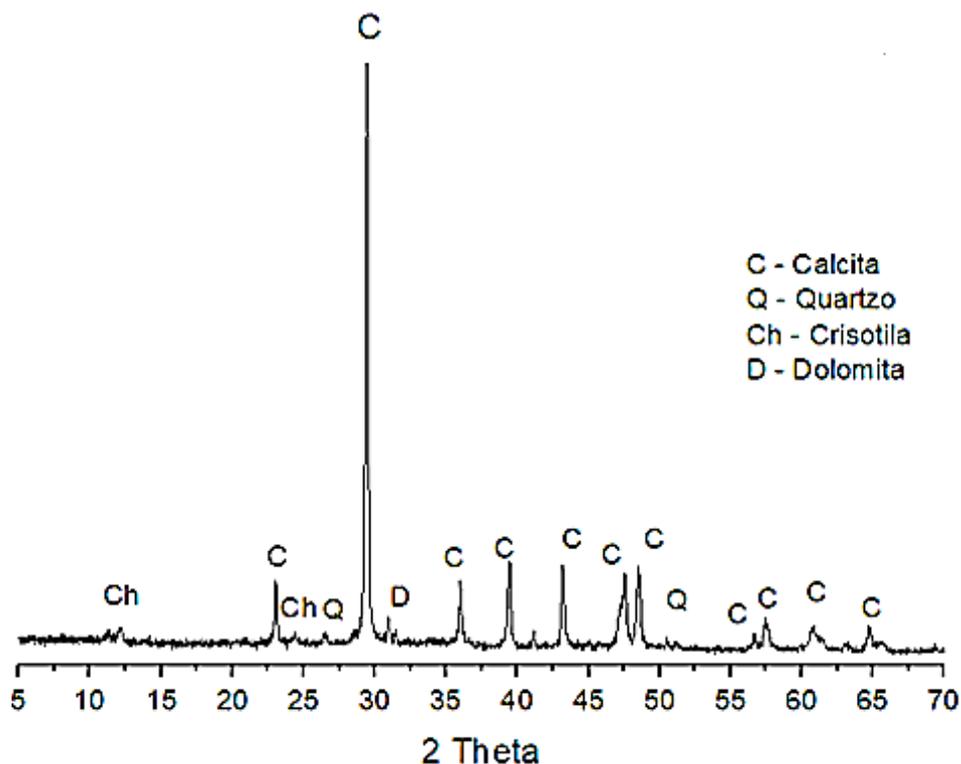
Figura 50. Difratoforma de raios-X do FRG B.



Fonte: O Autor.

A Figura 51 apresenta o difratograma de raios-X do RCA, em que foram identificados os picos da calcita (CaCO_3), do quartzo (SiO_2), da crisotila [$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$] e da dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], minerais também identificados por Viani e Gualtieri (2014) e Viani *et al.* (2013). No entanto, estes autores encontraram outras fases mineralógicas no RCA, tais como a portlandita [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], a belita β (Ca_2SiO_4), o amianto anfibólio e a aragonita (CaCO_3), em virtude da variedade de amostras avaliadas. Um estudo recente realizado por Carneiro *et al.* (2021), relataram que a presença da calcita e ausência de compostos hidratados no RCA podem ser justificadas, também, pela carbonatação dos compostos do cimento hidratado, que normalmente ocorre em um tempo relativamente curto, em virtude da pequena espessura das telhas.

Figura 51. Difratogramas de raios-X do resíduo de telha de cimento-amianto



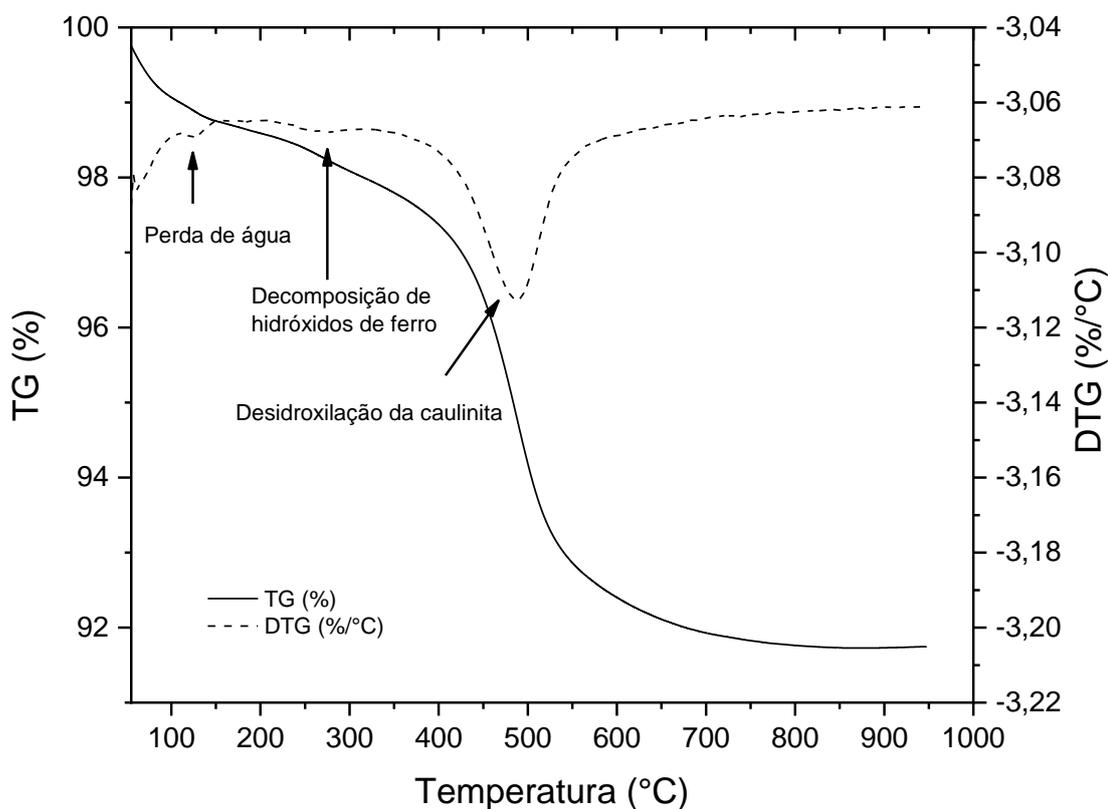
Fonte: O Autor.

5.1.5. Caracterização térmica

De acordo com a análise termogravimétrica da argila, apresentada na Figura 52, observa-se que houve uma perda de massa total de cerca de 9,80%. Na temperatura de 100 °C, observa-se a existência de um pico que representa uma pequena perda de água livre (menor que 1,00%). A perda de massa

na faixa de 250 a 350 °C (menor que 1,00%) é devida à decomposição de oxi-hidróxidos de ferro (ALUJAS *et al.*, 2015), que são comumente precipitados ou adsorvidos na superfície de argilominerais. No intervalo de temperatura entre 50 °C e 600 °C observa-se uma perda de massa associada a desidroxilação da caulinita (remoção de OH^-) (ALUJAS *et al.*, 2015).

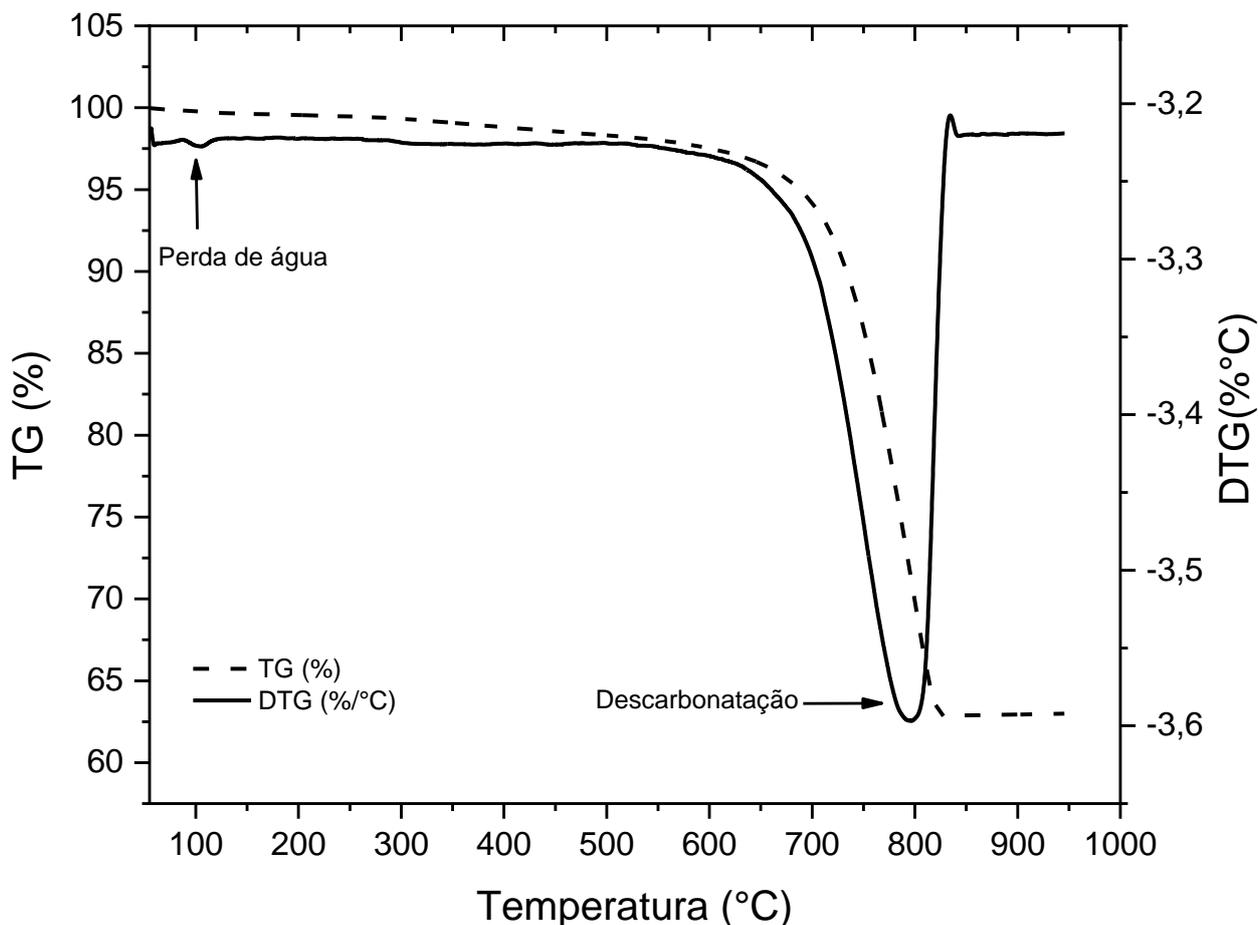
Figura 52. Curvas termogravimétricas (TG/DTG) da argila.



Fonte: O Autor.

A partir dos resultados de termogravimetria do calcário (Figura 53) percebe-se uma perda de massa total de 37,30% e uma pequena perda de água livre até 100 °C (inferior a 1,00%). Conforme esperado, observou-se uma perda de massa significativa (29,5%) na faixa de temperaturas entre 600 °C e 900 °C, associada à descarbonatação do carbonato de cálcio (CaCO_3), que está relacionada à liberação de CO_2 . Para Iwaszko (2019), a decomposição do carbonato de cálcio resulta na disponibilidade de óxido de cálcio (CaO) no sistema. Vale ressaltar também que, de acordo com análise termogravimétrica, o teor de carbonato de cálcio presente no calcário é em torno de aproximadamente 60%.

Figura 53. Curvas termogravimétricas (TG/DTG) do calcário.



Fonte: O Autor.

A Figura 54 apresenta as curvas de análise termogravimétrica (TG/DTG) do RCA, em que se verificam os seguintes fenômenos:

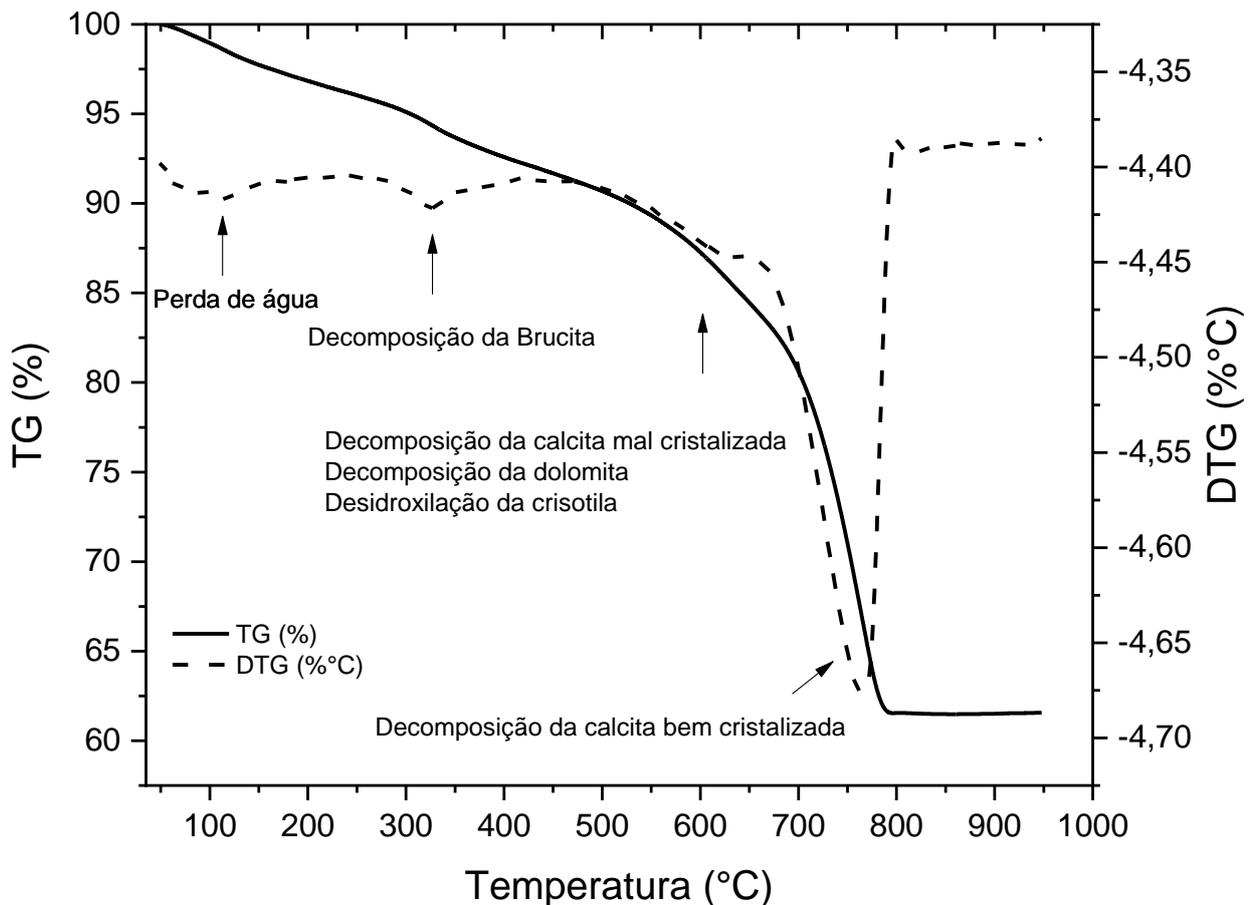
- pico entre 45 °C e 300 °C referente à perda de massa (4,89%) que corresponde à evaporação da água livre e da água adsorvida em compostos hidratados, como o C-S-H (STEPKOWSKA *et al.*, 2004; WITEK e KUSIOROWSKI, 2017);
- pico entre 350 °C e 450 °C correspondente a decomposição térmica do hidróxido de magnésio (brucita), com uma pequena contribuição das fibras de amianto (DIAS *et al.*, 2008);
- pico entre 500 °C e 750 °C, referente à perda de massa (19,68%) que corresponde à descarbonatação da dolomita e da calcita mal cristalizada (DIAS *et al.*, 2008), bem como à desidroxilação das fibras de amianto crisotila (WITEK e KUSIOROWSKI, 2017). Desta forma, observa-se que, ao utilizar o RCA no processo de clinquerização, há uma desidroxilação total da crisotila, já que as temperaturas atingidas neste processo são

superiores a 800 °C. A utilização do RCA como matéria-prima na produção de clínquer Portland é bastante promissora.

- d) pico entre 750 °C e 900 °C referente à perda de massa (9,51%) que corresponde à decomposição da calcita bem cristalizada (CHEN *et al.*, 2004). Neste contexto, a carbonatação envolvendo a portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ está em consonância com a análise de DRX.

Estudos realizados por Belardi e Piga (2013) e Dias et al. (2008) também realizaram um estudo utilizando o RCA in natura, verificando nas análises termogravimétricas a decomposição de elementos como brucita, calcita, dolomita e crisotila.

Figura 54. Curvas termogravimétricas (TG/DTG) do resíduo de cimento-amianto.



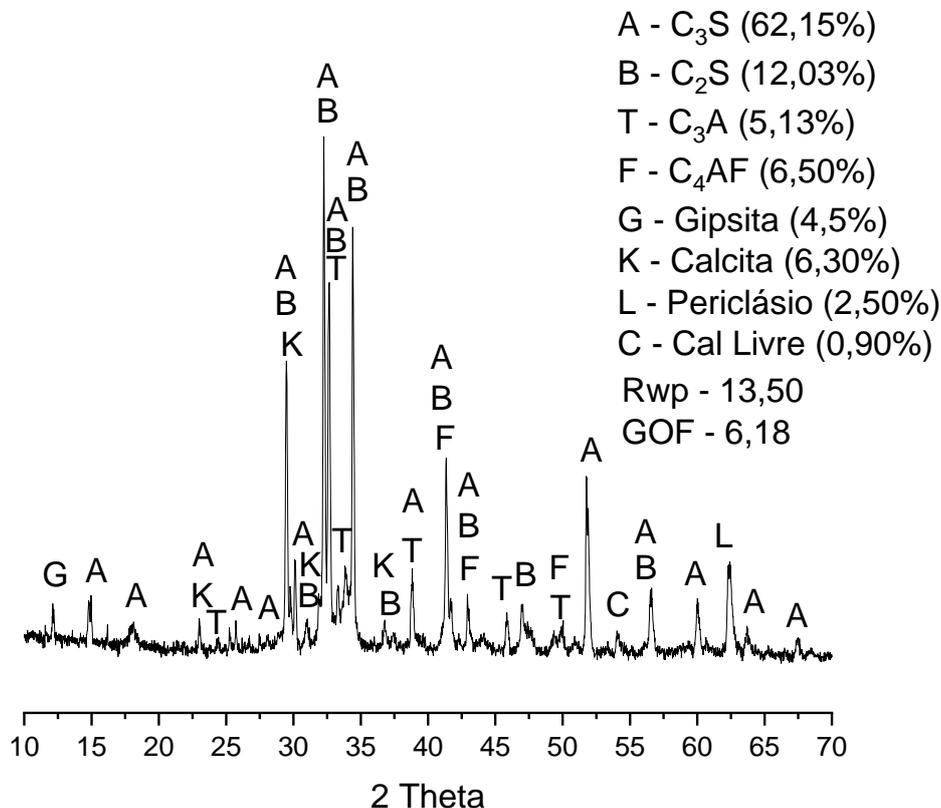
Fonte: O Autor.

5.2. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO CIMENTO COMERCIAL

O cimento comercial foi caracterizado com o intuito de ser uma base comparativa aos cimentos produzidos em laboratório. Assim, é apresentado o difratograma (Figura 55) com a quantificação dos teores de fases cristalinas, obtida por meio do método de Rietveld, do cimento comercial CP V ARI, utilizado como referência. A partir de tal análise é possível observar a presença das fases principais do clínquer Portland (alita, belita, C_3A e C_4AF).

De acordo com esta análise foi possível observar que o cimento comercial CP V ARI apresenta elevado teor de alita (62,15%) e teores moderados de belita (12,03%). Em relação ao teor de C_3S observou-se que houve a formação também dos polimorfos M_1 (45,00) e M_3 (17,10). Além disso, verificou-se a presença de C_3A (cúbico e ortorrômbico), C_4AF , além de periclásio e cal livre. Vale ressaltar que a fase C_3A do cimento, responsável pela maior liberação de energia nas primeiras horas de hidratação, apresentou-se nas fases cúbica e ortorrômbica, em teores iguais a 0,70% e 4,40%, respectivamente. Ainda de acordo com esta análise, foi possível perceber que o cimento CP V apresentou 6,30% de calcita, devido à presença de filer calcário característico deste tipo de cimento.

Figura 55. Difratograma de raios-X obtido para do cimento Portland do tipo CP V ARI.



Fonte: O Autor.

5.3. CIMENTOS PORTLAND PRODUZIDOS COM FRG

5.3.1. Análise mineralógica dos clínqueres

Os clínqueres produzidos com FRG foram analisados qualitativamente e quantitativamente por meio da difração de raios-X. A Figura 56 apresenta os difratogramas dos clínqueres de referência e com 25%, 50%, 75% e 100% de FRG A e FRG B. Na Tabela 8 é apresentada a quantificação das fases mineralógicas dos clínqueres confeccionados sem (CL-0) e com FRG (A e B), por meio do método de Rietveld.

Ainda de acordo com a Figura 56, observa-se que para todos os clínqueres foram formadas fases tais como C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , periclásio e cal livre. Além disso, pode-se perceber que os finos não proporcionaram a formação de nenhuma fase adicional. De acordo com a Tabela 8, observam-se os teores de C_3S e C_2S em função dos teores de FRG-A e FRG-B. Para o CL-FRG-A100 e CL-FRG-B100, por exemplo, observou-se um aumento de aproximadamente 10% e 12% no teor de alita, respectivamente, quando comparado ao clínquer de referência.

O aumento do teor de alita e a consequente redução do teor de belita nos clínqueres com FRG quando comparados aos clínqueres sem adição de finos, pode ser atribuído aproximação do valor ideal do módulo de alumina. Este aumento também pode ser atribuído também, ainda, ao fato do óxido de magnésio, presente nos FRG, atuar como fundente (até 2,00%), reduzindo a viscosidade da fase líquida formada durante processo de clinquerização, facilitando a difusão de íons cálcio em direção ao C_2S , acelerando a formação de alita no clínquer. Para Schoon *et al.* (2013), esta redução altera a relação Ca/Si , favorecendo a fusão da belita e facilitando a difusão de íons cálcio. Desta forma, observa-se que a quantidade de MgO presente nos resíduos é superior à quantidade considerada adequada para incorporação na farinha (2,00%), uma vez que o teor máximo de FRG A e FRG B incorporado foi de até 4,83% e 6,67%, respectivamente.

Estudo realizado por Schoon *et al.* (2013) identificou que um acréscimo de 2,00 a 2,50%, em massa, de MgO reduz a viscosidade da fase líquida e proporciona o aumento do teor de alita. Li *et al.* (2014) em um estudo com adição teórica de 1,38% e 1,78% de MgO nas farinhas dos clínqueres Portland, observaram um aumento de 10% do teor de alita. Stephan *et al.* (2020) relataram mudanças estruturais significativas na rede C_3S contendo 0,33% – 2,00% de MgO . Zhang *et al.* (2021) investigaram a influência de 14 tipos de matéria-prima silicosa de seis províncias chinesas na composição mineral e microestrutura dos clínqueres Portland. Os resultados mostram que o MgO associado na forma de silicato de magnésio pode promover melhor a formação de alita.

Tabela 8. Composições mineralógicas (%) dos clínqueres de referência (CL-0) e contendo diversos teores de FRG (A e B), obtidas por meio do método Rietveld.

Misturas	Teor de fases mineralógicas (%)										Indicadores	
	C ₃ S M ₁	C ₃ S M ₃	C ₃ S _{Total}	βC ₂ S	C ₃ A _{Cúb.}	C ₃ A _{Ort.}	C ₃ A _{Total}	C ₄ AF	f-MgO	f-CaO	GOF*	R _{wp} **
CL-0	32,20±2,0	26,60±0,80	58,20±1,10	24,50±0,90	13,20±0,700	>1,0	13,20±0,90	1,5 ±0,20	1,7±0,20	>0,50	1,20±0,60	13,00±0,90
CL-FRG-A25	34,80±0,9	29,60±0,8	64,50±1,40	21,60±2,10	6,60±0,70	3,50±0,100	10,10±1,30	1,50±0,20	2,10±0,30	>0,50	1,80±0,2	14,90±0,40
CL-FRG-A50	34,90±3,2	32,10±0,6	67,0±2,10	16,70±2,10	7,10±0,60	3,80±0,40	10,90±1,90	2,10±0,60	3,00±0,30	>0,50	1,50±0,80	13,00±0,70
CL-FRG-A75	33,00±2,0	35,00±2,4	68,10±2,10	15,60±3,00	6,40±1,80	4,00±10,50	10,40±1,80	2,60±0,40	3,20±0,90	>0,50	1,90±1,90	14,70±3,50
CL-FRG-A100	31,20±2,8	37,06±1,8	68,80±1,40	15,80±1,50	4,60±0,40	4,80±0,30	9,40±1,80	2,90±0,9	3,10±0,20	>0,50	1,20±1,00	12,10±2,00
CL-FRG-B25	35,10±2,6	29,09±1,9	65,00±2,40	19,70±1,90	8,10±0,50	4,50±0,50	12,50±1,20	2,10 ±0,3	1,50±0,30	>0,50	1,70±0,70	13,10±1,60
CL-FRG- B50	34,70±2,3	33,50±1,9	68,60±0,50	19,50±1,30	5,30±0,60	4,90±0,50	10,20±0,80	1,10±0,30	1,20±0,20	>0,50	2,30±1,20	16,60±1,00
CL-FRG- B75	34,10±1,1	35,90±0,6	70,00±2,10	17,90±1,50	4,90±0,20	5,30±0,30	10,20±1,8	1,20±0,30	1,50±0,20	>0,50	1,80±1,20	12,80±1,00
CL-FRG- B100	33,70±2,3	36,90±1,8	70,60±3,10	14,01±1,80	4,10±0,30	5,50±0,40	9,60±2,3	2,5 ±0,30	3,10±0,30	>0,500	1,70±0,60	12,2±1,10

* qualidade de ajuste da análise de Rietelvd, devendo ser inferior a 5.

** fator de perfil ponderado que indica de qualidade da análise quantitativa, devendo ser inferior a 15.

Fonte: O Autor.

Para investigar mais detalhadamente o efeito da introdução do FRG nas reações de clinquerização, decidiu-se identificar não apenas quais das setes fases estavam presentes, como também os polimorfos do C_3S como M_1 e M_3 , conforme observado em destaque na Figura 56 (B) entre os ângulos (2θ) $51,50^\circ$ a $52,00^\circ$ (REN *et al.*, 2017). De acordo com as análises de Rietveld (Tabela 9), observou-se o aumento do teor de M_3 com redução da relação SO_3 / MgO . Este resultado está em consonância com o estudo de Maki e Goto (1982).

Durante o processo de clinquerização, os íons Mg^{2+} são incorporados aos cristais de C_3S , em substituição aos íons Ca^{2+} , o que resulta na estabilização do polimorfo M_3 após o resfriamento (TAYLOR, 1997). Em contrapartida, o SO_3 tende a estabilizar o polimorfo M_1 (SEGATA *et al.*, 2019).

Tabela 9. Teores dos óxidos MgO , SO_3 e SO_3 / MgO nas farinhas dosadas com base nos módulos químicos (com FSC 98%) e relação M_1 / M_3 .

Misturas	Óxidos			M_1 / M_3
	MgO	SO_3	SO_3 / MgO	
CL-0	2,02	0,47	0,23	1,21
CL-FRG-A25	3,21	0,55	0,17	1,17
CL-FRG-A50	4,40	0,63	0,14	1,08
CL-FRG-A75	5,59	0,71	0,13	0,94
CL-FRG-A100	6,78	0,78	0,12	0,84
CL-FRG-B25	3,68	0,55	0,15	1,20
CL-FRG- B50	5,34	0,62	0,12	1,03
CL-FRG- B75	6,99	0,69	0,10	0,94
CL-FRG- B100	8,65	0,76	0,09	0,91

Fonte: O Autor.

Ademais, observou-se uma redução do teor de C_3A total nos clínqueres contendo finos, o que provavelmente está associado à sua composição química, que apresentam um menor teor de alumínio e um maior teor de ferro em relação à argila, substituída na mistura. Essa substituição resulta em um aumento no módulo de sílica, levando à formação de maiores teores de silicato em detrimento ao de aluminatos (WINTER, 2012). Além disso, o maior teor de ferro nos finos resulta na redução do módulo de alumina, que afeta diretamente com a relação C_4AF/C_3A (WINTER, 2012).

O teor de C₃A total formado é reduzido com o aumento da razão Eq / SO₃ da farinha, conforme observado na Tabela 10. Segundo Segata *et al.* (2019), este fenômeno está relacionado ao fato de a razão Álcalis/SO₃ favorecer a absorção de Al₂O₃ pelos silicatos (C₃S e C₂S), resultando em uma redução geral na fase líquida e consequente redução do teor de C₃A total no clínquer.

Tabela 10. Teores dos óxidos SO₃, Eq, Eq / SO₃ nas farinhas dosadas com base nos módulos químicos (com FSC 98%) e teor de C₃A Total e relação C₃A_{Ort} / C₃A_{Cub}.

Misturas	Óxidos			C ₃ A Total	C ₃ A _{Ort} / C ₃ A _{Cub}
	SO ₃	Eq*	Eq*/SO ₃		
CL-0	0,47	0,46	0,97	13,20	0,10
CL-FRG-A25	0,55	1,48	2,69	10,10	0,50
CL-FRG-A50	0,63	2,99	4,75	10,90	0,50
CL-FRG-A75	0,71	3,72	5,26	10,40	0,70
CL-FRG-A100	0,78	5,51	7,04	9,40	1,00
CL-FRG-B25	0,55	1,70	3,12	12,50	0,60
CL-FRG- B50	0,62	2,95	4,77	10,20	0,90
CL-FRG- B75	0,69	4,20	6,07	10,20	1,10
CL-FRG-B100	0,76	5,44	7,13	9,60	1,30

* teor de álcalis equivalentes.

Fonte: O Autor.

Em relação aos teores de C₃A cúbico e ortorrômbico, conforme pode ser observado na Tabela 10, observa-se que a adição de FRG na farinha do clínquer proporcionou a estabilização do C₃A ortorrômbico. Isso provavelmente está relacionado ao elevado teor de álcalis nos finos, pois, de acordo com Segata *et al.*, (2019), a relação C₃A ortorrômbico/C₃A cúbico apresenta uma forte correlação linear com o teor de álcalis equivalente presente na farinha, o que está de acordo com os estudos realizados por Gobbo, Sant'Agostino e Garcez, (2004), Lee, Banda e Glasser (1982) e Dubina, Plank e Black (2013).

De acordo com Segata *et al.* (2019), os íons Na⁺² são preferencialmente incorporados aos aluminatos, causando uma estabilização do polimorfo ortorrômbico. Quando os íons Na⁺ são incorporados à estrutura cristalina do C₃A substituindo assim os íons Ca²⁺ ocorre a formação de uma solução sólida com uma fórmula geral de Na_{2x}Ca_{3x}Al₂O₃, em que x é a quantidade de

Ca^{2+} que foi substituída por Na^+ . Valores de x de até 0,10 (2,40% em peso de Na_2O) resultam apenas em C_3A cúbico, enquanto os valores de x entre 0,10 e 0,16 (2,40 – 3,70% em peso de Na_2O) resultam na coexistência do polimorfo cúbico e ortorrômbico. À medida que o valor de x aumenta para a faixa entre 0,16–0,20 (3,70–4,60%, em peso, de Na_2O), apenas o C_3A ortorrômbico é apresentado. Valores de x superiores a 0,20 (4,60% em peso de Na_2O) resultam em um polimorfo monoclinico (MONDAL e JEFFERY, 1975; TAKÉUCHI e NISHI, 1980; GOBBO, SANT'AGOSTINO e GARCEZ, 2004). Além disso, vale ressaltar que os íons K^+ também tendem a se incorporar na estrutura cristalina do C_3A estabilizando o polimorfo ortorrômbico. Desta forma, observa-se que a estrutura cristalina do C_3A depende dos teores de álcalis (Na^{2+} e K^+) presentes durante o processo de clinquerização.

Observou-se um aumento no teor C_4AF com a incorporação do FRG, já que, conforme apresentado na Tabela 3, a incorporação do resíduo reduz o módulo de alumina (MA). De acordo com Winter (2012), quanto menor o MA, maior o teor de C_4AF formado em relação ao teor de C_3A . Além disso, este fenômeno também está relacionado ao fato da ação combinada do SO_3 e MgO , presentes no FRG, favorecerem a cristalização do C_4AF em vez do C_3A , conforme relato por Segata *et al.* (2019).

Li *et al.* (2014), ao avaliarem a influência de MgO na formação de fases no clínquer Portland, observaram a redução do teor de C_3A e o aumento do teor de C_4AF . Ainda de acordo com Li *et al.* (2014), quando MgO foi adicionado à farinha do clínquer houve um aumento de cerca de 10% na quantidade de C_4AF formada.

Houve um aumento do teor de periclásio para os clínqueres com FRG. Contudo, os teores encontrados (entre 1,20% e 3,20%) são muito inferiores ao valor normativo admissível (6,50%), indicando que os clínqueres não devem apresentar problemas de expansibilidade devido à presença do periclásio. Quando o clínquer é calcinado, o teor de MgO na fase líquida pode atingir aproximadamente 5%, o que equivale a 1% –2% da composição do clínquer. No entanto, quando o teor de MgO na fase líquida ultrapassa 5%, o excesso se cristaliza na fase líquida na forma de periclásio. Apenas aproximadamente 2,00% do MgO no clínquer pode se dissolver em alita, belita, fase intersticial e fase vítrea, e o MgO em excesso é cristalizado como periclásio. O MgO aumenta o volume sólido que pode chegar a 118% quando os cristais de periclásio se hidratam para gerar o hidróxido de magnésio $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Quando a tensão gerada pela expansão excede a resistência à tração do concreto, o concreto será danificado.

Foram identificados baixos teores de cal livre (inferior a 0,50%) nos clínqueres produzidos, indicando que o processo de clinquerização foi efetivo. Os teores encontrados estão abaixo do valor normativo tolerado (2,00%), o que indica que os clínqueres também não devem

apresentar problemas de expansibilidade devido à presença cal livre. Segundo Winter (2012), durante a calcinação das matérias-primas, acima de 1450 °C, ocorre a formação de C₃S a partir do C₂S, resultando praticamente na extinção da cal livre. Além de reduzir os teores das fases principais, principalmente C₂S e C₃S, teores significativos de cal livre não são desejáveis, pois, quando o cimento for hidratado, o CaO que não foi combinado será transformado em Ca(OH)₂, que possui caráter expansivo e resulta na deterioração progressiva dos concretos feitos com esse tipo de cimento, podendo gerar problemas relacionados à resistência mecânica e à durabilidade da matriz cimentícia (MTARFI *et al.*, 2017).

Os resultados deste estudo indicam que o uso de FRG não influenciou negativamente a formação de fases nos clínqueres quando comparados ao clínquer de referência, confirmando que sua reutilização na produção de clínquer Portland é uma alternativa tecnicamente viável, com redução do uso de recursos naturais. Um estudo também realizado por Abdel-Latief *et al.* (2021) que utilizou resíduo proveniente de rocha basáltica para substituir a argila nos teores de 25, 50, 75 e 100%, também observou que não afetou significativamente a formação dos principais compostos mineralógicos do clínquer Portland.

Por fim, como o teor de alita para os clínqueres contendo 25%, 50%, 75% e 100% de FRG foram similares, optou-se por utilizar valores intermediário (50%) e máximo (100%). Infelizmente não foi possível realizar os ensaios de compressão axial em todos os cimentos com FRG devido a limitação de material disponível.

5.3.2. Produção de cimentos Portland com Fino de Rocha Granítica (FRG)

A partir da avaliação mineralógica dos clínqueres dosados com diversos teores de FRG, foram selecionados os clínqueres dosados com 50% e 100% de FRG (A e B) obtidos à 1450 °C, além da referência (sem adição de FRG). Esses clínqueres foram selecionados a fim de compará-los ao cimento comercial, que adotam aproximadamente essa temperatura de queima.

Inicialmente foi realizado um estudo prévio de moagem dos clínqueres confeccionados com adição de 50% e 100% de FRG (A e B). De acordo com Bhatta, Miller e Kostmatka (2004), a energia elétrica consumida durante o processo de produção do cimento é da ordem de 110 kW.h/tonelada, sendo cerca de 30% dessa energia utilizada para a preparação de matérias-primas e 40% para a moagem de clínquer.

Para isto, os clínqueres foram submetidos ao processo de moagem em um moinho rotativo, conforme já descrito na metodologia no subitem 4.2.5. Para operacionalizar a moagem, devido à capacidade do moinho, utilizaram-se apenas 400 gramas do material.

A área superficial dos clínqueres afeta a reatividade do cimento, durante o processo de hidratação, sendo as características físicas obtidas pelo processo de moagem e pela taxa de resfriamento do clínquer. A partir dos resultados obtidos na Tabela 11, nota-se que o clínquer de referência, após a moagem durante duas horas, apresenta uma área superficial específica Blaine igual a 4.873 (cm²/g), valor acima do ideal (4.450 cm²/g).

No entanto, os clínqueres com adição de FRG (A e B), apresentaram área superficial específica Blaine inferior à dos clínqueres de referência, indicando, assim, uma determinada dificuldade em cominuir as partículas. Este fenômeno pode estar associado ao fato destes clínqueres apresentarem o valor de MA menor quando comparado ao clínquer referência, devido a incorporação de FRG na farinha, o que proporcionou o aumento da quantidade da fase líquida formada, tornando, assim, a microestrutura mais densa e reduzindo a formação de poros (WINTER, 2012).

As características físicas dos clínqueres contendo FRG produzidos na presente pesquisa foram semelhantes às encontradas na pesquisa realizada por Costa e Ribeiro (2020) com adição de RCC na produção de clínquer Portland.

Tabela 11. Área superficial Blaine do clínquer de referência (CIM-0) e com adição de 50% e 100% de FRG (A e B), com diferentes tempos de moagem.

Cimentos	Tempo de Moagem	
	1 horas (cm ² /g)	2 horas (cm ² /g)
CIM-0	3.900 ± 40,00	4.873 ± 25,00
CIM-FRG-A50	3.565 ± 19,00	3.789 ± 11,00
CIM-FRG-A100	3.456 ± 13,00	3.699 ± 24,07
CIM-FRG-B50	3.569 ± 40,00	3.746 ± 10,00
CIM-FRG-B100	3.550 ± 14,00	4.200 ± 20,00

Fonte: O Autor

Em seguida estes cimentos foram comparados aos cimentos industrializados, que adotam aproximadamente essa temperatura de queima. Estes cimentos foram caracterizados quanto à massa específica e área superficial Blaine e B.E.T. Por fim, foi realizada análise da hidratação, por meio da análise de calorimetria isotérmica, DRX e TG/DTG, além da resistência mecânica e expansibilidade.

5.3.3. Caracterização de cimentos Portland produzidos com FRG

5.3.3.1. Análise da massa específica e área superficial (Blaine e B.E.T)

Na Figura 57 é apresentada a distribuição granulométrica do cimento comercial Tabela 12, é apresentada a massa específica e área superficial específica B.E.T. e Blaine. O cimento comercial CP V ARI apresentou grãos com D_{50} inferior ao dos cimentos experimentais, como esperado, evidenciando a maior eficiência da moagem industrial. Tal fenômeno pode está associado também ao fato deste cimento apresentar 15 a 20% de fíler calcário. Ademais, é possível observar que distribuição granulométrica dos cimentos experimentais mostra que há uma grande uniformidade entre os grãos desses cimentos após tratamento mecânico, com valores muito próximos de D_{50} .

Figura 57. Distribuições do tamanho de partículas dos cimentos dos cimentos de referência (CIM-0 e CP V ARI) e com adição de 50% e 100% de FRG (A e B)

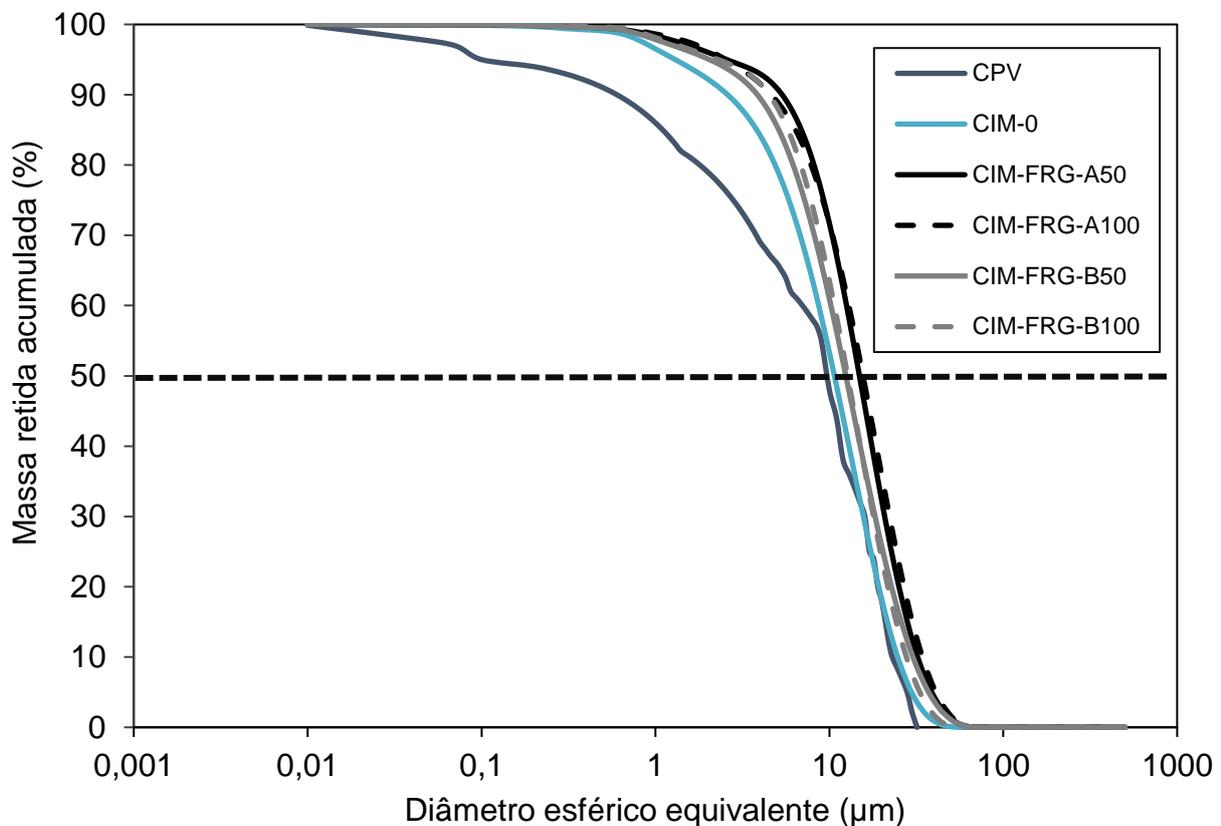


Tabela 12. Massa específica, área superficial (Blaine e B.E.T) e perda ao fogo dos cimentos de referência (CIM-0 e CP V ARI) e com adição de 50% e 100% de FRG (A e B)

Cimentos	Propriedade				
	Massa específica (cm ³ /g)	Área superficial Blaine (cm ³ /g)	Área superficial B.E.T (m ² /g)	D ₅₀ (µm)	Perda ao fogo
CP V ARI	3,0874±0,0013	4.123 ± 69,00	5,10 ± 0,81	9,53±0,53	4,80 ± 0,01
CIM-0	3,1822±0,0013	3.345±70,00	4,60±0,19	12,15±0,34	3,60±0,05
CIM-FRG-A50	2,5747±0,0018	3.200±30,00	4,12±0,13	14,55±0,72	2,12±0,15
CIM-FRG-A100	3,0792±0,00237	3.155±11,00	4,12±0,13	13,45±0,45	3,14±0,31
CIM-FRG-B50	2,7511±0,0018	3.235±90,00	3,59±0,34	11,47±0,60	2,59±0,55
CIM-FRG-B100	2,7692±0,0017	3.005±10,00	3,30±0,46	11,92±0,55	1,30±0,67

Fonte: O Autor.

Observa-se a redução da massa específica dos cimentos com a incorporação dos FRG, o que já era esperado, visto que estes resíduos apresentam massa específica inferior à das matérias primas (calcário e argila) utilizadas para produção de clínqueres. Houve um decréscimo nos valores de área superficial específica (Blaine e B.E.T) quando adicionado 50% e 100% de FRG na farinha do clínquer, pois, conforme discutido anteriormente, a incorporação de FRG na farinha, o que proporcionou o aumento da quantidade da fase líquida formada, tornando, assim, a microestrutura mais densa e reduzindo a formação de poros. Tais resultados corroboram com os resultados de distribuição granulométrica.

Desta forma, pode-se concluir que o cimento sem FRG (CIM-0), apresenta menor diâmetro dos grãos, indicando que o processo de moagem foi menos efetivo nos clínqueres que apresentam adição de FRG. As características físicas dos clínqueres contendo FRG foram semelhantes às encontradas na pesquisa de Puertas *et al.*, (2010), que produziram cimento com incorporação de 13,40% de resíduo cerâmico, com densidade e área superficial específica Blaine iguais a 3.186 kg/m³ e 6.943 cm²/g, respectivamente. Além disso, nota-se que não há diferença significativa entre os valores de área superficial específica B.E.T dos clínqueres com FRG.

Quanto à perda ao fogo, todos os cimentos apresentaram resultados adequados de acordo com a NBR NM 16697:2018 (“Cimento Portland – Requisitos”), que limita a perda ao fogo em 12,50%.

5.3.3.2. Calorimetria isotérmica das pastas de cimento

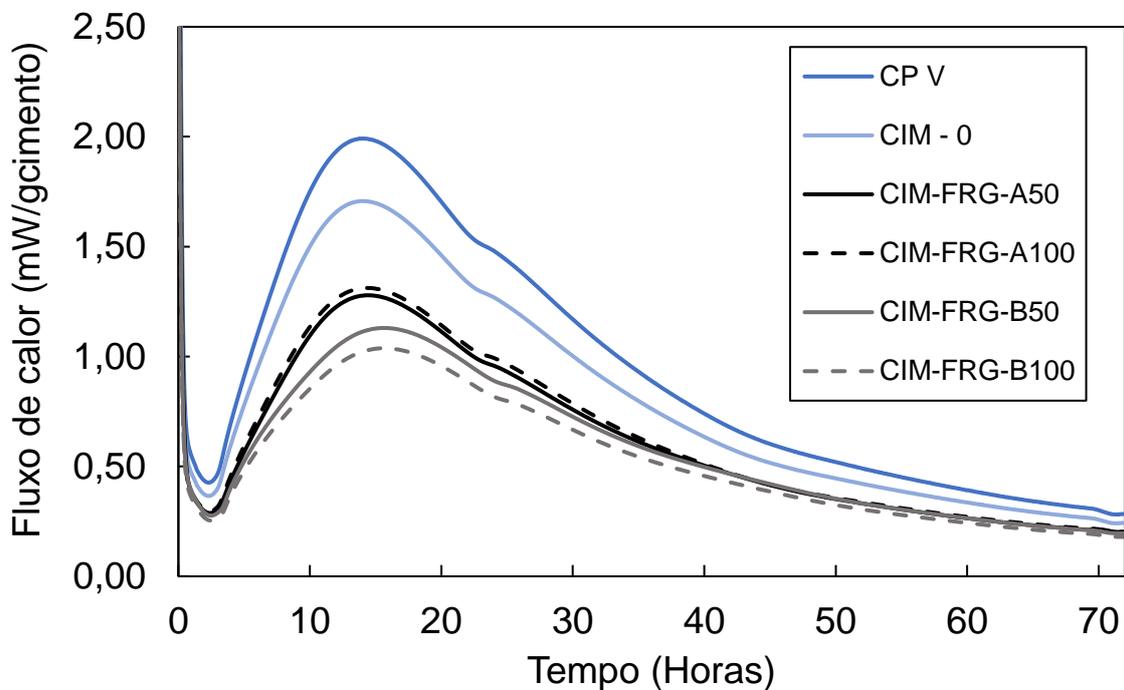
Com o intuito de estudar o fluxo de calor dos cimentos experimentais durante a hidratação, foram analisadas pastas produzidas com os diferentes cimentos produzidos (sem e com FRG) com relação água/cimento de 0,40. A Figura 58A apresenta a curvas do fluxo de liberação de calor durante 72 primeiras horas de hidratação das pastas de cimento. Para facilitar esta análise, na Figura 59B, é apresentado um recorte (1 hora a 8 horas) do fluxo de calor, com o intuito de visualizar melhor o início das reações. Na Tabela 13 é apresentado um resumo das principais fases mineralógicas do clínquer, área superficial específica e eventos ocorridos nas curvas de fluxo de liberação de calor.

Na curva de taxa de liberação de calor (Figura 59A) são observados os cinco estágios da hidratação (I - pré-indução, II - indução, III - aceleração, IV - desaceleração e V - reações finais). No período de desaceleração é observado um pico de liberação de calor, referente à depleção de sulfatos (DS), momento em que ocorre a exaustão de sulfatos na solução e é retomada a reação dos aluminatos (BULLARD *et al.*, 2011).

O estágio II dá início ao período de indução, que ocorre quando a taxa da reação atinge um mínimo em relação à diminuição na taxa de dissolução do C_3S (JUILLAND *et al.*, 2010). A partir da Figura 58B, observa-se que este estágio acontece entre 0,50 horas e 4,12 horas para todos os cimentos produzidos com FRG e de referência. Ademais, observou-se que houve um pequeno retardo do período de indução para os cimentos produzidos com FRG. Tal fenômeno pode está relacionado ao fato destes cimentos apresentarem menores teores de C_3A quando comparado ao cimento referência (sem adição de FRG).

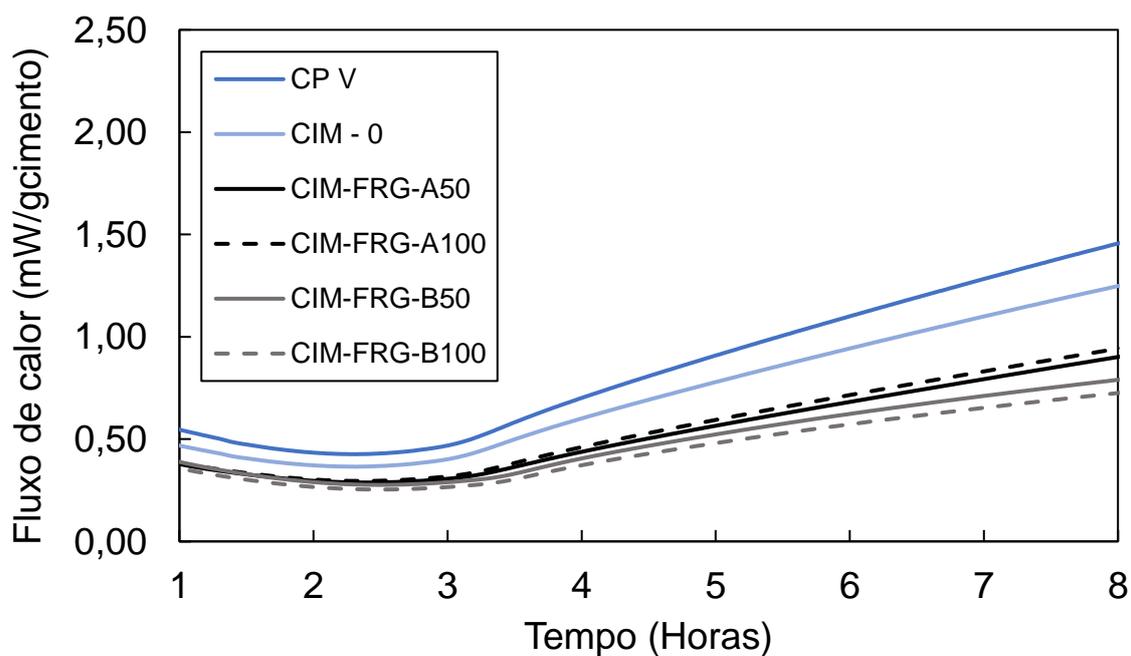
Conforme observado na Tabela 13, em torno 4,20 horas é possível observar que se inicia o período de aceleração, considerado o principal pico de evolução de calor e denominado de "pico de reação de silicato" que é atribuído principalmente ao calor liberado pela reação de silicato, que envolve a dissolução da fase alita e a precipitação de fases como a portlandita e o C-S-H. Assim, de acordo com este resultado, é possível observar uma redução da taxa de calor dos cimentos contendo FRG neste período, apesar destes apresentarem maiores teores de C_3S_{total} quando comparados aos cimentos de referência.

Figura 58. (A) Curva da taxa de liberação de calor das pastas de cimento referência e com adição de FRG A e B nas farinhas de clínquer Portland durante as primeiras 72h de hidratação, com destaque (B) para as primeiras 8 horas.



(A)

Fonte: O Autor.



(B)

Fonte: O Autor.

Tabela 13. Resumo das principais fases mineralógicas do clínquer, área superficial específica B.E.T dos cimentos e principais eventos ocorridos nas curvas do fluxo de liberação de calor.

Características do Cimento	CP V	CIM-0	CIM FRG-A50	CIM FRG-A100	CIM FRG-B50	CIM FRG-B100
Área superficial B.E.T. (m ² /g)	5,10±0,810	4,60±0,19	4,12±0,13	4,12±0,13	3,59±0,34	3,30±0,46
C ₃ S Total	62,15±1,90	58,20±1,1	67,00±2,10	68,80±1,40	68,60±0,50	70,6±3,10
C ₃ S M ₁	45,00±0,80	32,20±2,00	34,9±3,20	31,20±2,8	34,70±2,30	33,7±2,30
C ₃ S M ₃	17,10±2,10	26,60±0,80	32,1±0,60	37,60±1,80	33,50±1,90	36,90±1,80
C ₃ A Ortorrômico	4,40±1,50	> 1,00	3,8±0,40	4,80±0,30	4,90±0,50	5,50±0,40
C ₃ A Cúbico	0,70±1,80	13,2±0,7	7,10±0,60	4,60±0,40	5,30±0,60	4,1±0,30
Parâmetros Obtidos nos Ensaio Calorimétricos	CP V	CIM-0	CIM FRG-A50	CIM FRG-A100	CIM FRG-B50	CIM FRG-B100
Período de indução [h]	3,10	3,48	4,35	4,71	4,42	4,12
Tempo para início da aceleração [h]	4,20	4,28	4,35	4,69	4,35	4,08
Tempo para o pico máximo de liberação de calor [h]	14,80	14,45	15,43	15,78	15,5	15,00
Tempo no qual ocorre a depleção de sulfatos [h]	22,90	21,67	21,79	23,58	26,10	26,10
Taxa de liberação de calor máxima após 72 horas [mW/g de cimento]	2,10	1,73	1,33	1,44	0,97	1,01
Calor total liberado após 72 horas [J/g de cimento]	230,00	208,90	163,08	162,01	147,32	142,56

Fonte: O Autor.

Nos cimentos CIM-FRG-A50, CIM-FRG-A100, CIM-FRG-B50 e CIM-FRG-B100 os fluxos de calor foram iguais a 1,33; 1,44; 0,97 e 1,01 mW/grama de cimento, respectivamente. Enquanto isso, os cimentos de referência (CIM-0 e CP V ARI) apresentaram fluxo de calor iguais a 2,10 e 1,73 mW/grama de cimento, respectivamente (Figura 58).

Esse comportamento pode ser explicado pelo fato da adição de FRG à farinha dos clínqueres proporcionar o aumento do teor de M_3 quando comparados ao cimento referência. O polimorfo M_3 é menos reativo (menor hidraulicidade) quando comparado ao M_1 (STANEK e SULOVSKEY, 2002). De acordo com Claveriea *et al.* (2020), esta reatividade pode estar relacionada a quantidade de elétrons não ligados ao oxigênio do polimorfo M_3 , que por consequência, proporciona maior reatividade ao polimorfo M_1 . Resultado similar também foi observado por Barbosa e Portella (2018) que avaliaram a influência dos polimorfos dos silicatos na hidratação das matrizes cimentícias. De acordo com estes autores, quanto maior a presença de silicatos e C_3S M_1 , maior foi o acréscimo no fluxo de calor na etapa de aceleração.

Uma outra hipótese que pode justificar tal redução da taxa de calor no período de indução para os cimentos produzidos com FRG, é o fato destes clínqueres apresentarem maiores teores de MgO quando comparados aos cimentos de referência (clínquer sem adição de FRG e cimento CP V). De acordo com Rahhal e Talero (2005), a redução do fluxo e da taxa de calor acumulado, acontece após a incorporação dos íons Mg^{2+} que afeta significativamente a química da solução dos poros durante as primeiras horas de hidratação, alterando sua cinética. Ainda de acordo com estes autores, a principal causa deste retardo é a redução da dissolução das principais fases anidras (C_3S e C_3A).

Este fenômeno pode estar relacionado também ao fato dos cimentos de referência apresentarem maior área superficial específica (B.E.T.) e serem mais finos que os cimentos com FRG. A granulometria do cimento pode influenciar diretamente a cinética do processo de hidratação. O diâmetro de partículas do cimento está diretamente associado à sua reatividade, assim, partículas com tamanhos menores hidratam-se de forma mais rápida que partículas tipicamente presentes em cimentos com partículas de diâmetros maiores (BULLARD *et al.*, 2011).

Além disso, percebeu-se que os cimentos produzidos com FRG-A apresentaram uma taxa de calor semelhante à dos cimentos confeccionados com FRG-B. Este fenômeno pode estar relacionado ao fato de os cimentos apresentarem teores similares do polimorfo M_1 .

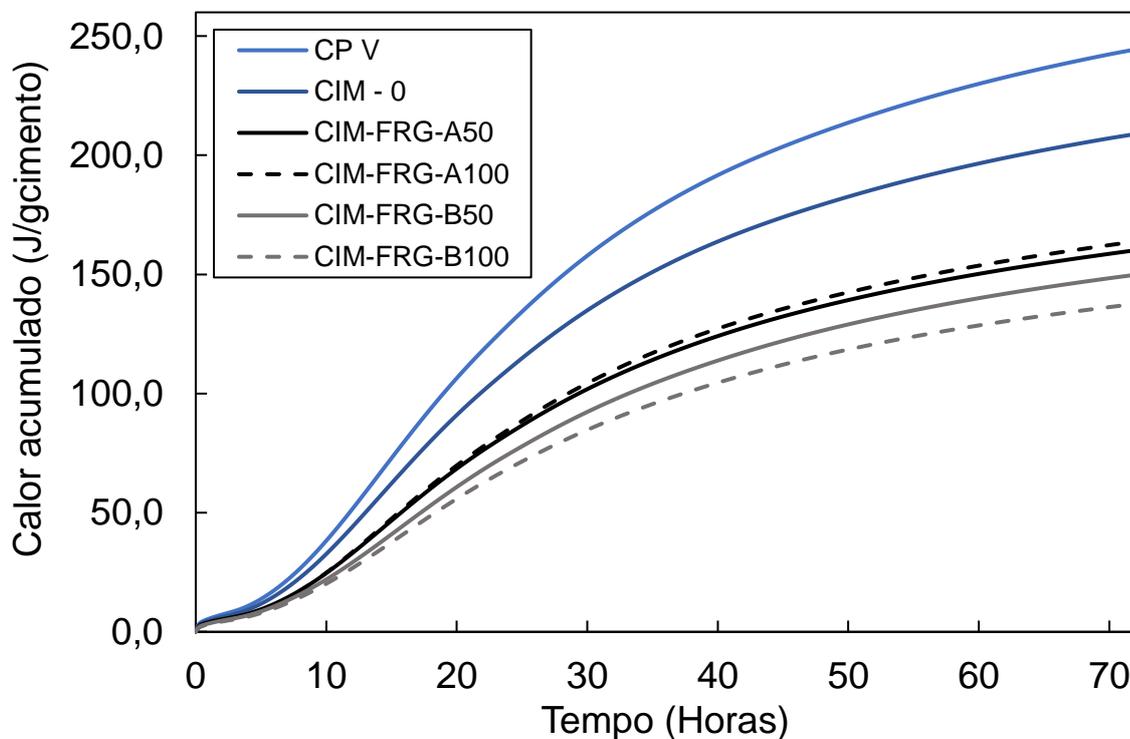
Observou-se, também, que todos os cimentos apresentaram o início do período de aceleração com tempos muito similares (4,12 horas a 16,50 horas). Nos cimentos CIM-FRG-A50, CIM-FRG-A100, CIM-FRG-B50 e CIM-FRG-B100, os tempos de início do período de

aceleração foram iguais a 15,40 horas, 15,80 horas, 15,50 horas e 15,00 horas, respectivamente, enquanto que, para os cimentos de referência (CIM-0 e CP V ARI) foram iguais a 14,4 horas e 14,5 horas, respectivamente.

No período de desaceleração ocorre a formação de etringita secundária (BULLARD *et al.*, 2011). Como a dissolução do C_3A acontece durante todo o período de hidratação, quando os íons sulfato adsorvidos são liberados na solução, a formação de etringita ocorre continuamente (MACIEL *et al.*, 2019). Para os cimentos de referência (CP V ARI e CIM-0), o início desse período com o maior fluxo de calor ocorreu em tempos muito parecidos de hidratação quando comparados aos cimentos contendo FRG.

Fenômeno semelhante também é observado na taxa de calor acumulado, conforme observado na Figura 59, onde nota-se que, após três dias de hidratação, apenas os cimentos com FRG apresentam uma taxa de calor acumulado inferior à dos cimentos sem adição de resíduos (CIM-0 e CP V ARI).

Figura 59. Taxa de calor acumulado de calor das pastas do cimento CP V, cimento de referência (sem adição de FRG) e com adição de FRG A e B nas farinhas de clínquer Portland, durante as primeiras 72 horas de hidratação.



Fonte: O Autor.

Por fim, observou-se que, em todas as curvas de taxa de calor liberado, a curva associada à depleção de sulfatos (DS) (entre 21,67 e 26,10 horas) e à consequente retomada das reações dos aluminatos se encontra após o pico principal de hidratação da alita, indicando, assim, que para os cimentos CIM-FRGA-50, CIM-FRG-A100, CIM-FRG-B50 e CIM FRG-B100 estão com teores adequados de sulfato de cálcio. Não é possível observar uma influência significativa nos tempos para depleção de sulfatos ao incorporar o FRG, apesar do teor de SO_3 estimado nas farinhas ser inferior a 1,00%.

5.3.3.3. *Análise da formação de fases em pastas de cimento hidratadas (DRX)*

Com objetivo de analisar a hidratação dos cimentos produzidos sem e com FRG, foram realizados ensaios de difratometria de raios-X (DRX) das pastas, nas idades de 1, 3, 7, 28 e 91 dias, conforme apresentado nas Figuras 60 à 64.

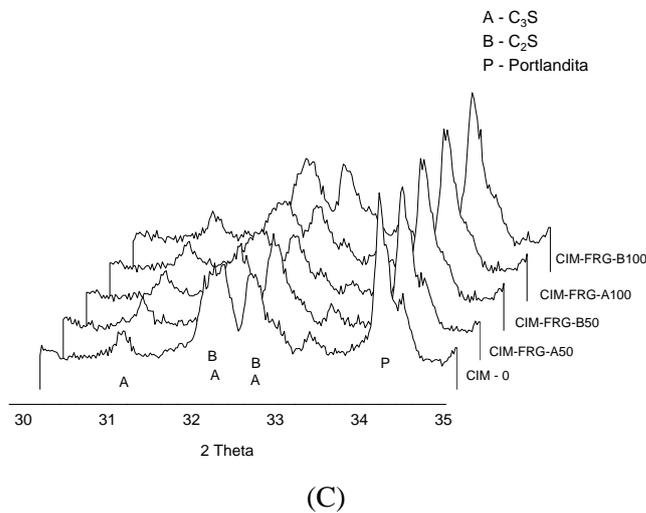
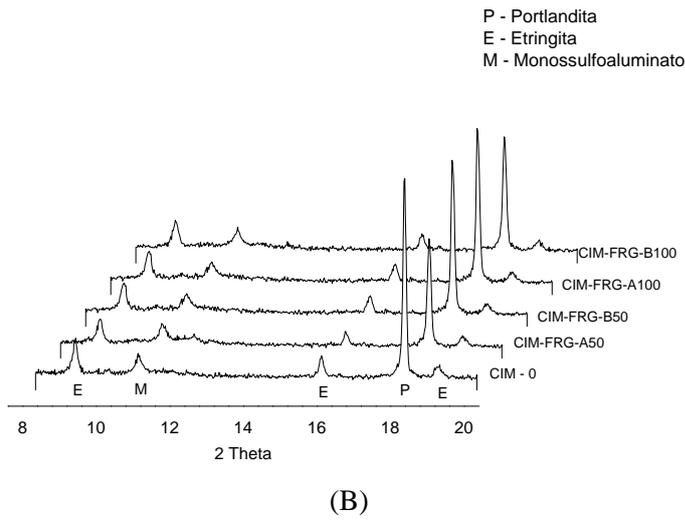
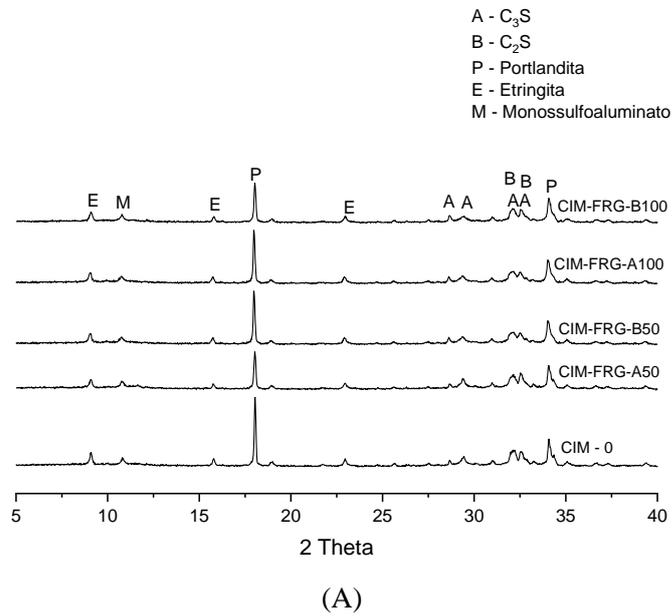
Foi possível identificar fases mineralógicas comumente encontradas em pastas de cimento hidratadas como etringita, portlandita, AFm (monocarboaluminato, hemicarboaluminato e monossulfoaluminato), além de periclásio e fases anidras (alita e belita). Além disso, pode-se perceber que os finos não proporcionaram a formação de nenhuma fase adicional durante o processo de hidratação dos cimentos produzido.

Ainda de acordo com estas análises, é possível notar que, como esperado, ocorreu uma redução na intensidade dos picos difratométricos referentes às fases anidras, nas primeiras idades, destacando-se a faixa entre $32,00^\circ$ e $33,00^\circ$ (2θ), atribuídas principalmente às fases alita e belita, respectivamente, que são decorrentes da dissolução das fases anidras e formação dos compostos hidratados, conforme observado nas Figuras 60 e 61. À medida que a hidratação ocorreu, uma grande redução na intensidade dos picos das fases alita e belita foi observada, sugerindo a formação da fase C-S-H amorfa, que não é detectada nos ensaios de DRX.

As pastas com os cimentos produzidos com FRG não apresentaram alteração significativa na formação do principal pico da etringita em $9,13^\circ$ (2θ) quando comparado ao cimento de referência (sem adição de FRG), ao longo do tempo. A formação desta fase ocorre quando o cimento, ao entrar em contato com a água, permite que alguns sulfatos alcalinos do clínquer e a gipsita entrem em solução, originando uma suspensão alcalina rica em sulfatos de cálcio.

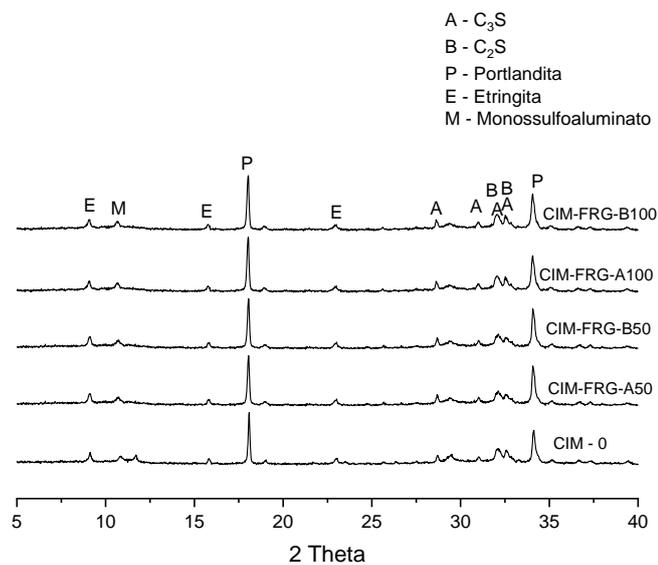
Notou-se também que a adição FRG na produção de clínquer Portland também não influenciou na formação da fase monossulfoaluminato proveniente da conversão da etringita, que ocorre devido à baixa concentração de aluminatos presentes nos cimentos por se tratar de um hidrato pouco cristalino.

Figura 60. Difratoograma de raios X das pastas de cimento, sem e com adição de FRG (A e B), após 1 dia de hidratação, com destaque para os picos na faixa 2θ entre (B) 8 a 20° e (C) 30 a 35°.

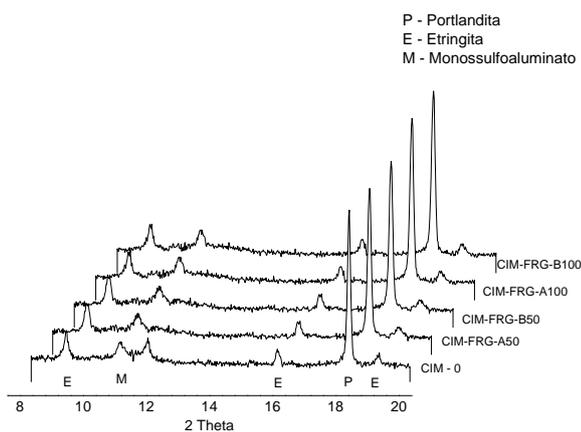


Fonte: O Autor.

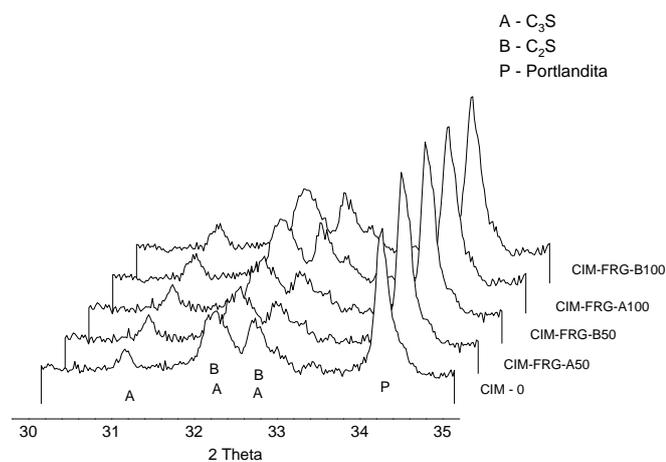
Figura 61. Difratoograma de raios X das pastas de cimento, sem e com adição de FRG (A e B), após 3 dias de hidratação, com destaque para os picos na faixa 2θ entre (B) 8 a 20° e (C) 30 a 35°.



(A)



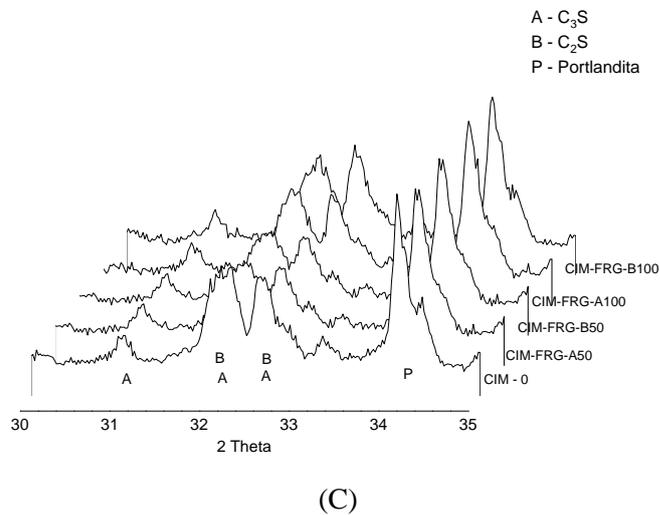
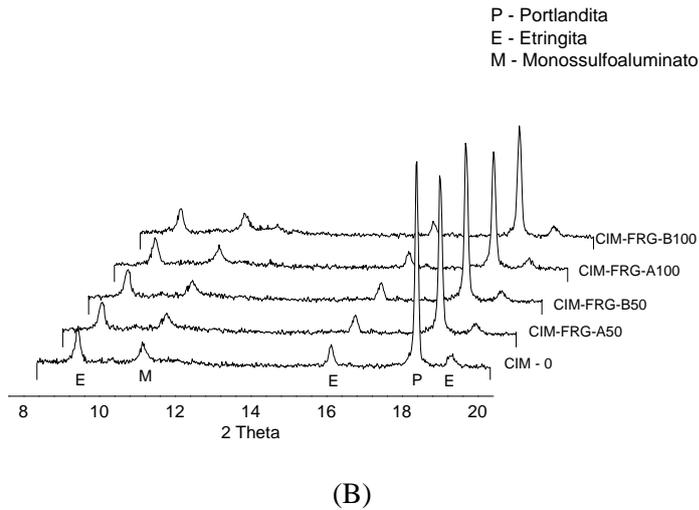
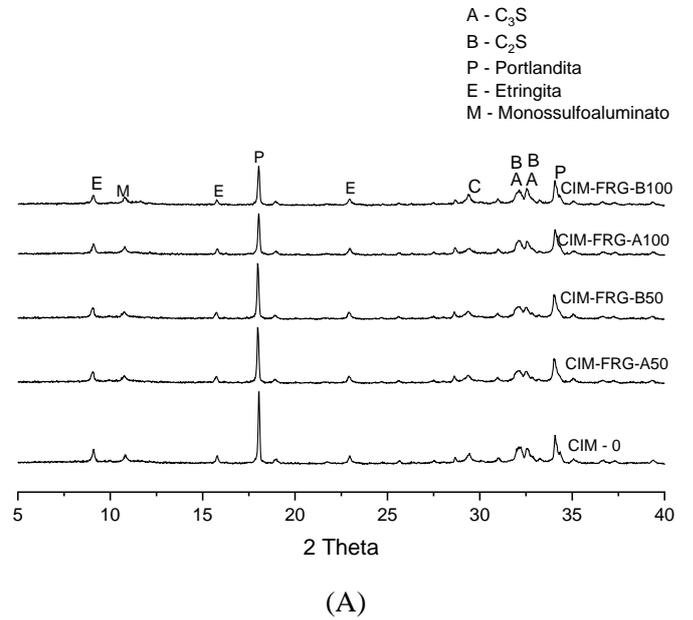
(B)



(C)

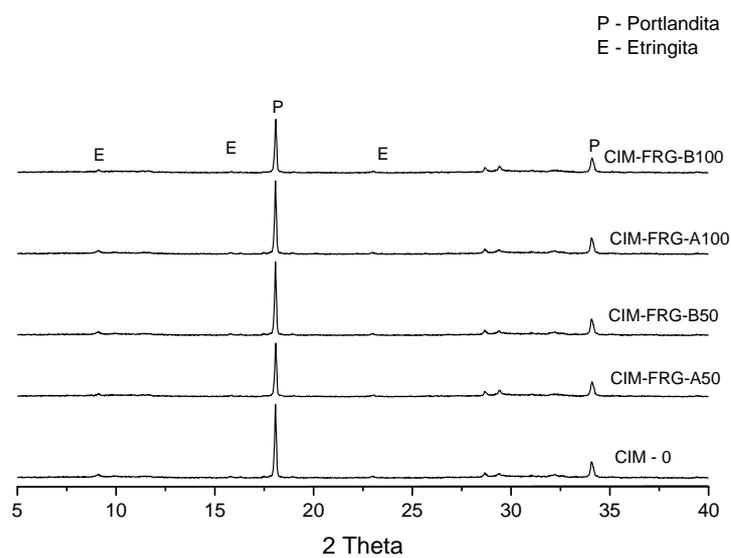
Fonte: O Autor.

Figura 62. Difratoograma de raios X das pastas de cimento, sem e com adição de FRG (A e B), após 7 dia de hidratação, com destaque para os picos na faixa 2θ entre (B) 8 a 20° e (C) 30 a 35°.

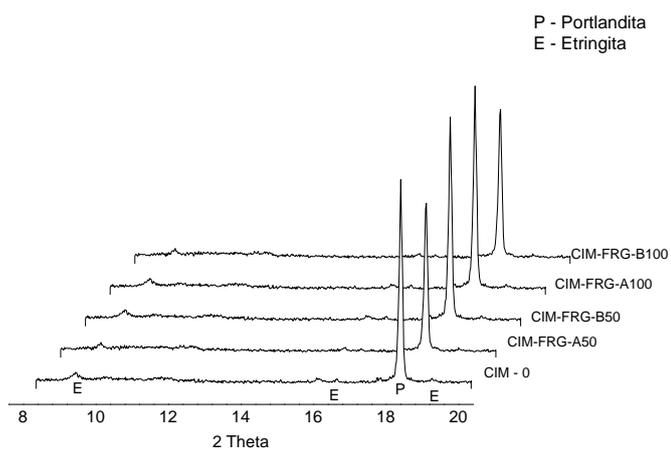


Fonte: O Autor.

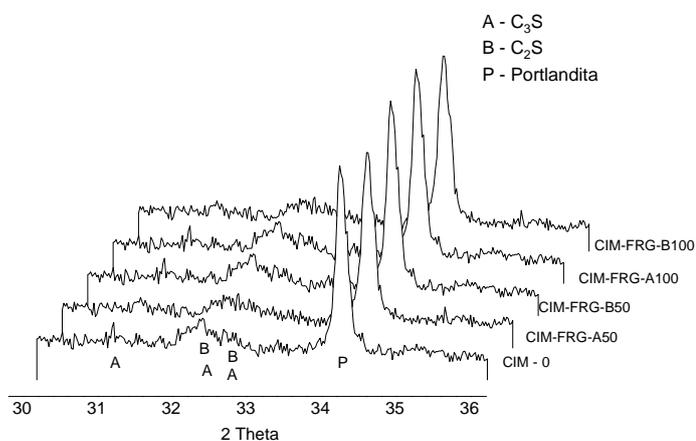
Figura 63. Difratoograma de raios X das pastas de cimento, sem e com adição de FRG (A e B), após 28 dia de hidratação, com destaque para os picos na faixa 2θ entre (B) 8 a 20 ° e (C) 30 a 35 °.



(A)



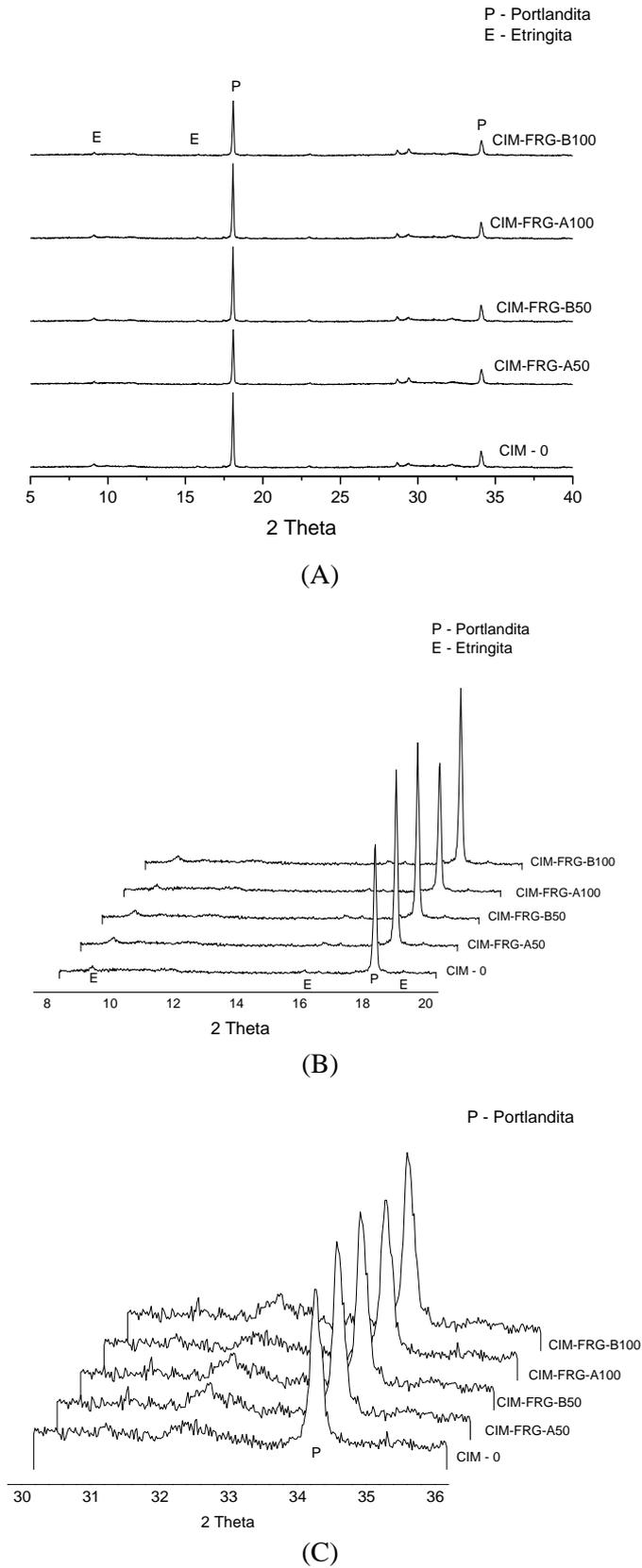
(B)



(C)

Fonte: O Autor.

Figura 64. Difratoograma de raios X das pastas de cimento, sem e com adição de FRG (A e B), após 91 dia de hidratação, com destaque para os picos na faixa 2θ entre (B) 8 a 20° e (C) 30 a 35°.



Fonte: O Autor.

Os cimentos produzidos com FRG não apresentam alteração significativa quanto à formação da portlandita (18° e $34^\circ 2\theta$) em idades mais avançadas (7, 28 e 91 dias), conforme observado nas Figuras 62, 63 e 64. Assim, vale ressaltar que a variação na intensidade do pico difratométrico da portlandita em aproximadamente 18° (2θ), observada em algumas pastas, pode ser consequência da orientação preferencial desta fase durante a preparação da amostra, que é favorecida no plano (0 0 2) devido ao formato de placas de suas partículas, conforme ressaltado por Lothenbach, Durdziński e Weerdt (2016). Como não foi possível observar variação no pico difratométrico em aproximadamente 34° (2θ), é razoável supor que esta variação se deve à orientação preferencial e não a um efeito na hidratação. Além disso, observou-se que a partir dos 28 dias houve formação da fase mineralógica calcita que deve estar associado a carbonatação.

Assim, a partir das análises de difração de raios-X de pastas de cimento produzidos com adição de FRG na farinha do clínquer Portland, não foi observada diferença significativa em relação à pasta de referência (sem adição de FRG).

5.3.3.4. *Análise termogravimétrica das pastas de cimento hidratada*

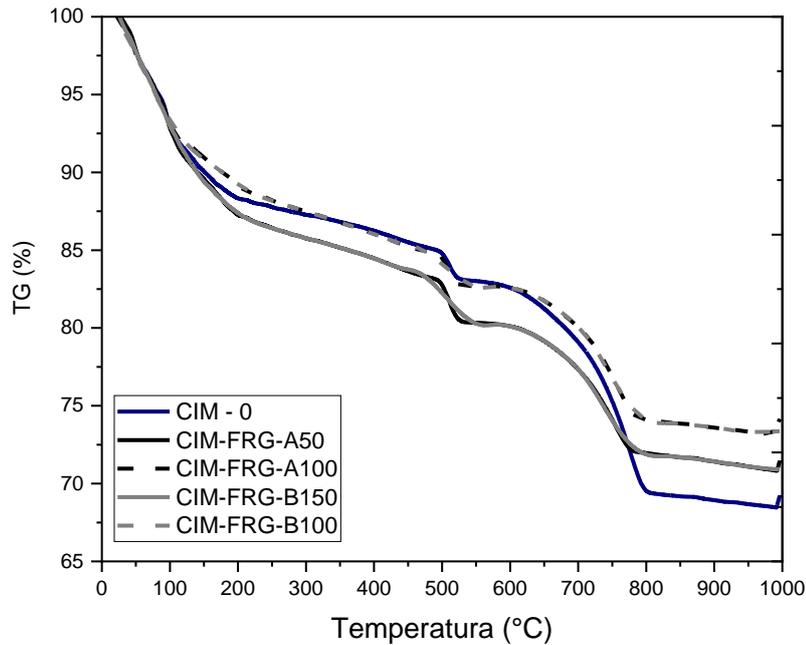
A partir das análises termogravimétricas (Figura 65) é possível complementar as informações já obtidas por meio de difratometria e calorimetria isotérmica. De acordo com a Figura 65B, é possível observar a perda de massa referente à decomposição de água livre, das fases AFt e AFm, da portlandita e do carbonato de cálcio.

A partir destes resultados, é possível observar a evolução da hidratação das matrizes cimentícias. As perdas de massa das fases de interesse ocorrem em temperaturas muito próximas e, desta forma, há uma sobreposição de eventos, com decomposição de diferentes hidratos, sendo difícil diferenciá-los e identificar exatamente o pico máximo de cada composto, a fim de quantificá-los separadamente (LOTHENBACH, DURDZIŃSKI e WEERDT, 2016).

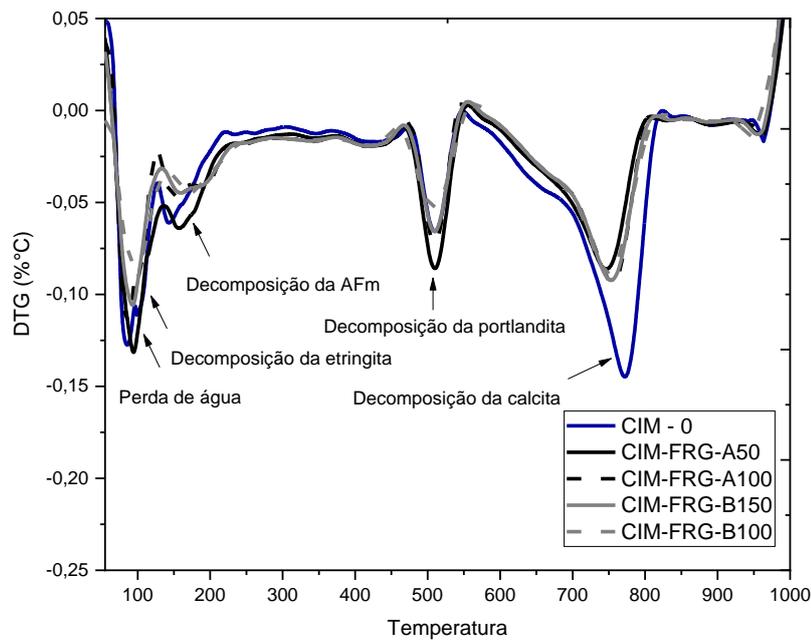
A quantificação dos compostos hidratados por meio da termogravimetria foi realizada até a temperatura de 1000°C , conforme apresentado na Tabela 14, a partir das perdas de massa da pasta de cimento (SONG *et al.*, 2018). Conforme a Tabela 14, foi possível observar que a perda de massa até 105°C refere-se à perda de água livre e das fases AFt e AFm; a perda de massa entre 105°C e 350°C refere-se à perda de compostos hidratados como C-A-H, C-S-H e C-A-S-H; a perda de massa entre 350°C e 450°C pode ser atribuída à desidratação majoritária do

C-S-H, a perda de massa entre 450 °C e 550°C refere-se à desidratação da portlandita e; a perda de massa entre 550 °C e 800 °C refere-se à descarbonatação.

Figura 65. TG e DTG das pastas produzidas com os cimentos de referência (CIM-0) e com adição de 50% e 100% de FRG, aos 91 dias de idade.



(A)



(B)

Fonte: O Autor.

A partir destes resultados, observa-se que não há diferença significativa no teor de portlandita (CH) nos cimentos com incorporação de FRG nos teores de 50% e 100%, aos 91 dias, quando comparado ao cimento sem adição de FRG. Fenômeno similar também foi observado quando avaliado o teor de água quimicamente combinada (TCH). Resultado similar foi obtido por Chen (2008), em um estudo que avaliou a influência de cinzas volantes na produção de cimento Portland. Por meio deste resultado, foi possível observar que a adição deste resíduo não afetou a formação e a quantidade de compostos hidratados.

Contudo, observou-se que o teor de carbonato de cálcio todos os cimentos produzidos em laboratório. Tal fenômeno pode estar relacionado ao fato da portlandita ter reagido com o CO₂ presente na atmosfera, durante a preparação das amostras. Este resultado corrobora com a análise de difração de raios das pastas de cimento aos 91 dias.

Tabela 14. Quantificação das perdas de massa das pastas produzidas com cimentos produzidos sem e com FRG, aos 91 dias de idade.

Cimentos	Água livre, AFt e AFm	Água quimicamente combinada (%)	Portlandita (%)	Calcita (%)	Perda de massa total (%)
	Até 105°C	105 - 550°C	450 – 550°C	550 - 800°C	25 - 1000°C
CIM-0	7,46	9,52	2,50	13,48	30,70
CIM-FRG-A50	7,67	8,50	3,31	8,60	28,50
CIM-FRG-A100	7,31	9,99	2,53	5,72	25,80
CIM-FRG-B50	7,43	12,30	3,48	6,80	29,10
CIM-FRG-B100	6,98	9,41	2,58	7,60	26,60

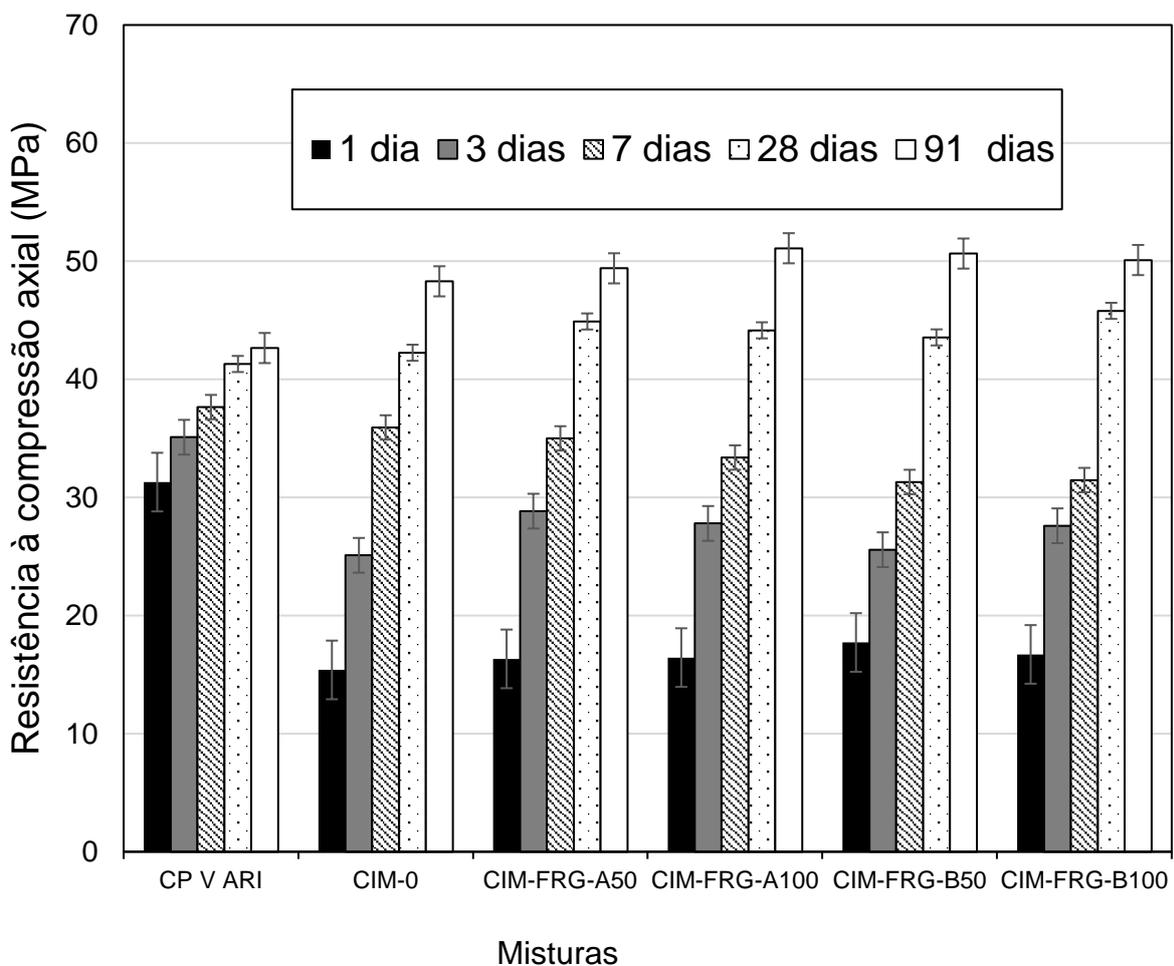
Fonte: O Autor.

Por fim, a partir das análises de hidratação realizadas por meio da difração de raios-X e termogravimetria, percebeu-se que, ao longo dos 91 dias, a incorporação de FRG na farinha do clínquer Portland não impacta na hidratação dos cimentos produzidos.

5.3.3.5. Avaliação mecânica das pastas de cimento

A resistência à compressão axial das pastas dos cimentos produzidos foi verificada nas idades de 1, 3, 7, 28 e 91 dias, utilizando quatro corpos de prova para pasta, por idade. A Figura 66 apresenta os resultados de resistência à compressão axial dos cimentos experimentais, moldados com pastas de cimentos contendo clínqueres dosados utilizando o Fator de Saturação de Cal de 98%, produzidos à temperatura de 1450 ° C, além do cimento comercial CP V ARI utilizado com o intuito de realizar uma análise comparativa. Na Tabela 15 é apresentada a avaliação estatística ANOVA quanto à resistência mecânica das pastas de cimento produzidas.

Figura 66. Resistência à compressão axial das pastas produzidas com os cimentos de referência (CIM-0), CP V ARI e com adição de 50% e 100% de FRG em substituição à argila.



Fonte: O Autor.

Tabela 15. Avaliação estatística ANOVA quanto à resistência mecânica das pastas de cimento produzidas com FRG quando comparadas às amostras de referência (sem FRG).

Misturas	SQ	GL	MQ	F	valor-P	Fc	Efeito Significativo
1 dia (FRG)	7,95	4	1,98	0,53	0,71	3,05	Não
3 dias (FRG)	27,38	4,00	6,85	0,37	0,82	3,48	Não
7 dias (FRG)	30,64	4,00	7,66	0,19	0,94	3,11	Não
28 dias (FRG)	28,67	4,00	7,17	0,66	0,63	3,18	Não
91 dias (FRG)	28,94	4,00	7,23	0,84	0,53	3,18	Não

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

Fonte: O Autor.

Após os 91 dias, todos os cimentos apresentaram resistências semelhantes. Os cimentos com menores teores de alita apresentam maiores teores de belita que, apesar de apresentar uma taxa de hidratação mais lenta, é a principal responsável pela resistência do cimento em idades mais avançadas (TAYLOR, 1997; STANEK e SULOVSKEY, 2002). Os cimentos CIM-FRG-A50, CIM-FRG-A100, CIM-FRG-B50 CIM-FRG-B100 apresentaram, respectivamente, 16,7%, 15,6%, 19,5% e 17,9% de C_2S , enquanto o cimento de referência apresentou teor igual a 24,50%

A resistência da pasta de cimento CP V ARI comercial, utilizado como referência externa, aos 7 dias (31,1 MPa) é maior em relação aos demais tipos de cimento e ocorre devido ao elevado teor de alita (Figura 66). O fíler calcário produz uma aceleração da hidratação nas primeiras idades devido ao efeito físico, de compactação e nucleação heterogênea (IRASSAR *et al.*, 2015).

Aruntas *et al.* (2010) também utilizaram resíduo de mármore e granito como adição na fabricação do clínquer de cimento Portland nos teores de 2,50%, 5,00%, 7,50% e 10,00%, com resultados de resistência à compressão favoráveis. Puertas *et al.* (2008) utilizaram resíduos de cerâmica que continham aproximadamente 62,00% de SiO_2 e 6% de CaO , substituindo parcialmente o calcário e a argila na produção do clínquer Portland. As matrizes cimentícias contendo os resíduos exibiram maior resistência mecânica quando comparados aos produzidos

com os materiais tradicionais. Em concordância, um estudo realizado por Lin *et al.* (2017) permitiu observar que a adição de lama vermelha também não afeta significativamente a formação de compostos hidratados em idades avançadas.

Foi possível observar que os cimentos produzidos com FRG, apresentam, após 91 dias, resistências mecânicas superiores às do cimento comercial de referência (CP V ARI). De acordo com estes resultados, vale ressaltar que os valores de resistência à compressão das pastas de cimento produzidas com a incorporação do FRG são comparáveis aos das pastas produzidas com cimento Portland comum (OPC).

5.3.3.6. Análise da expansibilidade das pastas de cimento

A Tabela 16, apresenta os resultados da expansibilidade dos cimentos produzidos experimentalmente com e sem FRG. Os cimentos contendo FRG apresentaram uma expansibilidade de 1,50 mm (CIM-FRG-A50), 1,30 mm (CIM-FRG-A100), 0,95 mm (CIM-FRG-B50) e 0,95 mm (CIM-FRG-B100), enquanto o CIM-0 e CP V ARI apresentaram uma expansibilidade de 0,65 mm e 0,48 mm, respectivamente. Observou-se um aumento da expansibilidade dos cimentos com adição de FRG quando comparados aos cimentos de referência.

Tabela 16. Expansibilidade à frio dos cimentos de referência (CIM-0) e com adição de 50% e 100% de FRG.

Cimentos	Expansibilidade (mm)
CP V ARI	0,48 ± 0,23
CIM-0	0,65 ± 0,15
CIM-FRG-A50	1,05 ± 0,15
CIM-FRG-A100	1,30 ± 0,1
CIM-FRG-B50	0,95 ± 0,25
CIM-FRG-B100	1,0 ± 0,2
Limite Normativo - NBR 11582 (ABNT, 2018)	< 5,0

Fonte: O Autor.

O aumento desta expansibilidade dos cimentos produzidos pode estar relacionado ao elevado teor de periclásio (6,10% a 9,50%) verificado nos clínqueres contendo FRG, composto que resulta na expansão e fissuras das pastas de cimento (CHEN, 2009). Ma *et al.* 2020 também observaram aumento da expansibilidade em clínqueres produzidos com até 5% de MgO na farinha.

Embora a incorporação do FRG nos clínqueres Portland proporcionarem o aumento da expansibilidade das matrizes produzidas, verificou-se que todos os cimentos atenderam às recomendações da norma NBR 11582:1991 (“Cimento Portland – determinação da expansibilidade Le Chatelier”), apresentando valores inferiores ao limite permitido (5 mm).

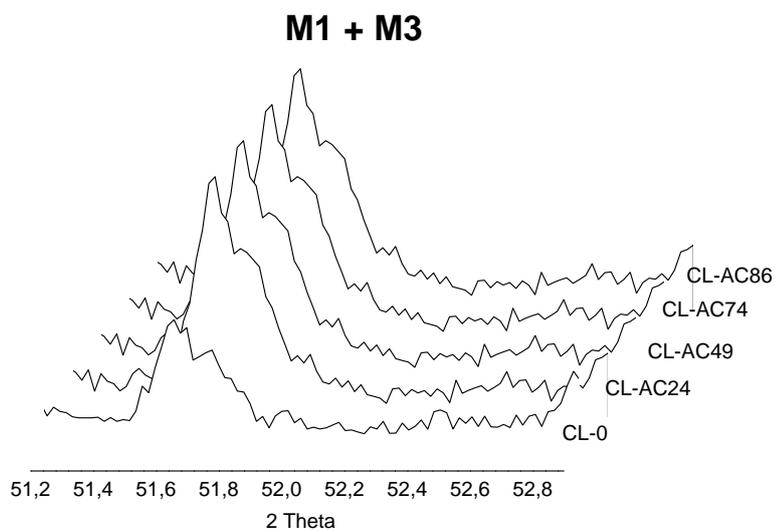
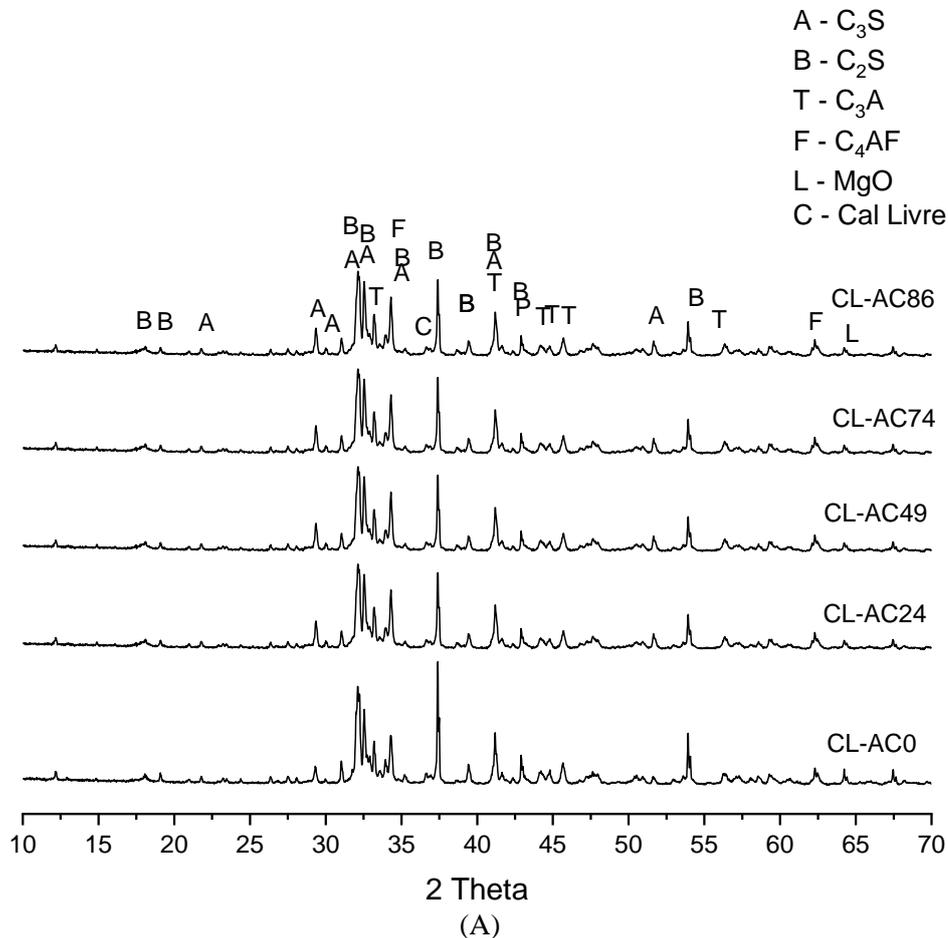
5.4.CIMENTOS PORTLAND PRODUZIDOS COM RESÍDUO DE TELHA DE-CIMENTO DE AMIANTO (RCA)

5.4.1. Análise mineralógica dos clínqueres produzidos com resíduo de telhas de cimento-amianto (RCA)

Nas Figuras 67 à 70 são apresentados os difratogramas dos clínqueres sem RCA e com 24%, 49%, 74% e 86% de RCA em substituição à mistura calcário+argila, produzidos nas temperaturas de 1450 °C, 1400 °C, 1350 °C e 1300 °C. Observa-se que, para todos os clínqueres, foram formadas fases características do cimento tais como C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF, periclásio e cal livre. Apesar de os clínqueres produzidos apresentarem na sua composição química teores de álcalis e SO₃ consideráveis, não foi possível, por meio da análise de DRX, identificar a presença de sulfatos alcalinos, como apphitalita, ca-langbenita e arcanita. Percebeu-se, também, que os RCA não proporcionaram a formação de nenhuma fase adicional, estando em consonância com estudo realizado por Schoon *et al.* (2012) que também avaliaram a utilização deste resíduo na produção de clínquer Portland.

Não foram observados picos da crisotila nos difratogramas dos clínqueres produzidos com dos clínqueres produzidos com RCA. Oliveira (1996) relata que este fenômeno pode ser explicado a partir da desidroxilação das fibras e a quebra dos anidritos amorfos. Para Dias *et al.* (2008) e Witek e Kusiorowski (2017), a desidroxilação da crisotila ocorre entre 500 a 820 °C.

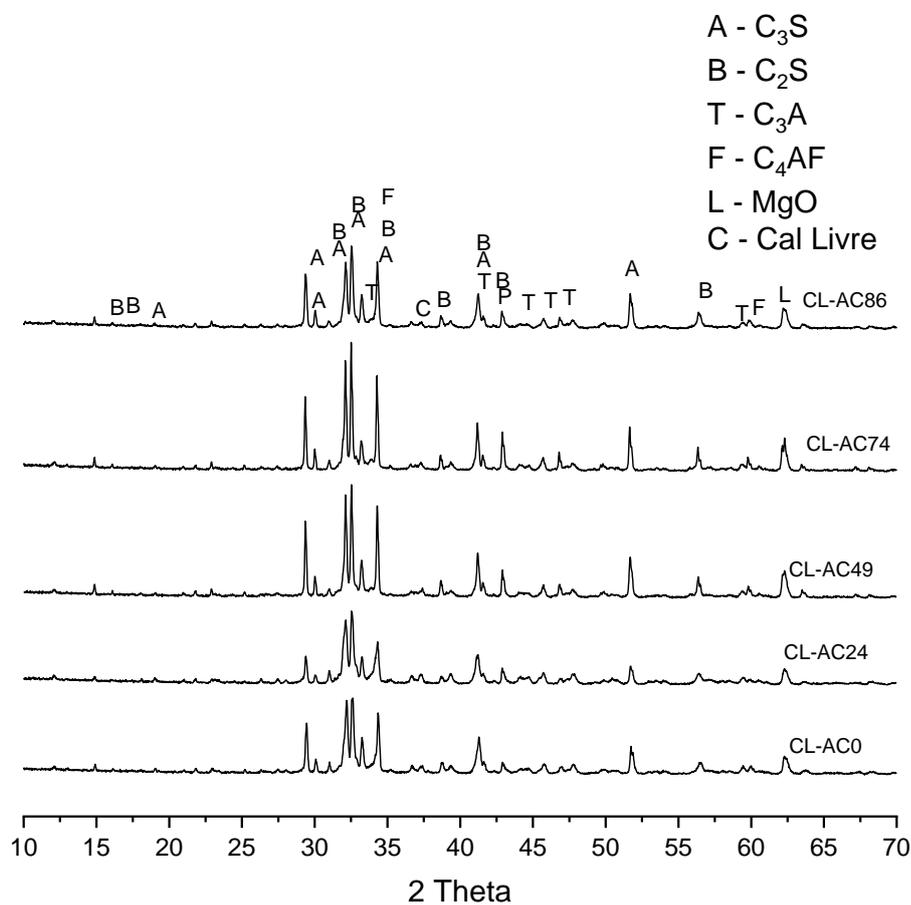
Figura 67. Difratomogramas de raios-X do clínqueres produzidos com teores de 24%, 49%, 74% e 86% de RCA em substituição à mistura calcário + argila, a 1300 °C e (B) destaque para as os picos na faixa 2θ entre 51 e 52 ° apresentando os polimorfos da alita (M₁ e M₃).



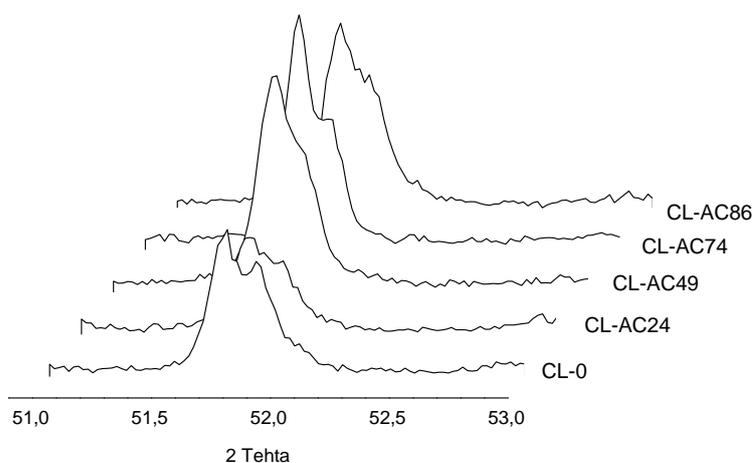
(B)

Fonte: O Autor.

Figura 68. Difratoogramas de raios-X do clínqueres produzidos com teores de 24%, 49%, 74% e 86% de RCA em substituição à mistura calcário+argila, a 1350 °C e (B) destaque para as os picos na faixa 2θ entre 51 e 52° apresentando os polimorfos da alita (M₁ e M₃).



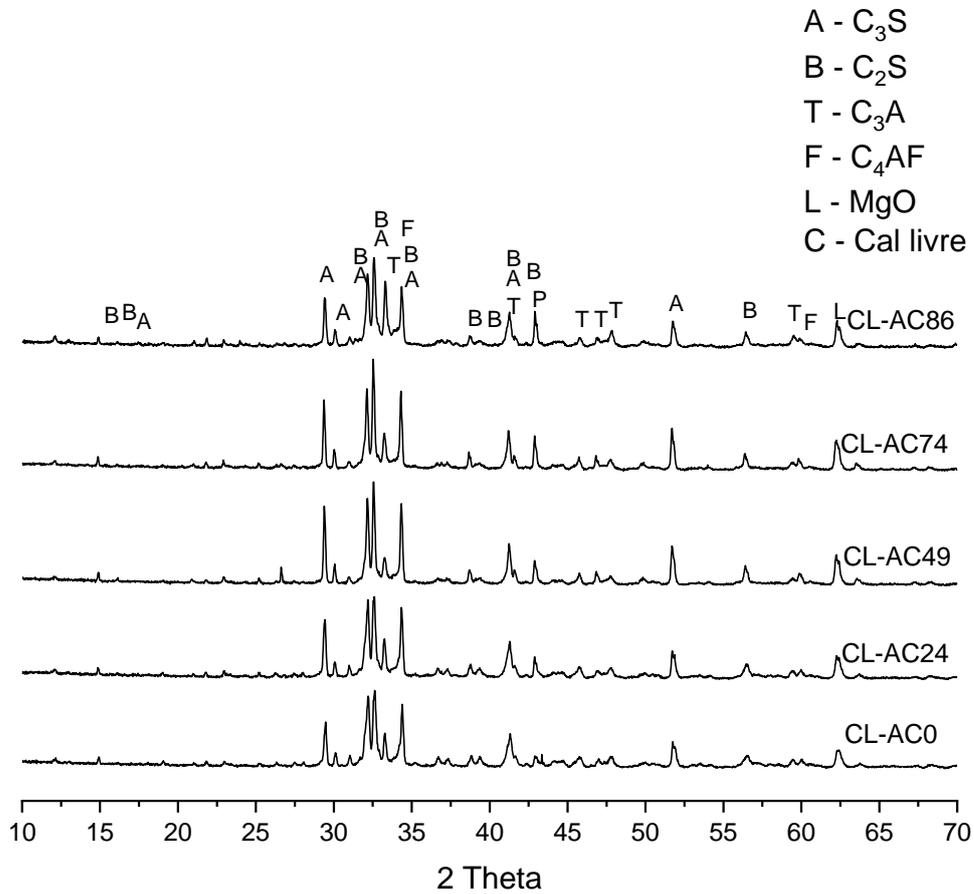
(A)

M₁ + M₃

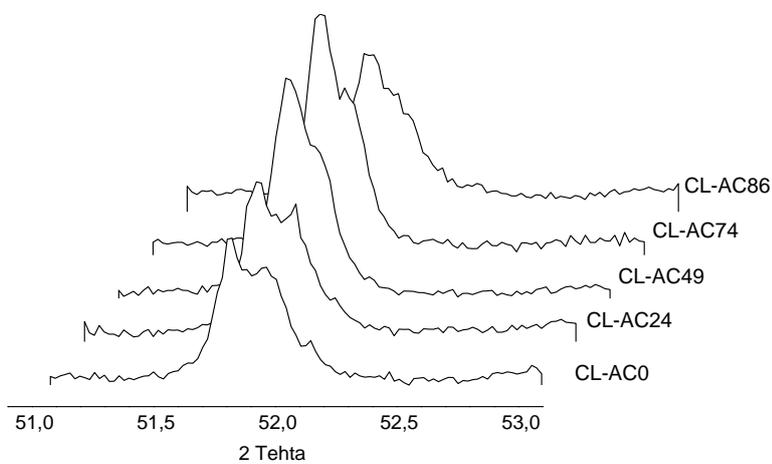
(B)

Fonte: O Autor.

Figura 69. Difratomogramas de raios-X do clínqueres produzidos com teores de 24%, 49%, 74% e 86% de RCA em substituição à mistura calcário+argila, a 1400°C e (B) destaque para as os picos na faixa 2θ entre 51 e 52° apresentando os polimorfos da alita (M₁ e M₃).



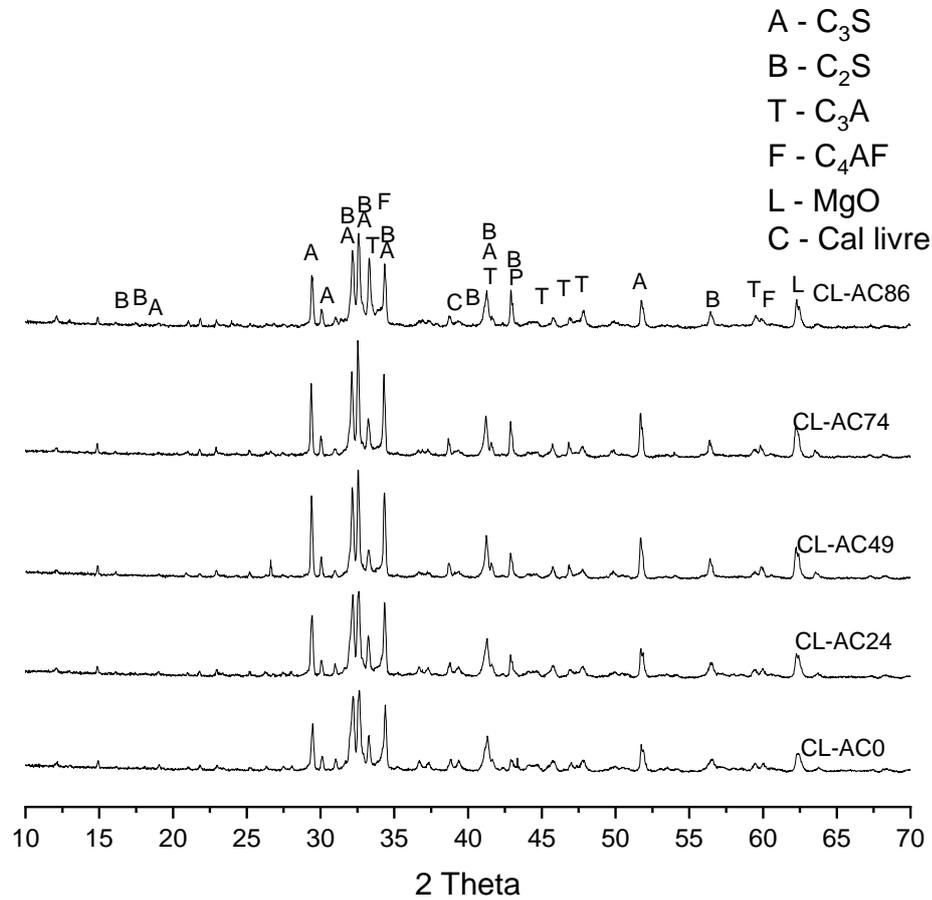
(A)

M1 + M3

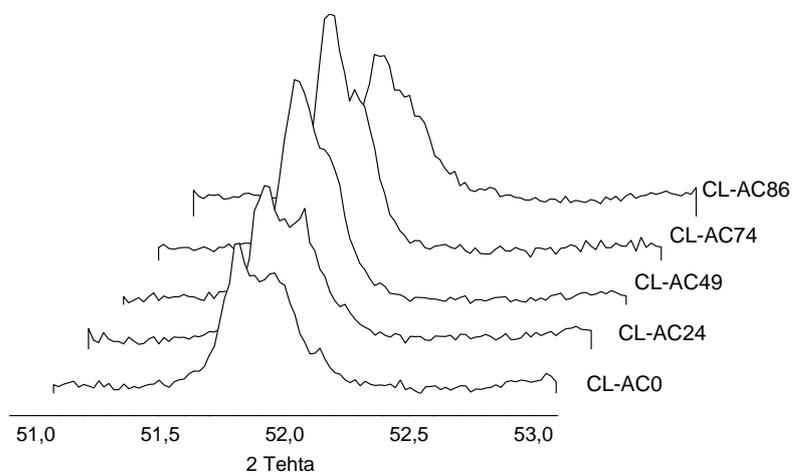
(A)

Fonte: O Autor.

Figura 70. Difratoogramas de raios-X do clínqueres produzidos com teores de 24%, 49%, 74% e 86% de RCA em substituição à mistura calcário+argila, a 1450°C e (B) destaque para as os picos na faixa 2θ entre 51 e 52 ° apresentando os polimorfos da alita (M₁ e M₃).



(A)

M₁ + M₃

(B)

Fonte: O Autor.

Tabela 17. Composições mineralógicas (%) dos clínqueres de referência (CL-AC0) e com adição de diversos teores de RCA em substituição à mistura argila + calcário, produzidos nas temperaturas de 1300 °C, 1350 °C, 1400 °C e 1450 °C, obtidas por meio do método Rietveld.

Misturas	Quantidade (%)										Indicadores		
	M ₁	M ₃	C ₃ S _{Total}	βC ₂ S	C ₃ A _{Cúb.}	C ₃ A _{Ort.}	C ₃ A _{Total}	C ₄ AF	f-MgO	f-CaO	R _{wp}	GOF	
1300°C	CL-AC0-1300	30,50±1,50	15,10±3,60	45,60±2,10	40,00±2,00	1,40±0,50	6,90±0,05	8,20±0,60	1,90±0,80	1,8±1,50	2,60±1,50	11,30±1,80	1,30±0,10
	CL-AC24-1300	26,10±0,60	0,00±0,00	26,10±0,60	60,60±0,60	0,80±0,10	7,10±0,10	7,90±0,30	2,10±1,50	1,3±0,50	0,10±0,10	12,70±0,70	2,90±0,70
	CL-AC49-1300	22,00±0,50	0,90±0,20	22,90±0,70	56,00±1,00	0,40±0,60	7,60±0,50	8,00±0,30	2,20±0,50	9,6±0,74	1,40±0,50	14,70±0,80	3,30±1,40
	CL-AC74-1300	22,50±1,50	0,00±0,00	22,50±1,50	60,00±1,00	0,30±0,20	7,00±0,90	7,30±1,10	4,10±0,30	6,0±1,23	0,20±0,00	11,00±1,20	1,80±0,70
	CL-AC86-1300	13,90±1,90	0,00±0,00	13,90±2,20	65,00±2,00	0,40±0,10	7,50±0,80	7,90±0,90	3,00±0,20	9,8±1,89	0,50±0,20	10,00±0,30	3,40±0,70
1350°C	CL-AC0-1350	32,80±1,50	13,60±4,70	46,40±6,20	33,20±1,30	3,30±1,70	6,50±0,20	9,80±0,10	2,40±0,80	8,0±2,50	0,40±0,30	13,00±0,40	2,80±1,70
	CL-AC24-1350	57,60±4,50	0,60±0,60	58,20±5,10	21,60±4,00	0,70±0,40	6,80±0,40	7,50±0,10	2,80±0,50	10,0±1,20	0,00±0,00	13,50±3,10	3,80±0,30
	CL-AC49-1350	62,40±0,10	0,80±0,40	63,20±0,40	18,00±1,90	0,90±0,80	8,60±0,30	9,50±0,90	3,40±1,60	5,50±1,10	0,50±0,10	11,30±1,40	4,00±0,70
	CL-AC74-1350	64,70±0,60	0,30±0,30	64,90±1,20	16,20±2,00	0,80±0,70	6,70±3,10	7,40±0,30	3,80±0,80	7,80±1,45	0,00±0,00	9,80±2,40	3,20±0,70
	CL-AC86-1350	57,40±0,50	0,00±0,00	57,40±0,50	17,20±2,70	0,90±0,40	7,20±0,10	8,1±1,500	3,80±0,70	13,30±1,53	0,30±0,10	11,80±2,50	4,30±2,50
1400°C	CL-AC0-1400	36,90±3,20	18,70±1,00	55,60±2,10	26,90±1,80	3,20±2,20	6,00±0,50	9,5±0,500	3,60±0,90	4,40±,90	0,40±0,00	10,70±0,70	2,30±0,70
	CL-AC24-1400	48,50±1,50	8,60±4,70	57,00±2,70	23,01±0,75	1,20±0,70	7,50±2,150	8,60±1,20	1,60±1,30	9,80±2,69	0,00±0,00	10,90±1,00	4,50±1,00
	CL-AC49-1400	58,60±0,10	3,10±0,40	61,70±2,90	22,80±2,90	1,60±1,20	7,10±0,20	8,70±0,20	2,90±1,70	4,00±4,8	0,00±0,00	9,40±0,70	3,10±0,70
	CL-AC74-1400	61,30±0,80	1,70±0,20	62,90±0,60	21,80±0,30	2,20±0,60	6,60±0,20	8,80±0,20	3,30±0,80	3,30±3,5	0,00±0,00	8,30±0,60	2,90±0,60
	CL-AC86-1400	57,50±2,40	0,00±0,00	57,50±2,40	19,10±1,10	2,20±1,30	7,00±0,50	9,10±0,50	2,80±0,70	11,60±1,89	0,00±0,00	11,10±0,70	2,80±0,70
1450°C	CL-AC0-1450	36,70±0,10	17,50±0,10	54,10±0,20	31,30±0,30	4,70±0,40	4,10±1,10	8,70±1,45	3,80±0,70	2,10±1,23	0,00±0,00	10,40±1,90	1,60±1,80
	CL-AC24-1450	38,20±0,30	17,10±3,00	55,30±3,30	24,70±0,60	1,20±0,60	5,40±0,90	6,60±0,90	3,30±0,20	10,20±1,45	0,00±0,00	13,50±0,90	3,00±0,90
	CL-AC49-1450	58,80±1,80	2,00±1,50	60,80±0,30	20,30±1,70	0,70±0,20	5,60±1,30	6,30±1,30	5,50±0,20	7,10±2,50	0,00±0,00	12,80±2,10	2,90±2,10
	CL-AC74-1450	60,00±0,20	2,70±0,50	62,70±0,20	15,80±0,70	0,90±0,10	5,80±1,10	6,70±1,30	3,80±1,30	11,10±2,40	0,00±0,00	13,00±0,80	2,10±0,80
	CL-AC86-1450	56,4±3,60	0,4±0,40	56,80±3,20	17,00±1,10	0,70±0,50	6,30±0,50	7,00±0,80	7,10±3,00	12,20±3,50	0,0±0,0	13,40±0,50	4,00±0,50

* fator de perfil ponderado que indica de qualidade da análise quantitativa, devendo ser inferior a 15.

** qualidade de ajuste da análise de Rietveld, devendo ser inferior a 5.

Observa-se que os clínqueres produzidos a 1350 °C, 1400 °C e 1450 °C e contendo até 86% de RCA (1,69% de SO₃) apresentaram maiores teores de alita (C₃S) quando comparados ao clínquer de referência (sem RCA), sendo os melhores resultados obtidos para uma adição de 74% de RCA (cerca de 1,27% de SO₃). Schoon *et al.* (2012) também observaram que a introdução do RCA ao clínquer aumentou em até 6,00% o teor de alita quando comparado ao clínquer referência (sem RCA).

Taylor (1997), Sohn *et al.* (2010) e Schepper *et al.* (2013) relatam que a adição de SO₃ (até 1,00%) à farinha reduz a temperatura de formação e a viscosidade da fase líquida, aumentando a difusão de íons cálcio (ENGELSEN, 2007) e, conseqüentemente, o teor de alita em baixas temperaturas. Além disso, o MgO presente nas farinhas do clínquer Portland (até aproximadamente 4,35%) também pode reduzir a viscosidade da fase líquida formada durante processo de clinquerização, facilitando a difusão de íons cálcio em direção aos cristais de C₂S, além de reduzir a relação Ca/Si, acelerando a formação de alita no clínquer (KOLOVOS *et al.*, 2004; MAKI *et al.*, 1993; DE LA TORRE *et al.*, 2007).

Kolovos *et al.* (2001) pesquisaram o efeito de elementos menores da farinha no sistema CaO–SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃ e verificaram que compostos contendo enxofre melhoram a reatividade da mistura e aceleram a combinação do CaO, especialmente durante o estágio final da clinquerização. Outro estudo desenvolvido por Raina e Janakiraman (1998) concluiu que a presença de SO₃ acelera a decomposição do CaCO₃ a uma temperatura mais baixa, reduzindo, assim, o consumo de energia, além de possibilitar o crescimento de cristais de C₃S, que é favorecido pela formação de fase líquida a uma temperatura mais baixa.

Katyal *et al.* (1998) relatam que teores significativos de SO₃ (acima de 2,50%) prejudicam drasticamente a formação dos cristais de C₃S no clínquer produzido e proporcionam, conseqüentemente, o aumento do teor de C₂S. De acordo com Katyal *et al.* (1999), o SO₃ se concentra (1,50% a 2,00%) nos cristais de belita, alterando significativamente seus parâmetros de rede.

Para os clínqueres de referência (sem adição de RCA) calcinados a 1300 °C, observou-se um teor de alita abaixo do aceitável, sendo ainda inferior para os clínqueres contendo RCA, indicando que essa temperatura foi insuficiente para o desenvolvimento dos cristais de C₃S. Estudo realizado por Li *et al.* (2014), com o objetivo de avaliar a adição de diferentes teores de SO₃ em clínquer Portland, em diversas temperaturas, também observou que adições superiores a 2,00% deste óxido impediram a formação dos cristais de alita no clínquer Portland produzido em temperaturas inferiores a 1300 °C, levando ao aumento significativo do teor de C₂S.

Para analisar de forma mais precisa o efeito da introdução do RCA nas reações de clínquerização, decidiu-se identificar, também, conforme já realizado no item 5.3.1, os polimorfos do C_3S . Assim, de acordo com as Figura 64 a 67, é possível observar que os difratogramas indicam a formação dos polimorfos do C_3S (M_1 e M_3).

Em relação ao polimorfismo do C_3S , observou-se que há uma tendência de formação do polomirfo M_1 , conforme observado na Tabela 18. Resultado semelhante foi observado em um estudo realizado por Yamashita *et al.* (2020) ao utilizar até 2,00% de resíduo de placa de gesso na farinha do clínquer (3,40% de SO_3). Neste estudo os autores verificaram que, com o aumento do teor de SO_3 , há uma estabilização do polimorfo C_3S M_1 (maior hidraulicidade) ao invés do polimorfo M_3 .

Desta forma, pode-se concluir que, apesar do RCA apresentar teores significativos de MgO , prevaleceu o efeito do SO_3 no polimorfismo do C_3S , conforme observado na Tabela 18. Tal fenômeno também foi observado em um estudo realizado por Segata *et al.* (2019), que observaram que teores combinados de 2,17% e 1,44% de MgO e SO_3 , respectivamente, são capazes também, de promover a estabilização do polimorfo M_1 em clínqueres Portland.

Tabela 18. Teores dos óxidos SO_3 , MgO , SO_3 / MgO , M_1 e M_3 nas farinhas dosadas com base nos módulos químicos (com FSC 98%), com diversos teores de RCA em diferentes temperaturas.

Misturas	Óxidos			M_1	M_3
	SO_3	MgO	SO_3 / MgO		
CL-AC0-1300	0,01	2,02	0,00	30,50	15,10
CL-AC24-1300	0,89	2,61	0,34	26,10	0,00
CL-AC49-1300	1,31	3,19	0,41	22,00	0,9
CL-AC74-1300	1,73	3,77	0,45	22,50	0,00
CL-AC86-1300	2,15	4,35	0,49	13,90	0,00

Fonte: O Autor.

É possível observar, ainda, uma pequena redução do teor de C_3A em função do aumento da adição do RCA na farinha. Este fenômeno pode ser explicado pelo fato de o RCA apresentar um menor teor de alumínio quando comparado ao teor presente na argila. Assim, ao substituir parte da mistura argila e calcário pelo RCA, têm-se um aumento no módulo de sílica (ver Tabela 1), o que resulta em maiores teores de silicato, em detrimento dos aluminatos (WINTER, 2012).

De acordo Yamashita *et al.* (2020), a redução do teor de C_3A pode estar relacionada ao fato de o SO_3 presente na composição química do RCA proporcionar uma redução significativa de íons de alumínio disponíveis para a formação do C_3A (fase intersticial), devido à sua incorporação preferencial em cristais de alita (SEGATA *et al.*, 2019).

Quanto ao polimorfismo do C_3A , observou-se que a adição de RCA na farinha do clínquer proporcionou a estabilização do C_3A ortorrômbico e aumento da relação $C_3A_{ort.} / C_3A_{cub.}$, o que provavelmente está relacionado ao pequeno teor de álcalis do RCA, conforme pode ser observado na Tabela 19. Tal fenômeno não era esperado, pois adições de SO_3 em farinhas de clínquer Portland tendem estabilizar a formação do C_3A cúbico em detrimento do C_3A ortorrômbico (MAKI e GOTTO, 1982). Em concordância, Shang *et al.* (2012), ao adicionar 1,50% de SO_3 , também observaram maiores teores de C_3A cúbico no cimento.

No entanto, um estudo realizado por Shang *et al.* (2017) chegou à conclusão de que a incorporação combinada de pequenos teores de álcalis (Na_2O e K_2O) e SO_3 às farinhas de clínquer Portland favorece a formação de C_3A ortorrômbico em detrimento do C_3A cúbico. Estudos realizados por Maki e Gotto (1983) relatam que a estrutura cristalina do C_3A depende, principalmente, da quantidade de álcalis presentes na matéria-prima. A mudança no polimorfismo do C_3A com a incorporação do RCA é alarmante, pois, pode resultar em redução de trabalhabilidade. O C_3A ortorrômbico é mais reativo do que o C_3A cúbico, na presença de gipsita e, devido à maior formação de etringita nas primeiras horas, pode resultar em aumento da viscosidade (KIRCHHEIM *et al.*, 2009).

Observou-se, também, em todos os clínqueres avaliados, a presença indesejável do periclásio (f-MgO) que, quando em excesso, pode resultar em reações expansivas no cimento. Os teores encontrados em diversos clínqueres experimentais (até 13,3%) são superiores ao valor normativo admissível (6,50%), indicando que os clínqueres podem apresentar problemas de expansibilidade devido à presença do periclásio.

O teor de cal livre nos clínqueres calcinados a 1350°C, 1400°C e 1450°C foram inferiores a 0,5%, indicando que o processo de clinquerização foi efetivo. Em alguns clínqueres calcinados a 1300°C, notou-se um pequeno aumento do teor de cal livre, indicando que esta temperatura não é suficiente para produção de clínqueres Portland.

Tabela 19. Teores dos óxidos SO_3 , MgO , SO_3 / MgO e $\text{Eq}^* / \text{SO}_3$ e relação $\text{C}_3\text{A}_{\text{Ort}}/\text{C}_3\text{A}_{\text{Cub}}$ nas farinhas dosadas com base nos módulos químicos (com FSC 98%), com diferentes teores de RCA e produzidos em diferentes temperaturas

Misturas	Óxidos				$\text{C}_3\text{A}_{\text{Ort}}/\text{C}_3\text{A}_{\text{Cub}}$
	SO_3	MgO	SO_3/MgO	Eq^*/SO_3	
CL-AC0-1300	0,47	2,02	0,23	0,97	4,9
CL-AC24-1300	0,89	2,61	0,34	2,69	8,9
CL-AC49-1300	1,31	3,19	0,41	4,75	8,8
CL-AC74-1300	1,73	3,77	0,45	5,26	23,0
CL-AC86-1300	2,15	4,35	0,49	7,04	18,7

* teor de álcalis equivalentes

Fonte: O Autor.

Por fim, a partir destas análises foi possível observar que os clínqueres com adição de 49% e 74% de RCA obtidos à 1350 °C apresentaram teores de alita similares aos produzidos na temperatura de 1400 °C. Assim, com o objetivo de produzir cimentos em baixas temperaturas e menores impactos ambientais, optou-se por utilizar os clínqueres para produção de cimentos sem e com adição de 49% e 74% de RCA, nas temperaturas de 1350 °C, além dos calcinados na temperatura de 1450 °C, com o intuito de realizar uma análise comparativa.

5.4.2. Cimentos produzidos com adição de RCA na farinha do clínquer

Para a produção dos cimentos foi adicionado um teor de 6% de gipsita aos clínqueres de referência (CIM-AC0) e com adição de 49% e 74% de RCA, produzidos nas temperaturas de 1450°C e 1350°C. Esses clínqueres foram selecionados a fim de compará-los ao cimento comercial, que adotam aproximadamente a temperatura de 1450 °C para o processo de clinquerização.

Foi realizado um estudo prévio de moagem dos clínqueres confeccionados com adição de 49% e 74% de RCA em diferentes temperaturas. A partir dos resultados obtidos (Tabela 20), nota-se que os clínqueres com adição de RCA apresentaram área superficial específica Blaine inferior a 4.000 cm^2/g , indicando, assim, dificuldade na cominuição das partículas. Este

fenômeno pode estar associado ao fato destes clínqueres apresentarem módulo de alumina (MA) próximo ao valor considerado ideal para a clinquerização (1,38).

Tabela 20. Área superficial Blaine dos clínqueres de referência (CIM-AC0) e com adição de 49% e 74% de RCA em substituição à mistura argila + calcário, produzidos nas temperaturas de 1350 °C e 1450 °C, em diferentes tempos de moagem.

Cimentos	Área Superficial Blaine (cm ² /g)	
	1 horas	2 horas
CIM-AC0-1350	3.565 ± 40,00	3.845 ± 27,00
CIM-AC49-1350	3.456 ± 15,00	3.711 ± 56,00
CIM-AC74-1350	3.069 ± 25,00	3.779 ± 49,00
CIM-AC0-1450	3.900 ± 37,00	4.873 25,00
CIM-AC49-1450	3.550 ± 13,00	3.834 ± 40,00
CIM-AC74-1450	3.447 ± 53,00	3.665 ± 10,00

Fonte: O Autor.

5.4.3. Caracterização de cimentos Portland produzidos com RCA

5.4.3.1. Massa específica e área superficial específica (Blaine e B.E.T)

Na Figuras 71 é apresentada a distribuição granulométrica do cimento comercial CPV ARI e dos cimentos produzidos em escala laboratorial sem e com adição de RCA. Já na Tabela 21 é apresentada a massa específica e área superficial específica B.E.T. e Blaine dos cimentos estudados neste trabalho.

Observa-se a redução da densidade dos cimentos com a incorporação dos RCA, o que já era esperado, visto que o RCA apresenta massa específica inferior à das matérias-primas (calcário e argila) utilizadas. Além disso, observou-se que, conforme esperado, que as massas específicas dos cimentos experimentais são semelhantes, por utilizarem matérias-primas com densidades semelhantes.

A partir da análise de distribuição granulométrica, foi possível observar que alguns cimentos produzidos com RCA apresentaram grãos com D₅₀ superior ao cimento comercial CP

VARI. Observou-se também, que a distribuição granulométrica dos cimentos experimentais com RCA apresentam características similares entre si após tratamento mecânico, com valores muito próximos de D_{50} .

Notou-se um decréscimo nas áreas superficiais (Blaine e B.E.T.) dos cimentos quando adicionados 49% e 74% de RCA à farinha do clínquer, ou seja, o cimento de referência (CIM-AC0) apresentou menor tamanho dos grãos, indicando que o processo de moagem foi menos efetivo nos clínqueres com RCA.

As características físicas dos clínqueres contendo RCA produzidos na presente pesquisa foram semelhantes às encontradas na pesquisa de Schoon *et al.* (2012), que produziram cimentos com incorporação de 10% de RCA, com área superficial Blaine igual a $3.230 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Os cimentos contendo RCA apresentaram uma menor perda ao fogo, o que pode estar associado à substituição parcial do calcário e conseqüente redução do teor de carbonato de cálcio, apesar de todos os cimentos terem apresentado perda ao fogo satisfatória (2,50% a 3,25%), de acordo com a NBR NM 16697 (ABNT, 2018).

Figura 71. Distribuição granulométrica à laser cimentos de referência (CPV e CIM-AC0) e com adição de 49% e 74% de RCA em substituição à mistura argila + calcário, produzidos nas temperaturas de 1350°C e 1450°C .

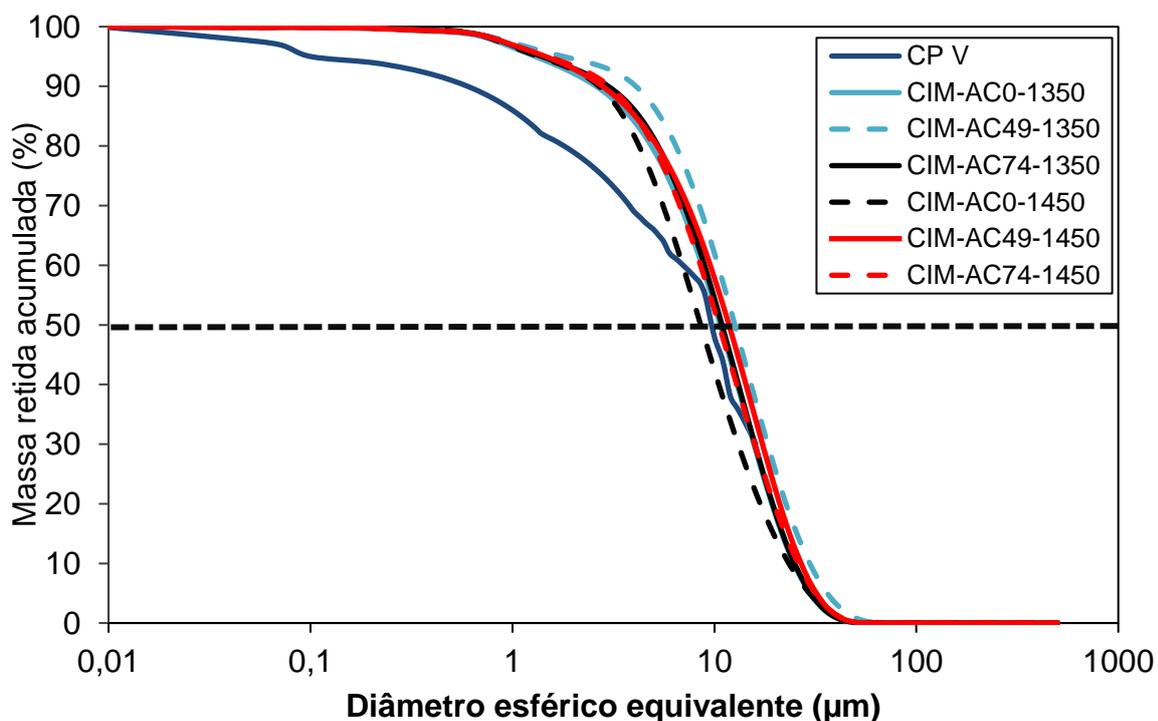


Tabela 21. Massa específica, área superficial (Blaine e B.E.T) e perda ao fogo dos cimentos de referência (CIM-AC0) e com adição de 49% e 74% de RCA em substituição à mistura argila + calcário, produzidos nas temperaturas de 1350 °C e 1450 °C.

Cimentos	Propriedades				
	Densidade (g/cm ³)	Área superficial Blaine (cm ² /g)	Área superficial B.E.T (m ² /g)	D ₅₀ (µm)	Perda ao fogo
CP V ARI	3,0874±0,0013	4.123 ± 69,00	5,10 ± 0,81	9,53±0,53	4,80 ± 0,01
CIM-AC0-1350	3,1822±0,0013	3.115 ± 10,00	3,12 ± 0,07	10,68±0,32	3,14 ± 0,10
CIM-AC49-1350	3,0759±0,0032	3.100 ± 40,00	2,78 ± 0,06	11,97±0,49	3,19 ± 0,12
CIM-AC74-1350	3,1014±0,0040	2.988 ± 10,00	2,55 ± 0,09	9,87±7,63	2,50 ± 0,30
CIM-AC0-1450	3,1822±0,0013	3.345 ± 70,00	4,60 ± 0,19	9,78±0,34	3,60 ± 0,05
CIM-AC49-1450	3,2586±0,0059	2.235 ± 70,00	3,62 ± 0,08	10,83±0,71	3,04 ± 0,02
CIM-AC74-1450	3,0916±0,0064	2.059 ± 70,00	3,25 ± 0,08	9,65 ± 0,75	2,25±0,8

Fonte: O Autor.

5.4.3.2. Calorimetria isotérmica das pastas de cimento

Com o intuito de analisar o fluxo de calor dos cimentos experimentais durante a hidratação da matriz cimentícia, foram analisadas pastas dos diferentes cimentos produzidos (sem e com RCA), com relação água/cimento igual a 0,40. Em complementação, para fins de comparação, foi realizada a análise de um cimento Portland comercial CP V ARI. A Figura 72 apresenta as curvas do fluxo de liberação de calor durante as 72 primeiras horas de hidratação das pastas. Para facilitar esta análise, na Figura 72B é apresentado um recorte dos momentos iniciais (1 a 8 horas) de liberação do fluxo de calor e na Tabela 24 é apresentado um resumo das principais fases mineralógicas do clínquer, área superficial específica do cimento e principais eventos ocorridos nas curvas do fluxo de liberação de calor.

Na curva de taxa de liberação de calor (Figura 72) são observados os cinco estágios da hidratação: I - pré-indução, II - indução, III - aceleração, IV - desaceleração e V - reações finais), conforme já citado no item 5.3.3.2.

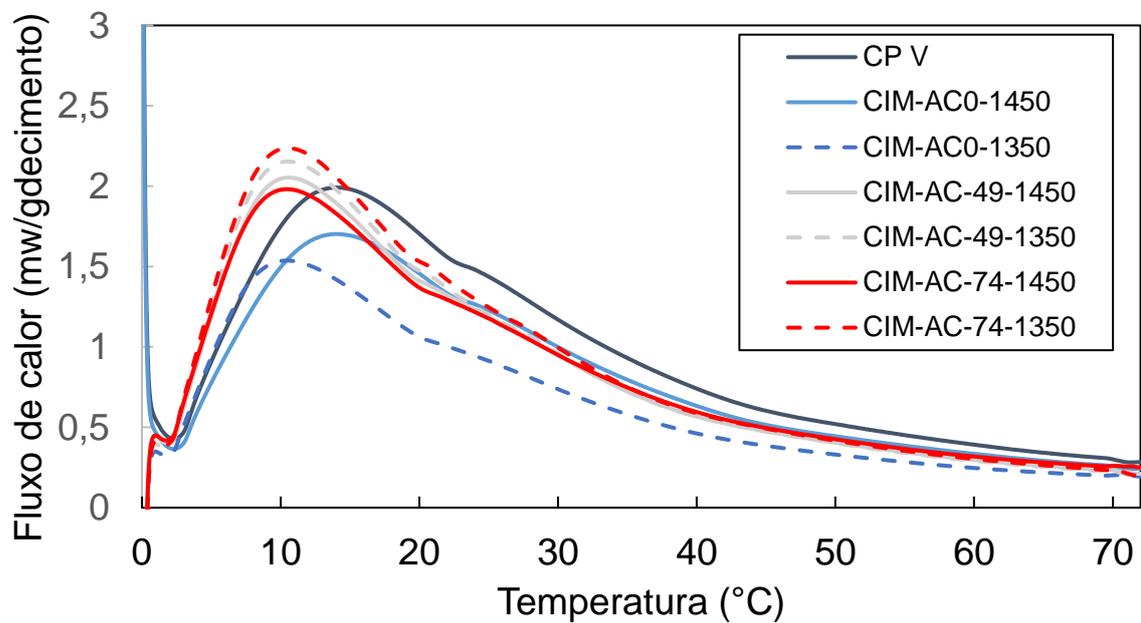
As pastas de cimento produzidas com RCA a 1450 °C (Tabela 22) apresentam um aumento do calor de hidratação no período de aceleração (em torno de 1,88 horas), quando comparado ao cimento referência produzido a 1450 °C (em cerca de 3,23 horas), fenômeno também observado para as pastas de cimento produzidas com RCA na temperatura de 1350 °C.

Este aumento do fluxo de calor pode ser explicado pelo fato da adição de RCA à farinha dos clínqueres aumentar o teor de C₃S Total e o polimorfo M₁. Segata *et al.* (2019) mostraram que a adição combinada de MgO e SO₃ podem proporcionar a formação do polimorfo M₁. Ao avaliarem a cinética da hidratação dos cimentos produzidos com estes clínqueres, por meio de análise calorimétrica, estes autores observaram que os cimentos com teores mais elevados de M₁ apresentaram maior taxa de calor no período de aceleração quando comparado aos clínqueres com teores significativos do polimorfo M₃.

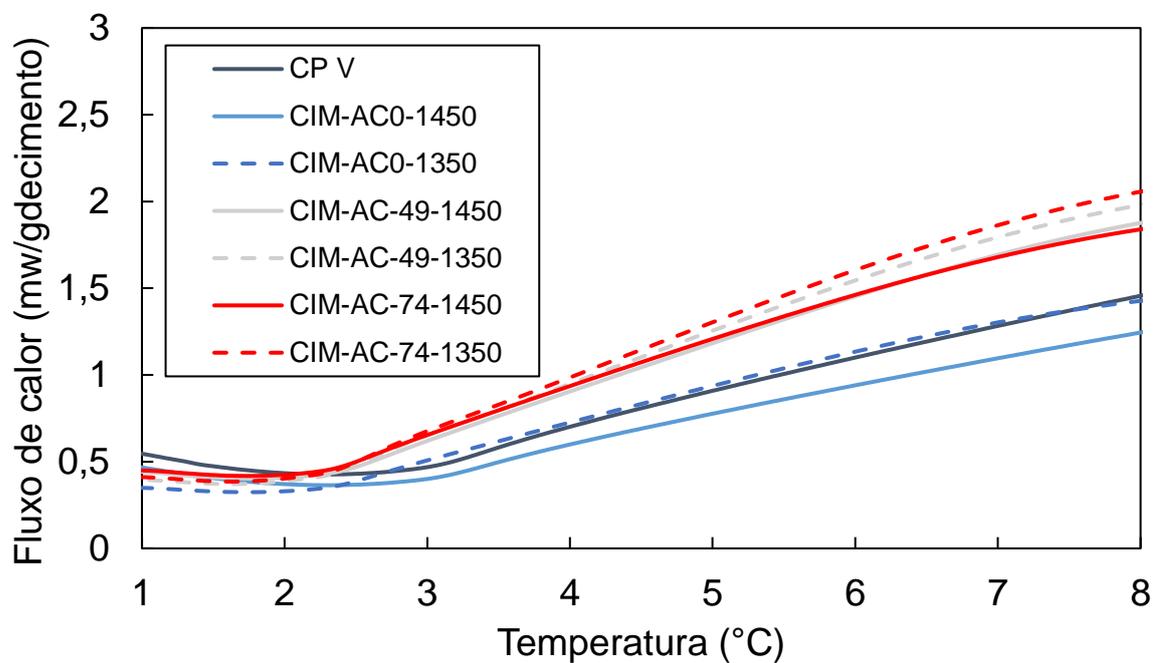
Ademais, sabendo que a estrutura cristalina tem grande influência no processo de hidratação do C₃A, tal evento pode estar associado também ao fato dos cimentos com RCA apresentarem um quantitativo maior do polimorfo C₃A ortorrômbico quando comparado ao cimento de referência, influenciando as propriedades reológicas da pasta de cimento. Na ausência de sulfato de cálcio, tanto o C₃A cúbico quanto o ortorrômbico reagem com a água, sendo o C₃A cúbico mais reativo, resultando na formação de fases hidroxí-AFm metaestáveis, que então se convertem em katoíta (C₃AH₆) (KIRCHHEIM *et al.*, 2009). Já na presença de sulfato de cálcio, o comportamento é invertido, passando o C₃A ortorrômbico a ser mais reativo, isso porque apesar de retardar a hidratação do C₃A cúbico, o sulfato de cálcio acelera o processo de hidratação do C₃A ortorrômbico.

Por meio da desta análise notou-se grande diferença na hidratação dos cimentos com RCA em relação ao clínquer de referência (sem adição de RCA) e ao cimento CP V nas primeiras horas de hidratação. Por outro lado, ainda de acordo com esta análise, observa-se que os cimentos CIM 49 e CIM-AC74, produzidos nas temperaturas de 1350 °C e 1450 °C, apresentam taxas de calor similares, não havendo diferenças significativas no comportamento da evolução da hidratação ao longo do tempo.

Figura 72. (A) Taxa de liberação de calor das pastas de cimento de referência e com adição de RCA nas farinhas de clínquer Portland confeccionadas nas temperaturas de 1450 °C e 1350 °C durante as primeiras 72 horas de hidratação, com destaque (B) para as primeiras 8 horas.



(A)



(B)

Fonte: O Autor.

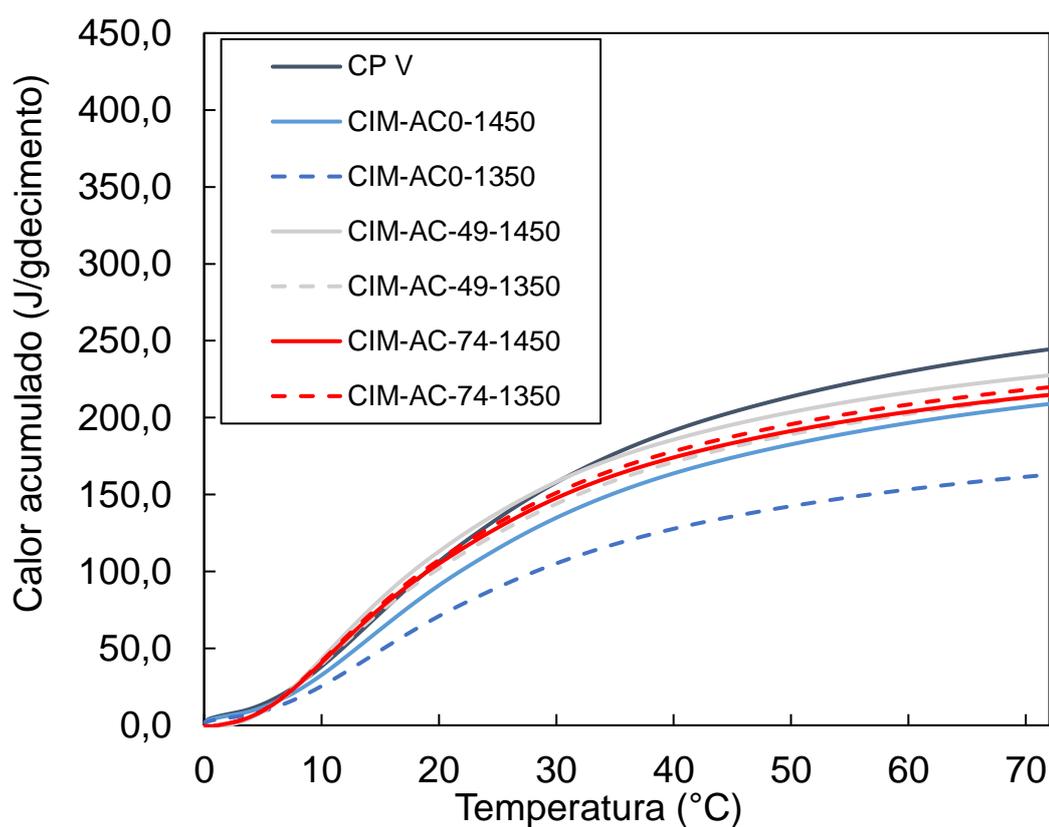
Tabela 22. Resumo das principais fases mineralógicas do clínquer, área superficial específica B.E.T do cimento e principais eventos ocorridos nas curvas do fluxo de liberação de calor.

Características dos cimentos utilizados	CP V ARI	CIM-AC0-1350	CIM-AC49-1350	CIM-AC74-1350	CIM-AC0-1450	CIM-AC49-1450	CIM-AC74-1450
Área superficial B.E.T	5,10±0,810	3,12 ± 0,07	2,78 ± 0,06	2,55 ± 0,09	4,60 ± 0,06	3,62 ± 0,08	3,25 ± 0,08
C ₃ S Total	62,15±1,90	46,4 ± 6,20	63,20 ± 0,40	64,90 ± 1,20	54,10 ± 0,20	60,80 ± 0,30	62,70 ± 0,20
C ₃ S M ₁	45,00±0,80	32,8 ± 1,50	62,40 ± 0,10	64,70 ± 0,60	36,70 ± 0,10	58,80 ± 1,80	60,00 ± 0,20
C ₃ S M ₃	17,10±2,10	13,6 ± 4,70	0,80 ± 0,40	0,30 ± 0,30	17,50 ± 0,10	2,00 ± 1,50	2,70 ± 0,50
C ₃ A Ortorrômbico	4,40±1,50	6,5 ± 0,20	8,60 ± 0,30	6,70 ± 3,10	4,10 ± 1,10	5,60 ± 1,30	5,80 ± 1,10
C ₃ A Cúbico	0,70±1,80	3,3 ± 1,70	0,90 ± 0,80	0,80 ± 0,70	4,70 ± 0,40	0,70 ± 0,20	0,90 ± 0,10
Parâmetros obtidos nos ensaios calorimétricos	CP V	CIM-AC0-1350	CIM-AC49-1350	CIM-AC74-1350	CIM-AC0-1450	CIM-AC49-1450	CIM-AC74-1450
Período de indução [h]	3,10	1,48	1,35	1,18	3,48	1,2	1,22
Tempo para início da aceleração [h]	4,20	2,48	2,01	1,98	4,28	1,88	1,75
Tempo para o pico máximo de liberação de calor [h]	14,8	9,13	10,11	9,23	14,45	9,95	9,65
Tempo no qual ocorre a depleção de sulfatos [h]	22,9	22,01	20,78	23,45	21,67	21,56	22,70
Taxa de liberação de calor máxima [mW/g de cimento]	2,10	1,20	2,45	2,58	1,73	2,23	2,10
Calor total liberado após 72 horas [J/g de cimento]	230,00	69,55	210,00	231,00	208,90	245,00	220,00

Fonte: O Autor.

Na Figura 73 são apresentadas as curvas de calor acumulado para as primeiras 72 horas de hidratação, normalizadas pela massa de cimento ensaiada. De acordo com este resultado, observa-se que, em todas as curvas de taxa de calor liberado (Figura 73), a curva associada à depleção de sulfatos (DS) (entre 21,67 e 23,45 horas) e consequente retomada das reações dos aluminatos, se encontra após o pico principal de hidratação da alita, indicando, assim, que os cimentos com adição de RCA, produzidos em diversas temperaturas, estão com teores adequados de sulfato de cálcio. Resultado similiar também foi observado por um estudo realizado por Yamashita *et al.* (2020) com adição de até 2,00% de resíduo de placa de gesso na farinha do clínquer (3,40% de SO_3).

Figura 73. Curva da taxa de calor acumulado de calor das pastas de cimento referência e com adição de RCA nas farinhas de clínquer Portland confeccionados nas temperaturas de 1450 °C e 1350 °C durante as primeiras 72h de hidratação.



O Autor.

5.4.3.3. Análise de pastas de cimento hidratadas por difração de raios-X

Com objetivo de analisar a hidratação dos cimentos produzidos, foram realizados ensaios de difratometria de raios-X (DRX) das pastas, nas idades de 1, 3, 7, 28 e 91 dias, conforme apresentado nas Figuras 74 à 78. A partir deste resultado, foi possível identificar fases mineralógicas comumente encontradas em pastas de cimento hidratadas como etringita, portlandita, e monossulfoaluminato, além de periclásio e fases anidras (alita e belita).

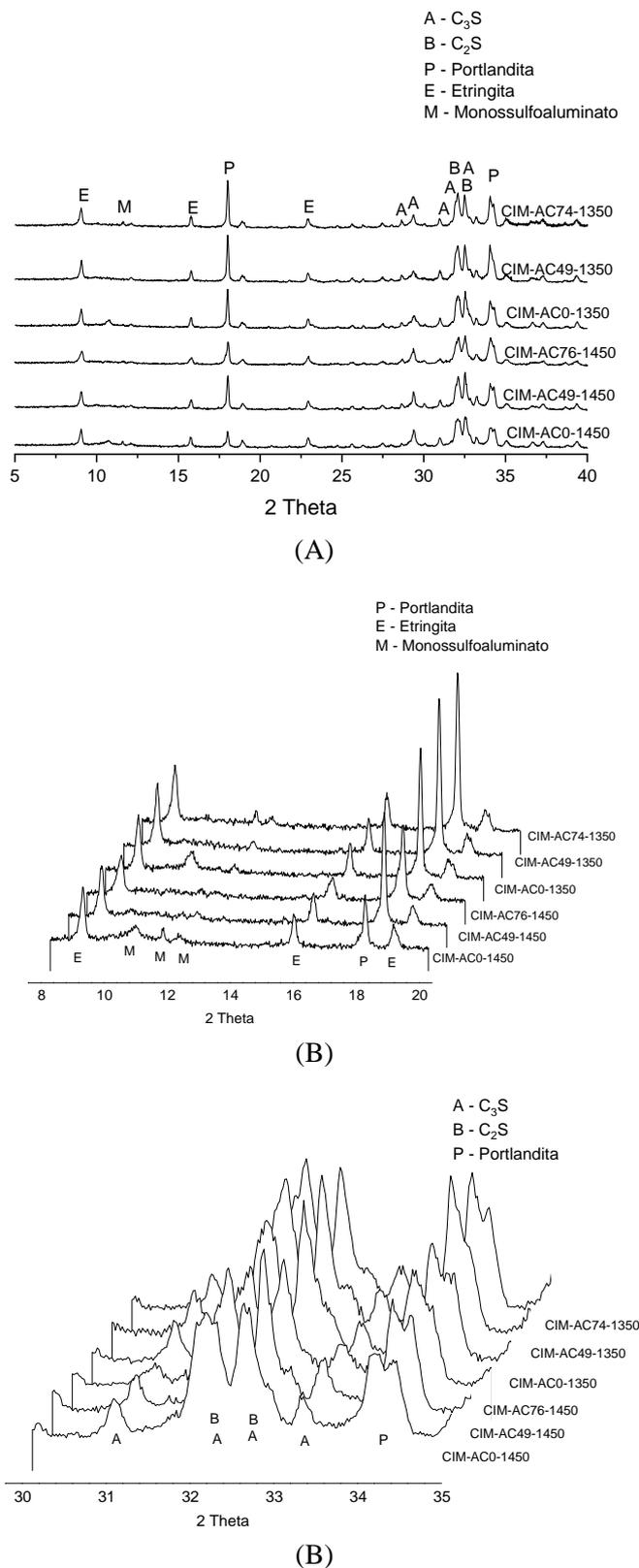
É possível notar que ocorreu uma redução na intensidade dos picos difratométricos referentes às fases anidras, de 1 a 91 dias, destacando-se a faixa entre 32° e 33° (2θ), atribuídas principalmente às fases alita e belita, respectivamente, conforme já discutido no item 5.3.3.3. Em concordância, Uda *et al.* (1998) relataram que, com a adição de cinza volante e escória a farinhas de clínquer Portland, as impurezas de enxofre contidas nos materiais residuais afetaram significativamente a formação da alita e, conseqüentemente, a hidratação das matrizes cimentícias em idades iniciais, quando o teor de SO_3 foi superior a 2,60%, em peso.

As pastas com os cimentos produzidos com RCA não apresentaram alteração significativa na formação do principal pico da etringita quando comparado ao cimento de referência ao longo do tempo. Notou-se, também, que a adição RCA na produção de clínquer Portland também não influenciou na formação das fases AFm, provenientes da conversão da etringita, que ocorre devido à baixa concentração de aluminatos presentes nos cimentos por se tratar de um hidrato pouco cristalino (DURDZINSKI *et al.*, 2015).

Em relação à formação da portlandita, nas primeiras 24 horas, observa-se que houve um aumento significativo nos cimentos produzidos com RCA quando comparados aos cimentos de referência, conforme já observado na análise calorimétrica. Nas idades iniciais, a principal razão para o pequeno acréscimo dos principais picos da portlandita é o aumento do teor de C_3S total nos cimentos produzidos com RCA em comparação ao cimento de referência. Outro fator que justifica o aumento da intensidade destes picos para os cimentos com RCA é o fato de apresentarem predominantemente o polimorfo M_1 que é mais reativo que o M_3 .

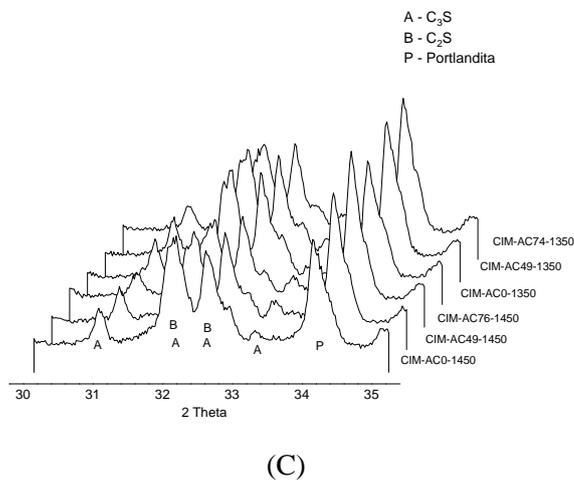
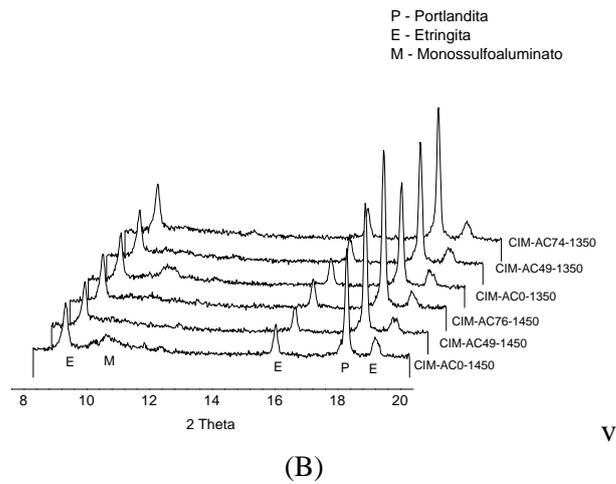
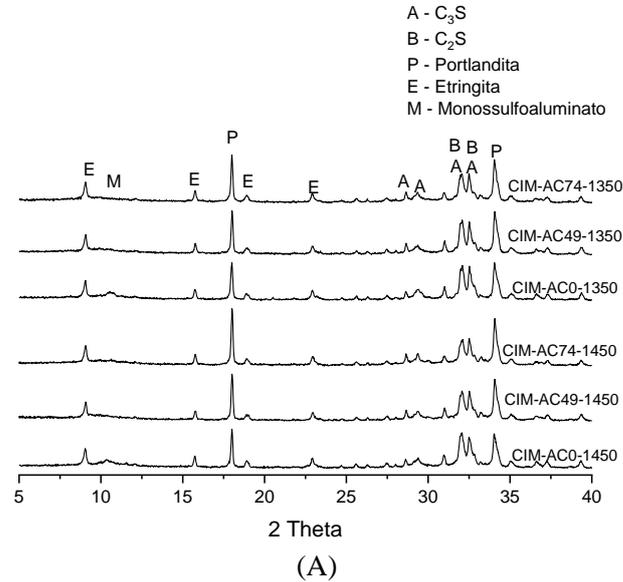
Estudos realizados por Zhou *et al.* (2018) relataram que, após 1 dia de hidratação, os cimentos produzidos com até 1,50% de SO_3 na farinha do clínquer apresentam o aumento do fluxo de calor quando comparado ao cimento sem adição de SO_3 . Yamashita *et al.* (2020) ao utilizarem até 2,00% de resíduo de placa de gesso na farinha do clínquer (3,40% de SO_3), também observaram uma aceleração do processo de hidratação. Contudo, após os 3 dias de hidratação (Figuras 75 à 78), observou-se uma variação mínima na intensidade do pico da portlandita em todos os cimentos produzidos.

Figura 74. Difratoograma das pastas de cimento hidratada sem e com adição de RCA, obtidas nas temperaturas de 1450 °C e 1350 °C com 1 dia de hidratação, com destaque para os picos na faixa 2θ entre (B) 8 a 20 ° e (C) 30 a 35 °.



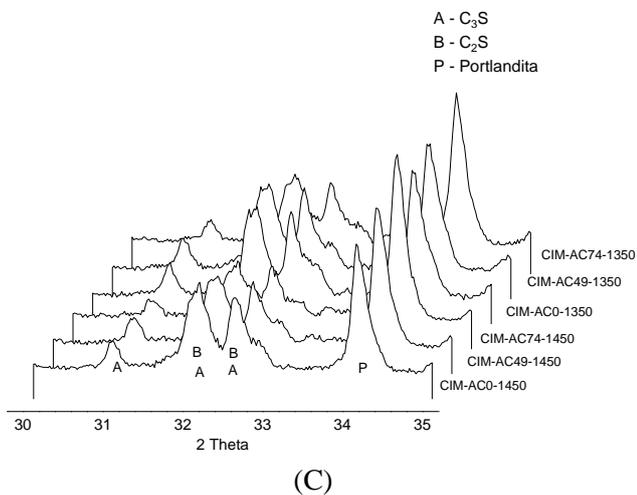
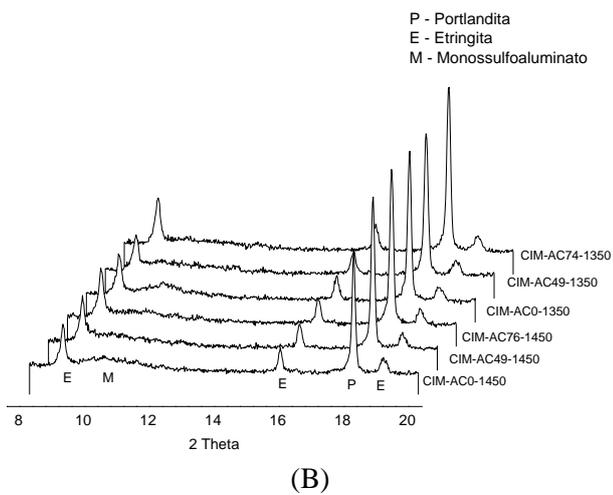
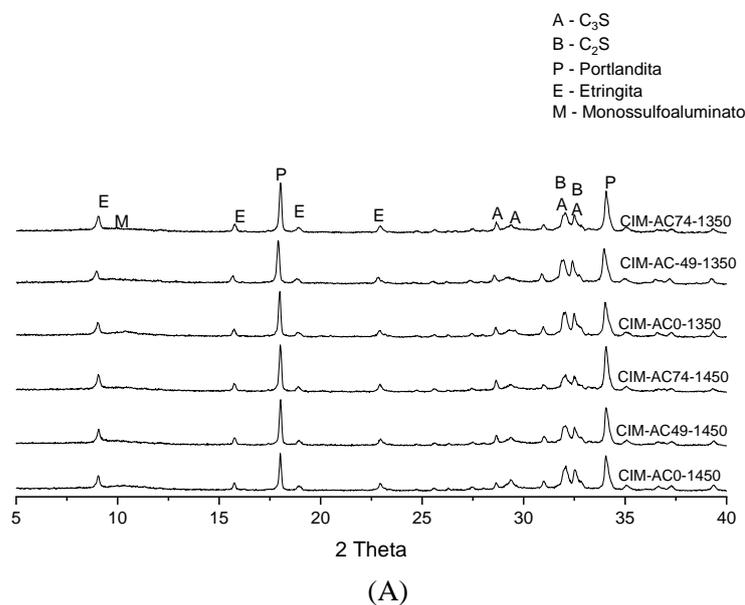
Fonte: O Autor.

Figura 75. Difratograma das pastas de cimento hidratada sem e com adição de RCA, obtidas nas temperaturas de 1450 °C e 1350 °C com 3 dias de hidratação, com destaque para os picos na faixa 2θ entre (B) 8 a 20° e (C) 30 a 35 °.



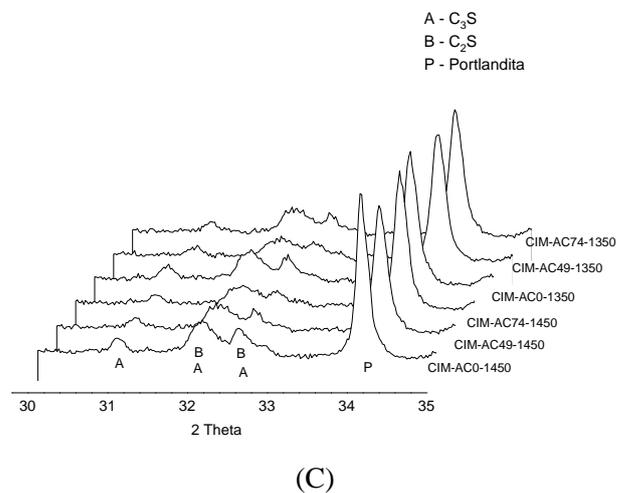
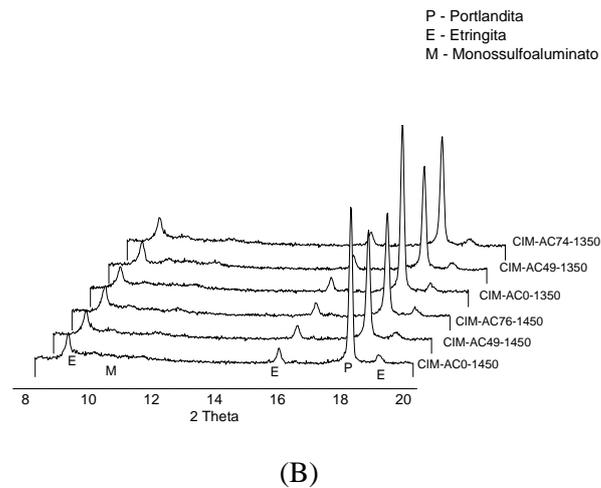
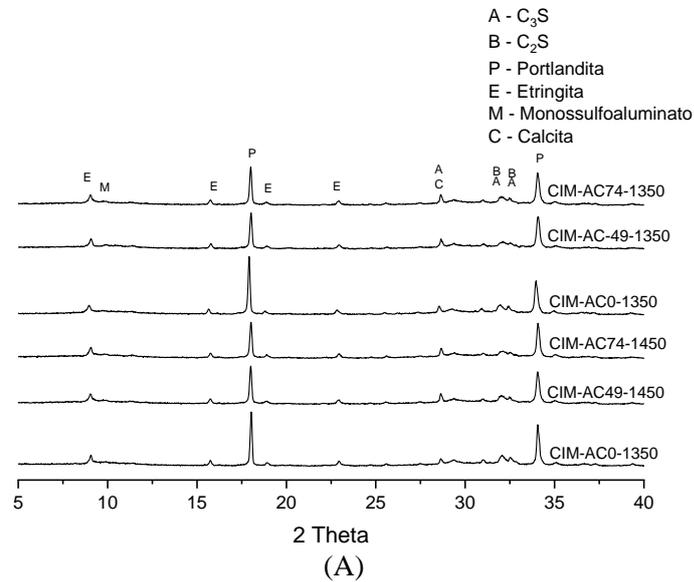
Fonte: O Autor.

Figura 76. Difratoograma das pastas de cimento hidratada sem e com adição de RCA, obtidas nas temperaturas de 1450 °C e 1350 °C com 7 dias de hidratação, com destaque para os picos na faixa 2θ entre (B) 8 a 20° e (C) 30 a 35 °.



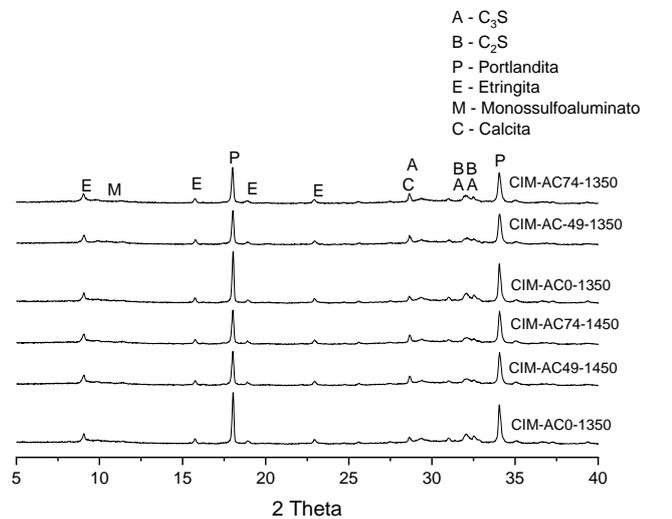
Fonte: O Autor.

Figura 77. Difratoograma das pastas de cimento hidratada sem e com adição de RCA, obtidas nas temperaturas de 1450 °C e 1350 °C com 28 dias de hidratação, com destaque para os picos na faixa 2θ entre (B) 8 a 20° e (C) 30 a 35°.

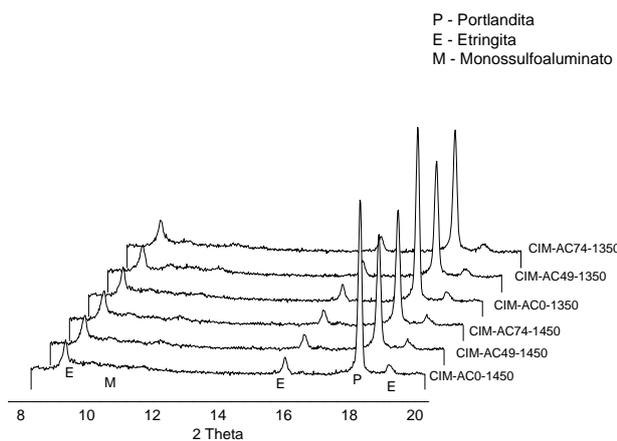


Fonte: O Autor.

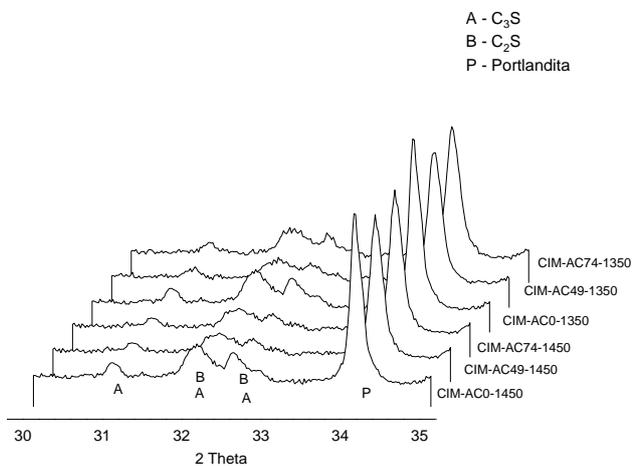
Figura 78. Difratograma das pastas de cimento hidratada sem e com adição de RCA, obtidas nas temperaturas de 1450 °C e 1350 °C com 91 dias de hidratação, com destaque para os picos na faixa 2θ entre (B) 8 a 20° e (C) 30 a 35°.



(A)



(B)



(C)

Fonte: O Autor.

Ademais, a partir dos 28 dias (Figuras 77 e 78), observou-se a formação da fase mineralógica calcita que deve estar relacionado ao fato da portlandita ter reagido com o CO₂ presente na atmosfera, durante a preparação das amostras.

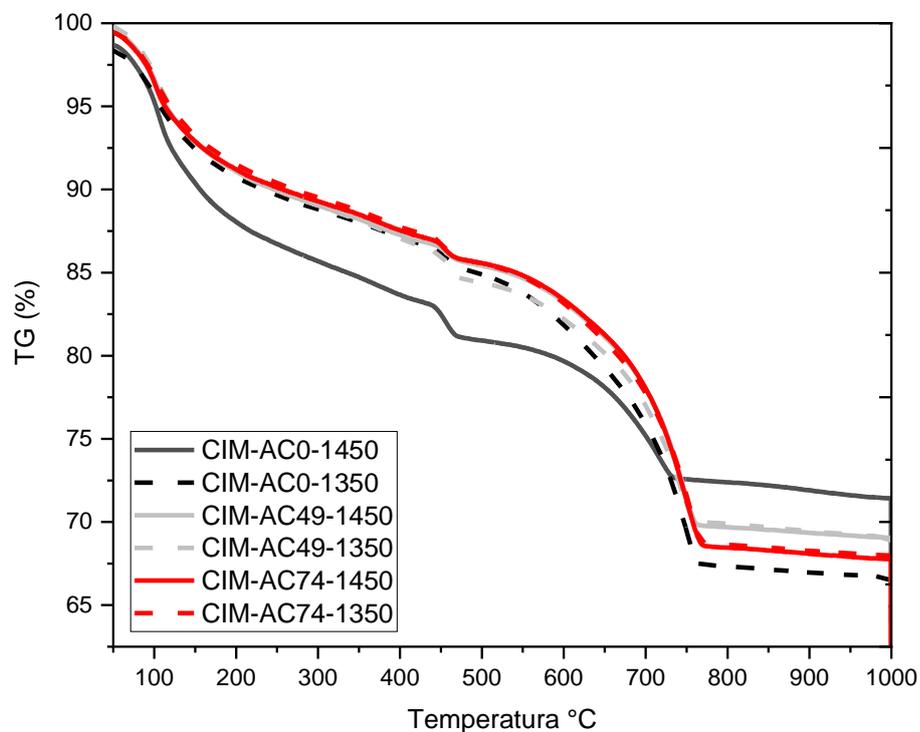
Por meio da análise da difração de raios-X, é possível observar grande diferença na hidratação inicial dos cimentos com RCA, em relação ao cimento de referência. Por outro lado, ainda de acordo com esta análise, observa-se que os cimentos CIM-0, CIM 49 e CIM-AC74, produzidos nas temperaturas de 1350 °C e 1450 °C, apresentam teores similares de produtos hidratados, não havendo diferenças significativas na cinética da hidratação. No estudo realizado por Yvon e Sharrock (2011) também observou que a adição de RCA na produção de clínqueres não afetou a hidratação das matrizes cimentícias em idades mais avançadas. Em consonância, Ambrosius, Gundlach e Kieser (1996), observaram que o RCA cominuído com granulometria inferior a 75 µm pode ser utilizado como substituição parcial ao calcário (15%), não afetando as reações de hidratação.

5.4.3.4. Análise de pastas de cimento hidratada por análise termogravimétrica

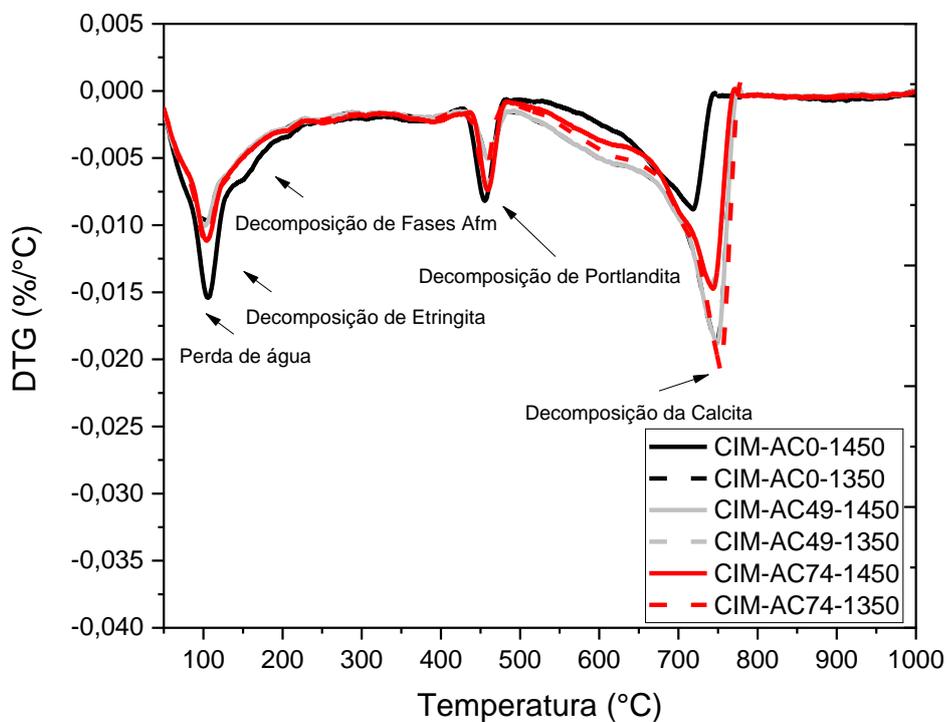
Por meio das análises termogravimétricas (Figuras 79) foi possível complementar as informações também observadas nas análises de difratometria e calorimetria isotérmica. A partir destes resultados, observa-se que não há diferença significativa no teor de portlandita (CH) nas pastas de cimentos com incorporação de RCA nos teores de 49% e 74%, aos 91 dias, quando comparado ao cimento sem adição de resíduo em diferentes temperaturas. Quanto ao teor de água quimicamente combinada, observou-se também que não houve uma diferença significativa entre os cimentos produzidos em escala laboratorial nas diferentes temperaturas (Tabela 23). Ademais, observou-se que o teor de carbonato de cálcio das pastas com RCA foi superior ao da pasta referência, o que pode está relacionado ao fenômeno da carbonatação

A partir destes resultados, observa-se que não há diferença significativa no teor de portlandita (CH) nas pastas de cimentos com incorporação de RCA nos teores de 49% e 74%, aos 91 dias, quando comparado ao cimento sem adição de resíduo em diferentes temperaturas.

Figura 79. Curvas Termogravimétricas (TG e DTG) das pastas produzidas com os cimentos sem e com adição de RCA, obtidas nas temperaturas de 1450 °C e 1350 °C, após 91 dias de hidratação.



(A)



(B)

Fonte: O Autor.

Tabela 23. Quantificação das perdas de massa das pastas associadas aos fenômenos observados em pastas de cimentos produzidos sem (AC-0) e com FRG, aos 91 dias de idade.

Cimentos	Água livre, AFt e AFm (%)	Água quimicamente combinada (%)	Portlandita (%)	Calcita (%)	Perda de massa total (%)
	Até 105 °C	105 – 550 °C	450 – 550 °C	550 – 800 °C	25 – 1000 °C
CIM-AC0-1450	12,00	2,10	4,90	9,30	27,40
CIM-AC0-1350	11,55	0,95	5,02	15,05	30,47
CIM-AC49-1450	9,50	0,99	5,45	14,50	30,44
CIM-AC49-1350	10,50	0,60	4,43	15,45	30,67
CIM-AC74-1450	8,80	0,93	5,12	11,40	26,25
CIM-AC74-1350	8,22	1,03	4,98	15,80	30,03

Fonte: O Autor.

A partir dos ensaios que acompanharam a evolução da hidratação, ao longo de 91 dias, foi possível perceber que a incorporação do RCA, nos diferentes teores adotados e em diferentes temperaturas, não afetou a formação dos produtos hidratados nem o desenvolvimento das reações de hidratação de maneira significativa. Schoon *et al.* (2012), ao analisarem o processo de hidratação de cimentos produzidos com RCA, observaram também que as reações foram aceleradas apenas nas primeiras horas.

5.4.3.5. Resistência mecânica

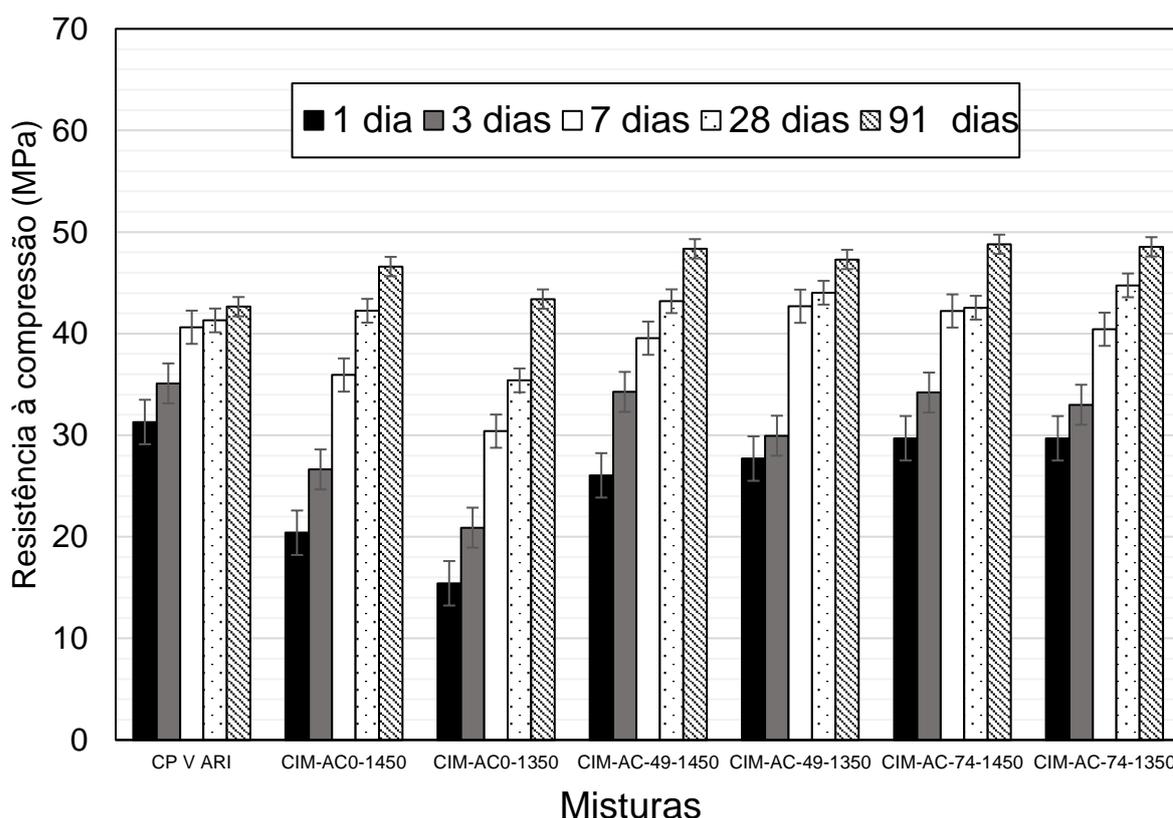
A resistência à compressão axial das pastas dos cimentos produzidos foi analisada nas idades de 1, 3, 7, 28 e 91 dias, utilizando quatro corpos de prova para cada cimento, por idade. Os resultados são apresentados na Figura 80. Além disso, nas Tabelas 24 e 25 são apresentados os resultados da análise estatística ANOVA.

Para as pastas confeccionadas com cimentos produzidos a temperaturas de 1350 °C e 1450 °C foi possível observar, nos primeiros dias de hidratação, um aumento da resistência à compressão axial dos cimentos produzidos com RCA quando comparados aos de referência. Tal acréscimo pode ser proveniente do aumento de C₃S disponível nos cimentos produzidos

com RCA, comportamento também verificado por Older e Zhang (1997) que adicionaram até 1,80% de SO_3 à farinha e observaram um desenvolvimento de resistência à compressão axial acelerado. Ainda de acordo com estes resultados, notou-se que não há diferença significativa na resistência à compressão entre os cimentos produzidos com 49% e 74% de RCA.

Aos 28 dias, as resistências à compressão axiais de todos os cimentos, independente da presença do RCA e da temperatura de clinquerização foram semelhantes. Stanek e Sulovsky (2002) e Taylor (1997) relatam que cimentos com maiores teores de belita podem apresentar uma taxa de hidratação mais lenta, levando ao aumento da resistência do cimento em idades mais avançadas.

Figura 80. Resistência à compressão axial das pastas produzidas com os cimentos de referência (CIM-AC0) e com adição de 49% e 74% de RCA em substituição à mistura argila + calcário, produzidos nas temperaturas de 1350 °C e 1450 °C, aos 1, 3, 7, 28 e 91 dias.



Fonte: O Autor.

Estudos realizados por Zhou *et al.* (2018) relataram que os cimentos com até 1,5% de SO_3 na farinha do clínquer, após 1 dia de hidratação, apresentaram aumento de 13% da resistência mecânica quando comparados ao cimento sem adição de SO_3 mas, aos 28 dias de cura, o

aumento foi de apenas 9,50%. Yamashita *et al.* (2020) também observaram que a resistência à compressão, após 3 dias de hidratação, aumentou para clínqueres com até 1,20% de SO₃, diminuindo após 28 dias.

Ademais, foi possível observar que a resistência da pasta de cimento CP V ARI comercial, utilizado como referência externa, aos 7 dias (31,10 MPa) é superior à dos demais tipos de cimento, devido ao elevado teor de alita, além das condições industriais de processamento. No entanto, vale ressaltar que os valores de resistência à compressão das pastas de cimento produzidos com a incorporação do RCA são comparáveis aos das pastas de cimento Portland comum.

Tabela 24. Resumo da análise estatística ANOVA da resistência mecânica das pastas de cimento produzidas com RCA à 1350 °C quando comparadas as amostras de referência (sem RCA).

Idade	SQ	GL	MQ	F	P	Fc	Efeito Significativo
1 dia (AC-1350)	415,49	2,00	207,74	32,09	0,00	4,26	Sim
3 dias (AC-1350)	358,43	2,00	179,21	35,52	0,00	4,26	Sim
7 dias (AC-1350)	283,67	2,00	141,84	9,85	0,01	4,74	Sim
28 dias (AC-1350)	143,98	2,00	71,99	5,76	0,03	4,46	Sim
91 dias (AC-1350)	11,78	2,00	5,89	0,32	0,73	4,26	Não

Fonte: O Autor.

Tabela 25. Resumo da análise estatística ANOVA da resistência mecânica das pastas de cimento produzidas com RCA à 1450 °C quando comparadas as amostras de referência (sem RCA).

Idades	SQ	GL	MQ	F	P	Fc	Efeito Significativo
1 dia (AC-1450)	90,26	2,00	45,13	10,82	0,01	4,74	Sim
3 dias (AC-1450)	522,23	2,00	261,11	4,87	0,03	3,89	Sim
7 dias (AC-1450)	126,47	2,00	63,24	3,96	0,06	4,26	Não
28 dias (AC-1450)	1,26	2,00	0,63	0,04	0,96	4,26	Não
91 dias (AC-1450)	17,43	2,00	8,71	0,47	0,64	4,26	Não

Fonte: O Autor.

5.4.3.6. Análise da expansibilidade das pastas de cimento

A Tabela 26 apresenta os resultados da expansibilidade a frio dos cimentos de referência e contendo 49% e 74% de RCA, produzidos a 1350 °C e 1450 °C, obtidos a partir das agulhas de Le Chatelier.

Tabela 26. Expansibilidade a frio dos cimentos dos cimentos de referência (CIM-AC0), CP V ARI e com adição de 49% e 74% de RCA em substituição à mistura argila + calcário, produzidos nas temperaturas de 1350 °C e 1450 °C.

Cimentos	Expansibilidade (mm)
CP V ARI	0,48 ± 0,23
CIM-AC0-1350	1,20 ± 0,30
CIM-AC49-1350	3,00 ± 0,10
CIM-AC74-1350	3,20 ± 0,30
CIM-AC0-1450	0,65 ± 0,23
CIM-AC49-1450	0,95 ± 0,25
CIM-AC74-1450	1,00 ± 0,20
Limite Normativo - NBR 11582 (ABNT, 2018)	< 5,00

Fonte: O Autor.

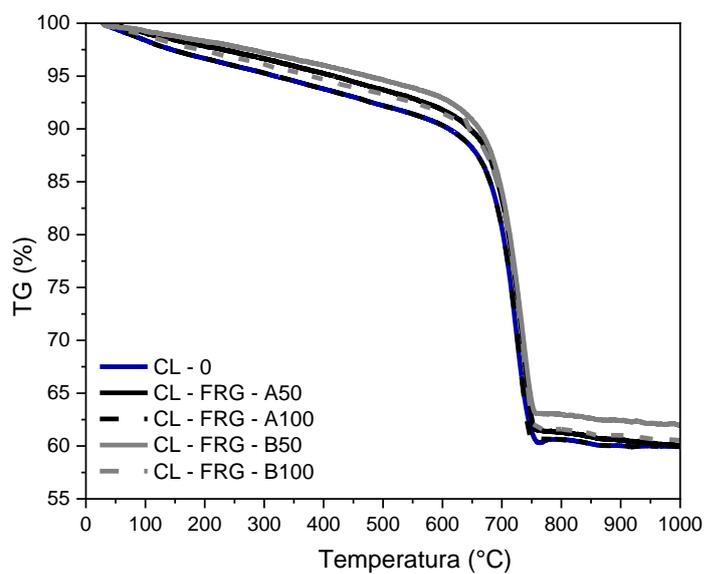
Os cimentos contendo RCA e produzidos a 1350 °C apresentaram uma expansibilidade a frio de 3,00 mm (CIM-49AC-1350) e 3,20 mm (CIM-74AC-1350), enquanto aqueles produzidos a 1450 °C apresentaram uma expansibilidade de 0,95 mm (CIM-49AC-1450) e 1,0 mm (CIM-74AC-1450), respectivamente. Além disso, vale ressaltar que as pastas de cimento confeccionadas com o cimento CP V ARI apresentaram uma expansibilidade de apenas 0,48 mm. Foi possível observar que houve um aumento da expansibilidade dos cimentos com adição de RCA quando comparados aos cimentos de referência CIM-AC0-1350, CIM-AC-1350 e CP V ARI. O aumento desta expansibilidade dos cimentos produzidos provavelmente está relacionado ao elevado teor de periclásio (até 11,50%) presente nos clínqueres confeccionados com RCA. Porém, apesar da incorporação do RCA nos clínqueres Portland proporcionar aumento da expansibilidade das matrizes produzidas.

5.5. ANÁLISE AMBIENTAL DOS CIMENTOS COM FRG E RCA

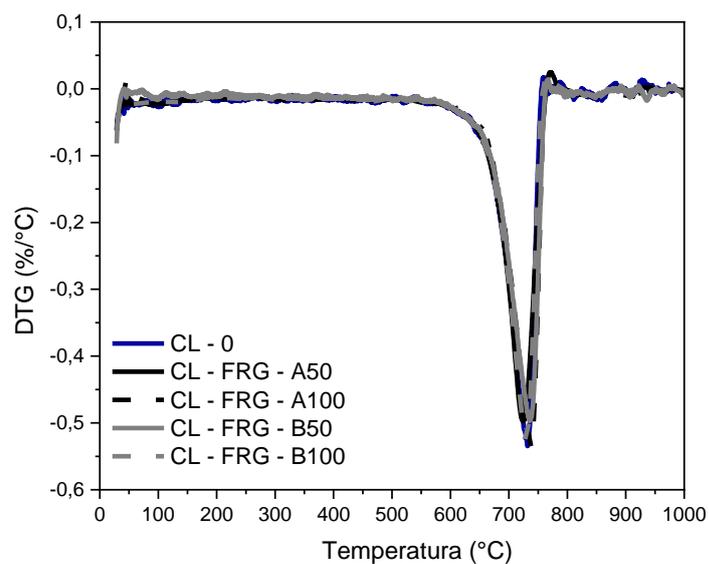
5.5.1. Cimentos produzidos com adição de FRG à farinha do clínquer

As curvas das análises termogravimétricas das farinhas com 50% e 100% de FRG, usadas na produção dos clínqueres produzidos, são apresentadas na Figura 81.

Figura 81. Curvas termogravimétricas (TG/DTG) das farinhas sem (CL-0) e com FRG A e B.



(A)



(B)

Fonte: O Autor.

Nas curvas termogravimétricas é observada uma perda de massa constante entre 50 °C e 600°C que se deve à saída de água dos argilominerais presentes na argila. É possível observar, ainda, um evento térmico entre 600 e 800 °C que corresponde à descarbonatação do CaCO_3 , liberando CO_2 (BRANDŠTETR *et al.* 1997).

A estimativa apresentada quanto à emissão de CO_2 é associada apenas à descarbonatação das matérias-primas, não sendo considerada a emissão decorrente dos demais processos, como uso de combustíveis fósseis para a clínquerização, moagem e o transporte. Observou-se que, para cada tonelada de farinha de referência (CL-0), são gerados cerca de 300 kg de CO_2 com a produção de 600 kg de clínquer ao final do processo (considerando uma perda total de 39% durante o processo de clínquerização). Assim, conclui-se que cada tonelada de clínquer produzida gera cerca de 491,80 kg de CO_2 .

Em uma análise comparativa entre o comportamento térmico das farinhas, observou-se que não existe uma diferença significativa da emissão de CO_2 entre a farinha de referência e aquelas com adição dos finos. Este resultado pode estar associado ao fato de as misturas com adição apresentarem uma redução, em média, inferior a 2,00% de calcário (ver Tabela 27). Resultado semelhante também foi obtido por Schoon *et al.* (2019) em um estudo em que incorporaram 18,8% dos resíduos gerados a partir de finos de rochas graníticas, substituindo a argila e reduzindo uma pequena quantidade de calcário. A partir destes dados, observou-se que não houve uma redução significativa da emissão de CO_2 em clínqueres produzidos com FRG.

Tabela 27. Principais eventos identificados em ensaios de termogravimetria de farinhas e suas respectivas perdas de massa.

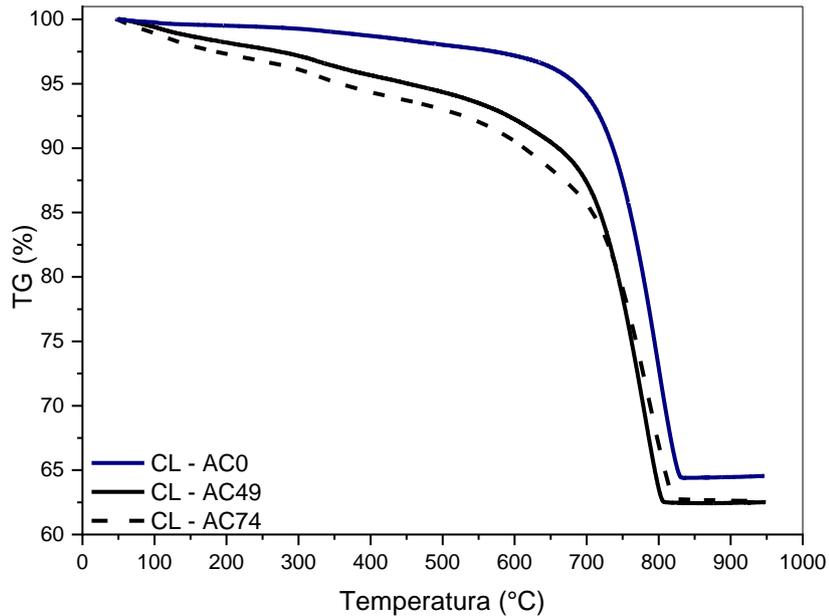
Misturas	Descarbonatação (%)	Emissão de CO_2 por tonelada de clínquer		Redução ou Aumento da emissão de CO_2 por tonelada de clínquer (%)	
		Farinha (kg/t)	Clínquer (kg/t)	Farinha (%)	Clínquer (%)
CL-0	30,00	300,00	491,80	--	--
CL-FRG-A50	30,50	305,00	494,00	+1,660	+0,44
CL-FRG-A100	29,70	297,00	486,00	-1,000	-1,01
CL-FRG- B50	29,50	295,00	484,00	-1,670	-0,85
CL-FRG-B100	29,90	299,00	487,00	-0,330	-0,81

Fonte: O Autor.

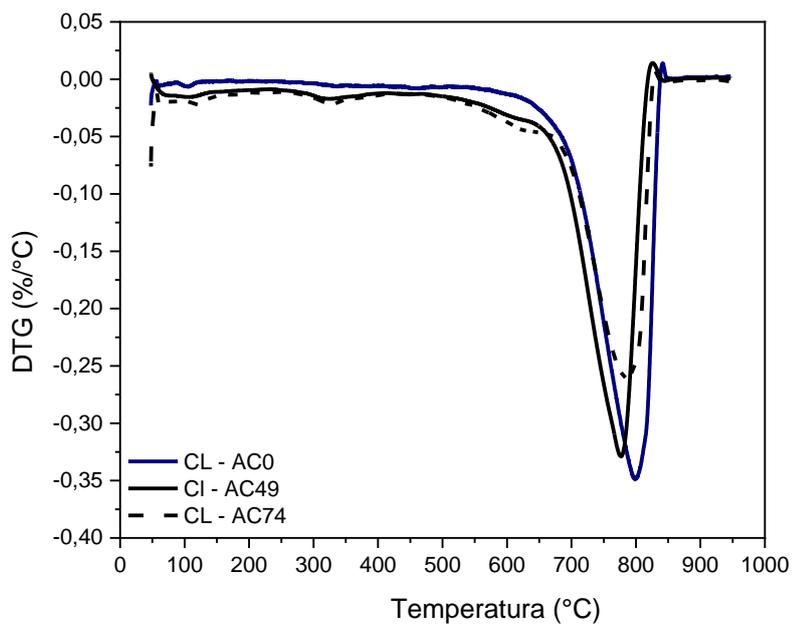
5.5.2. Cimentos produzidos com adição de RCA à farinha do clínquer

As curvas das análises termogravimétricas das farinhas produzidas com 49% e 74% de RCA, usadas para produzir os clínqueres experimentais, são apresentadas na Figura 82.

Figura 82. Curvas termogravimétricas (TG/DTG) das farinhas sem (CL-0) e com RCA.



(A)



(B)

Fonte: O Autor.

De acordo com a Tabela 28 observa-se que para cada tonelada de farinha de referência (CL-0) são gerados cerca de 335 kg de CO₂ (produção de 665 kg de clínquer ao final do processo. Considerando uma perda total de 35,55% durante o processo de clínquerização, conclui-se que para cada tonelada de clínquer produzida, são gerados cerca de 503,76 kg de CO₂.

Tabela 28. Principais eventos identificados em ensaios de termogravimetria de farinhas e suas respectivas perdas de massa.

Misturas	Descarbonatação (%)	Emissão de CO ₂ /tonelada de clínquer		Redução da emissão de CO ₂ por tonelada de clínquer (%)	
		Farinha (kg/t)	Clínquer (kg/t)	Farinha (%)	Clínquer (%)
CL-AC0	33,55	335,00	503,76	--	--
CL-AC49	31,90	319,01	468,45	-4,77	-7,00
CL-AC74	30,36	303,06	434,84	-9,53	-13,68

Fonte: O Autor.

Em uma análise comparativa entre o comportamento térmico das farinhas, observa-se que há uma diferença significativa na emissão de CO₂ para a produção do clínquer CL-AC0 (503,76 kg de CO₂) em comparação aos clínqueres provenientes das farinhas com 49% (CL-AC49) e 74% (CL-AC74) de RCA, que emitiram cerca de 468,45 kg e 434,84 kg de CO₂, respectivamente. A partir desta análise, notou-se que todos os clínqueres com incorporação de RCA emitem menos CO₂ quando comparados ao clínquer de referência, com uma redução de 7,00% (CL-AC49) e 13,68% (CL-AC74), consequência do menor teor de calcário presente no RCA.

Em pesquisa recente, Costa e Ribeiro (2020) também verificaram uma redução na emissão de CO₂ entre 2,4 e 8,1% em clínqueres Portland produzidos com resíduos de construção civil em substituição à mistura calcário + argila.

A Tabela 31 apresenta uma análise comparativa entre a energia consumida durante a etapa de clínquerização para os cimentos produzidos a 1350 °C com adição de 74% de RCA e a 1450°C, sem adição de RCA.

De acordo com esta análise, é possível observar que, para os clínqueres calcinados com RCA, houve um menor tempo para alcançar a temperatura de patamar (1350 °C), uma vez que, conforme discutido anteriormente, o RCA atua como mineralizante no processo de clinquerização, devido à presença de SO₃, formando teores consideráveis de alita em temperaturas mais baixas.

Tabela 29. Comparação de consumo energético por tonelada de clínquer produzido.

Parâmetro	Misturas	
	CL-AC0-1450	CL-AC74-1350
Temperatura (°C)	1450	1350
Tempo total (h)	3,12	2,95
Potência consumida (kW.h)	4,32	3,88
Energia consumida (kW.h/kg)	14,39	12,93
Redução de consumo energético (%)	--	10,13

Fonte: O Autor.

Quanto ao consumo de energia, em condições de laboratório, todos os clínqueres Portland consumiram 14,39 kW.h / kg produzidos a uma temperatura de 1450 °C (tempo total de queima de 3,12 h; energia elétrica do forno elétrico durante a queima de 4,32 kW.h). Para o clínquer produzido à temperatura de 1350 °C (tempo total de queima de 2,95 h; potência do forno elétrico na queima de 3,88 kWh), resultou em um consumo de energia de 12,93 kW.h / kg.

Assim, verificou-se uma redução significativa do consumo energético (10,13%), ao produzir clínqueres a 1350 °C. Este resultado é bastante significativo, uma vez que o consumo de energia no processo de clinquerização representa cerca de 80% do consumo energético da indústria cimenteira (BAJAY, 2009) e entre 12 e 15% do consumo energia total da indústria (ALI *et al.* 2011).

Singh e Subramaniam (2019) também observaram uma redução do consumo energético no processo de clinquerização ao adicionar resíduos com características mineralizantes ao processo. Mesmo comportamento foi verificado por Mariani *et al.* (2019) ao adicionarem 1,29% de minério não reagido (MNR), com teor equivalente a 0,5% de TiO₂, na produção de clínqueres, contribuindo para a aceleração das reações, além do aumento da fase líquida e dos

cristais de silicato, reduzindo a temperatura de clínquerização para 1340 °C, o que representou uma redução de 7,60% no consumo energético, em comparação aos clínqueres de referência, produzidos a 1450°C.

Assim, embora seja uma estimativa parcial, observa-se uma redução significativa da emissão de CO₂ e no consumo energético para clínqueres produzidos com RCA. Além disso, é apresentada uma alternativa economicamente e tecnicamente viável de destinação apropriada para o RCA, o que não ocorre atualmente, visto que, no Brasil, este resíduo é destinado a aterros sanitários.

No entanto, a limitação deste trabalho é o fato do forno utilizado ter uma potência inferior aos fornos comumente utilizados em escala industrial. Assim, não é possível comparar os resultados de consumo de energia encontrados neste trabalho com os valores obtidos em fornos industriais.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos é possível apresentar algumas considerações, respeitando as condições e os limites específicos dos ensaios realizados.

6.1.CIMENTOS PRODUZIDOS COM FINOS DE ROCHA GRANÍTICA

a) Quanto ao uso de FRG na produção de cimentos Portland:

- As amostras estudadas foram testadas em diferentes dosagens, substituindo teores de argila por FRG que variaram entre 25% e 100%. As avaliações e resultados mostraram que há compatibilidade química entre o FRG e as demais matérias-primas constituintes do clínquer, sendo que sua incorporação para o processo de clínquerização não resultou em indicadores negativos das principais características do cimento Portland.

b) Quanto aos clínqueres produzidos com FRG:

- As fases principais do clínquer (C_2S , C_3S , C_3A e C_4AF) foram formadas com a utilização do FRG em substituição parcial à argila;
- A adição de FRG à farinha do clínquer proporcionou uma estabilização do polimorfo M_3 , conforme observado nas análises de difração de raios-X;
- A adição de FRG ao clínquer proporcionou um aumento discreto de C_3A ortorrômbico quando comparado ao clínquer de referência, o que está associado ao fato de o Na_2O e o K_2O presentes no FRG estabilizar esta fase mineralógica.

c) Quanto à cinética de hidratação dos cimentos produzidos com FRG:

- Em relação à análise calorimétrica das pastas de cimento produzidas observou-se que, para as pastas com FRG, houve uma redução do fluxo do calor de hidratação em comparação às pastas produzidas com cimentos produzidos sem finos. Tal fenômeno se deve ao fato da adição de FRG à farinha dos clínqueres proporcionar o aumento do teor do polimorfo M_3 ;
- De acordo com a caracterização mineralógica das pastas dos cimentos com FRG, observou-se que a adição de FRG à farinha do clínquer Portland não afetou a

formação das fases mineralógicas durante o processo de hidratação, ao longo do tempo;

- As pastas de cimento com e sem FRG apresentaram teores de portlandita e água quimicamente combinada similares aos 91 dias.

d) Quanto às características físico-mecânicas dos cimentos produzidos com FRG:

- Há uma redução da área superficial específica (Blaine e B.E.T) dos cimentos produzidos com FRG em comparação ao cimento de referência;
- O desempenho físico-mecânico aos 28 dias das pastas confeccionadas com os cimentos produzidos com FRG (50% e 100%) foi similar ao das pastas confeccionadas com o cimento de referência.

e) Quanto à expansibilidade dos cimentos produzidos com FRG:

- Devido à presença da fase mineralógica periclásio, foi observada uma maior expansibilidade nos cimentos com adição de FRG quando comparados ao cimento referência, apesar de ainda atenderem às exigências da norma NBR 11.582 (ABNT, 1991).

f) Análise ambiental dos cimentos produzidos com FRG:

- Apesar da adição de FRG na produção de clínquer resultar na redução de apenas 2,00% da emissão de CO₂, o uso deste fino apresenta potencial para ser utilizado como substituto parcial ou total da argila na produção do clínquer Portland.

6.2.CIMENTOS PRODUZIDOS COM RESÍDUO DE CIMENTO-AMIANTO

a) Quanto ao uso de RCA na produção de cimentos Portland:

- Foram testadas diferentes adições de RCA, com incorporação à mistura de calcário e argila teores de 24% a 86%. Os resultados mostraram que há compatibilidade química entre o RCA e as demais matérias-primas constituintes do clínquer, sendo que sua incorporação ao processo de clinquerização não resultou em indicadores negativos às principais características do cimento Portland.

b) Quanto aos clínqueres produzidos com RCA:

- As fases principais do clínquer (C_2S , C_3S , C_3A e C_4AF) foram formadas com a utilização do RCA em substituição parcial à mistura calcário e argila;
- O RCA atua como mineralizante, acelerando as reações no processo de clínquerização e aumentando o percentual de alita presente no clínquer. A farinha contendo 74% de incorporação de RCA produzida na temperatura de 1350 °C com 1,27% de SO_3 , resultou em um clínquer com maior teor da fase alita quando comparado aos demais;
- A adição de RCA (adição de até 1,69% de SO_3) ao clínquer proporcionou uma redução do teor de C_3A total. Em relação aos polimorfos desta fase, observou-se um aumento discreto de C_3A ortorrômbico quando comparado ao clínquer de referência (sem RCA).

c) Quanto a cinética de hidratação dos cimentos produzidos com RCA:

- Em relação a análise calorimétrica das pastas de cimento produzidas, observou-se que, para as pastas com RCA, houve um aumento do fluxo do calor de hidratação em comparação às pastas produzidas com cimentos produzidos sem adição de resíduo;
- De acordo com a caracterização mineralógica das pastas dos cimentos com RCA, observou-se um aumento na quantidade de produtos hidratados apenas nas primeiras idades;
- As pastas de cimento com e sem RCA apresentaram teores de portlandita e água quimicamente combinada similares aos 91 dias.

d) Quanto às características físico-mecânicas dos cimentos produzidos com RCA:

- Há uma redução da área superficial específica (Blaine e B.E.T) dos cimentos produzidos com RCA em comparação ao cimento de referência;
- O desempenho físico-mecânico das pastas confeccionadas com os cimentos produzidos com RCA a 1350°C (49% e 74%), aos 91 dias, foi similar ao das pastas confeccionadas à temperatura de 1450°C, possibilitando o seu uso na confecção de matrizes cimentícias;

- Os cimentos confeccionados com RCA apresentaram expansibilidade superior ao verificado no cimento referência, no entanto, atenderam aos limites estabelecidos pela NBR 11582 (ABNT, 1991).

e) Análise ambiental dos cimentos produzidos com RCA:

- A produção experimental de cimento ecoeficiente, utilizando até 74% de RCA apresentou-se como alternativa técnica e ambientalmente adequada, pois além de proporcionar destinação adequada e segura a um resíduo perigoso, eliminando o potencial carcinogênico das fibras de amianto crisotila, reduziu a emissão de CO₂ em até 13,68% e o consumo energético em 10,13%;

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de consolidar o conhecimento a respeito do uso de FRG e RCA na produção de cimentos, sugere-se alguns estudos sejam desenvolvidos e aprofundados:

- Avaliação da reologia de cimentos produzidos com incorporação de FRG e RCA;
- Avaliação da durabilidade matrizes cimentícias produzidas com incorporação de FRG e RCA;
- Avaliação do tempo de pega dos cimentos produzidos com FRG e RCA por meio do método de Vicat;
- Avaliação do ciclo de vida (ACV) do processo de produção de clínquer Portland com utilização de FRG e RCA.

8 REFERÊNCIAS

ABREU, R. F. Caracterização da estrutura de curto alcance de cimentos de cinza de casca de arroz através da espectroscopia por ressonância magnética nuclear de alta resolução. Dissertação de mestrado apresentada para obtenção de título de Mestre em Ciências: Física Aplicada. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

ABDEL-LATIEF, M. A., EL-SAYED, M. I., SHAHIEN, M. G., ZAYED, A. M. A new insight upon the use of weathered basalt as alternative raw material in Portland clinker production. *Ain Shams Engineering Journal*. v. 12, p. 885-896, 2021.

ALI M.M.; RAINA S.J. Kinetics and diffusion studies in CA_2 formation. *Cement Concrete Research*. v.19, 1989, p.47.

ALUJAS, A.; FERNÁNDEZ, R.; QUINTANA, R.; SCRIVENER, K. L.; MAR-TIRENA, F. Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. *Applied Clay Science*, v. 108, 94-101, 2015.

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

ABDEL-LATIEF, M. A., EL-SAYED, M. I., SHAHIEN, M. G., ZAYED, A. M. A new insight upon the use of weathered basalt as alternative raw material in Portland clinker production *Ain Shams Engineering Journal*, v. 12, n. 1, p. 885-896, 2021.

ALMEIDA, S. L. M.; SAMPAIO, J. A. Obtenção de areia artificial com base em finos de pedreiras. n: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, XIX, 2002, Recife, p.263-268.

AMBROSIUS, S.; GUNDLACH, H.; KIESER, J. Thermische Verwertung von Zementgebundenen Asbestprodukten in Zementöfen. ZKG international, v. 49, n. 8, p. 444-453, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). ASTM C563. Standard Guide for Approximation of Optimum SO₃ in Hydraulic Cement, Philadelphia, 2019.

_____. ASTM 563-18: Standard Guide for Approximation of Optimum SO₃ in Hydraulic Cement. West Conshohocken, USA, 8 p., 2018.

_____. ASTM C150 “Standard Specification for Portland Cement,” West Conshohocken, USA, 8 p., 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) NBR 16697: Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

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

_____. NBR 11579: Cimento Portland — Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 µm (no 200). Rio de Janeiro, 2013.

_____. NBR ISO 10004. Resíduos Sólidos – Classificação. Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004

_____. NBR 7215. Cimento Portland - determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1997.

ANASTASIADOU, K.; AXIOTIS, D.; GIDARAKOS, E. Hydrothermal conversion of chrysotile asbestos using near supercritical conditions. Journal of Hazardous Materials, v. 179, p. 926–932, 2010.

ANASTASIOU, C. A., YANNAKOULIA, M., KOSMIDIS, M. H., DARDIOTIS, E., HADJIGEORGIOU, G. M., SAKKA, P., SCARMEAS, N. Mediterranean diet and cognitive

health: initial results from the Hellenic Longitudinal Investigation of Ageing and Diet. *PloS one*, v. 12, p. e0182048, 2017.

ANEPAC, Associação Nacional das Entidades de Produtores de Agregados para Construção.

ARUNTAS H., GURU M., DAYI M., TEKIN I. Utilization of waste marble dust as an additive in cement production. *Materials and Design*. v. 31, p. 4039–4042, 2010.

BAJAY, S. V. Energy Planning Project Latin-American Organization for Energy (OLADE). 2009.

BAQUERIZO, L. G., MATSCHEI, T., SCRIVENER, K. L., SAEIDPOUR, M., WADSÖ, L. Hydration states of AFm cement phases. *Cement and Concrete Research*, 73, 143-157.

BARBOSA, W.; PORTELLA, K. F. Síntese e caracterização das fases minerais C3S, C2S, C3A e C4AF para utilização em cimento tipo Portland. *Cerâmica*, v. 65, p. 54-62, 2019.

BATTAGIN, A. F. Cimento Portland. In: ISAIA, C. G. *Concreto Ciência e Tecnologia*. São Paulo: IBRACON, v. 1, 2011. Cap. 66.

BAUR, I., KELLER, P., MAVROCORDATOS, D., WEHRLI, B., JOHNSON, C. A. Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. *Cement and concrete research*, v. 34, n. 2, p. 341-348, 2004.

BAUR, I., KELLER, P., MAVROCORDATOS, D., WEHRLI, B., JOHNSON, C. A. Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. *Cement and concrete research*, v. 34, n. 2, p. 341-348, 2004.

BAZZONI, A. Study of early hydration mechanisms of cement by means of electron microscopy. Tese apresentada para obtenção do título de doutor da EPFL, Lausanne, 2014.

BEIXING, W.J.Z.M.L.; GUOJU, H.; TUSHENG K. Effects of micro-fines on durability of manufactured sand concrete. *Industrial Construction*, v. 12, 2007.

BELARDI, G.; PIGA, L. Influence of calcium carbonate on the decomposition of asbestos contained in end-of-life products. *Thermochimica Acta*, v. 573, p. 220–228, 2013.

BERNAL, John Desmond; MEGAW, Helen D. The function of hydrogen in intermolecular forces. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, v. 151, p. 384-420, 1935.

BERODIER, E. M. J. Impact of the supplementary cementitious materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration. Tese apresentada para obtenção do título de doutor da EPFL, Lausane, 2015.

BIANCHI, C.; BIANCHI, T. Asbestos between science and myth. A 6,000-year story. *Medicina del Lavoro*, v. 106, n. 2, p. 83–90, 2015.

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, n. 16, p. 3074-3088, 2003.

BLACK, L., BREEN, C., YARWOOD, J., PHIPPS, J., MAITLAND, G. In situ Raman analysis of hydrating C_3A and C_4AF pastes in presence and absence of sulphate. *Journal Advances in Applied Ceramics Structural, Functional and Bioceramics*. v. 105, 2006, p. 209-2016.

BLOISE, A.; CATALANO, M.; GUALTIERI, A. F. Effect of grinding on chrysotile, amosite and crocidolite and implications for thermal treatment. *Minerals*, v. 8, n. 4, 2018.

BLOISE, Andrea; CATALANO, Manuela; GUALTIERI, Alessandro Francesco. Effect of grinding on chrysotile, amosite and crocidolite and implications for thermal treatment. *Minerals*, v. 8, n. 4, p. 135, 2018.

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

BOGUSH, A. A., STEGEMANN, J. A., ZHOU, Q., WANG, Z., ZHANG, B., ZHANG, T., WEI, J. Co-processing of raw and washed air pollution control residues from energy-from-waste facilities in the cement kiln. *Journal of Cleaner Production*, 254, 119924, 2020.

BRANDŠTETR, J.; HAVLICA, J.; ODLER, I. Properties and use of solid residue from fluidized bed coal combustion In: CHANDRA, S. *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*. Noyes Publications. Westwood, USA, 1997.

BRITISH BROADCASTING CORPORATION (BBC). Climate change: The massive CO₂ emitter you may not know about. 2018. Disponível em: <www.bbc.com/news/science-environment-46455844> Acesso em: mai. 2020.

BULLARD, J. W.; JENNINGS, H. M.; LIVINGSTON, R. A.; NONAT, A. SCHERER, G. W.; SCHWEITZER, J. S.; SCRIVENER, K, L.; THOMAS, J. J. Mechanisms of cement hydration. *Cement & Concrete Research*. Elsevier Ltd, vol. 41. p. 1208-1223, 2011.

BURUBERRI, L. H., SEABRA, M. P., LABRINCHA, J. A. Preparation of clinker from paper pulp industry wastes. *Journal of Hazardous Materials*. v. 286, 2015, p. 252-260.

BUSING, William R.; LEVY, Henri A. High-speed computation of the absorption correction for single-crystal diffraction measurements. *Acta Crystallographica*, v. 10, n. 3, p. 180-182, 1957.

BUTTLER, A. M. Concreto com agregados graúdos reciclados de concreto: influência da idade de reciclagem nas propriedades dos agregados e concretos reciclados. 2003. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

CALMON, J.L; TRISTÃO, F.A; LORDÊLLO, F.S.S; SILVA, S.A. Aproveitamento do resíduo do corte de granit para produção de argamassas de assentamento. In: II Simpósio Brasileiro de Tecnologia das argamassas, Anais. Salvador, BA: ANTAC, p. 64-75. 1997.

CAO, Liu et al. Process to utilize crushed steel slag in cement industry directly: Multi-phased clinker sintering technology. *Journal of Cleaner Production*, v. 217, p. 520-529, 2019.

CARBON BRIEF CHATHAM HOUSE. Q&A: Why cement emissions matter for climate change. 2018. Disponível em: <<https://www.carbonbrief.org/qa-why-cement-emissions-matter-for-climate-change>>. Acesso em: 17 junho. 2020.

CARLES-GIBERGUES, A., CYR, M., MOISSON, M., RINGOT, E. A simple way to mitigate alkali-silica reaction. *Materials and Structures*, v. 41, n. 1, p. 73-83, 2008.

CARNEIRO, G.O; SANTOS, T. A.; SIMONELLI, G; CILLA, M. S.; RIBEIRO, D. V. DIAS, C. M. R. Thermal Treatment Optimization of Asbestos Cement Waste (ACW) Potentializing its use as alternative binder. *Journal of Cleaner Production*, p. 128801,2021.

CARRIJO, Priscila Meireles. Análise da influência da massa específica de agregados graúdos provenientes de resíduos de construção e demolição no desempenho mecânico do concreto. 2005. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

CAVALLO, A.; RIMOLDI, B. Chrysotile asbestos in serpentinite quarries: a case study in Valmalenco, Central Alps, Northern Italy. *Environmental Science Processes & Impacts*, v. 15, n. 7, p. 1293–1468, 2013.

CENTURIONE, S. L. Influência das Características das Matérias-Primas no Processo de Sinterização do Clínquer Portland. São Paulo, 1993. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

CHATTERJEE, A. K. Chemistry and engineering of the clinkerization process — Incremental advances and lack of breakthroughs. *Cement and Concrete Research*. v.41, p. 624-641, 2011.

CHEN, I. A.; JUENGER, M. C. G. Incorporation of Waste Materials into Portland Cement Clinker Synthesized from Reagent-Grade Chemicals. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 6, p. 2617-2627, 2009.

CHOU DHURY, S. HASHM. Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials. 1^a ed. Austrália: Elsevier, 2020, 481 p.

CLAVERIE, J., KAMALI-BERNARD, S., CORDEIRO, J. M. M., BERNARD, F. Assessment of mechanical, thermal properties and crystal shapes of monoclinic tricalcium silicate from atomistic simulations. Cement and Concrete Research, v. 140, 106269, 2021.

COLANGELO, F., CIOFFI, R., LAVORGNA, M., VERDOLOTTI, L., & DE STEFANO, L. Treatment and recycling of asbestos-cement containing waste. Journal of Hazardous Materials, v. 195, p. 391–397, 2011.

COLVILLE, A. A.; GELLER, S. The crystal structure of brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, v. 27, p. 2311-2315, 1971.

CONSTANTINIDES, G.; ULM, F. J. The nanogranular nature of C-S-H. Journal of the Mechanics and Physics of Solids. v. 55, p. 64 - 90, 2007.

CORINALDESI, V., MORICONI, G., NAIK, T. Characterization of marble powder for its use in mortar and concrete. Construction and building materials, v. 24, p. 113-117, 2010.

CORINALDESI, V., MORICONI, G., NAIK, T. R. Characterization of marble powder for its use in mortar and concrete. Construction and building materials, v. 24, n. 1, p. 113-117, 2010.

COSTA, E. B., NOBRE, T. R. S., GUERREIRO, A. Q., MANCIO, M., KIRCHHEIM, A. P. Clínquer Portland com reduzido impacto ambiental. Ambiente Construído. v. 13, p. 75-86, 2013.

COSTA, E. B.; RODRÍGUEZ, E. D.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L.; GOBBO, L. A.; KIRCHHEIM, A. P. Production and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements derived from aluminium anodising sludge. Construction and Building Materials, v. 122, p. 373-383, 2016.

COSTA, F. N.; RIBEIRO, D. V. Reduction in CO₂ emissions during production of cement, with partial replacement of traditional raw materials by civil construction waste (CCW). *Journal of Cleaner Production*, v. 276, p. 123302, 2020.

CUESTA, A.; LOSILLA, E. R.; ARANDA, M. A. G.; SANZ, J.; DE LA TORRE, A. Reactive belite stabilization mechanisms by boron-bearing dopants. *Cement and Concrete Research*, v. 42, p. 598–606. 165, 2012.

CUESTA, A.; SANTACRUZ, I.; SANFÉLIX, S. G.; FAUTH, F.; ARANDA, M. A. G.; DE LA TORRE, A. G. Hydration of C₄AF in the presence of other phases: A synchrotron X-ray powder diffraction study. *Construction and Building Materials*. v. 101, p. 818–827, 2015.

D'AGOSTINO, L. Z.; SOARES, L. O uso de finos de pedreira de rocha graníticognáissica em substituição às areias naturais na elaboração de argamassa. *Geociências*, v. 22, p. 65–73, 2003.

DA, Y., HE, T., SHI, C., LIN, Y. Utilizing titanium-containing pickling sludge to prepare raw meal for clinker production. *Construction and Building Materials*, v. 268, 121216, (2021).

DAL MOLIM, D. C.; KIRCCHEIM, A. P. Técnicas experimentais para avaliar microestrutura. In: *Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia dos materiais: conceitualização, ciência dos materiais, rochas e solos, aglomerantes minerais*. São Paulo, 2017.

DE LA TORRE AG, MORSLI K, ZAHIR M, ARANDA M.A.G. In situ synchrotron powder diffraction study of active belite clinker. *Journal Applie Crystallogry*. v. 40,p. 999, 2007

DE LA TORRE, M.A. Estudo de cimentos por meio do método de Rietveld. Tese apresentada a Universidade de Málaga para obtenção do título de doutor, 2003.

DE LENA, E., SPINELLI, M., GATTI, M., SCACCABAROZZI, R., CAMPANARI, S., CONSONNI, S., ROMANO, M. C. Techno-economic analysis of calcium looping processes for low CO₂ emission cement plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 82, p. 244-260, 2019.

DEHWAH, H. A. F. Mechanical properties of self-compacting concrete incorporating quarry dust powder, silica fume or fly ash. *Construction and Building Materials*, v. 26, n. 1, p. 547-551, 2012.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Sumário Mineral. 2015.

DIAMOND, S. The microstructure of cement past and concrete - a visual primer. *Cement and Concrete Research*, v. 266, p. 919-933, 2004.

DIAS, C.M.R. Fibrocimentos com gradação funcional. 2011. 156 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2011.

DONALDSON, K. TRAN, L. An introduction to the short-term toxicology of respirable industrial fibres. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, v. 553, p. 5-9, 2004.

DUBINA, E., PLANK, J., BLACK, L. Impact of water vapour and carbon dioxide on surface composition of C₃A polymorphs studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Cement and Concrete Research*. v. 73, p. 36-41, 2015.

DURDZIŃSKI, P. T.; BEN HAHHA, M.; ZAJAC, M.; SCRIVENER, K. L. Phase assemblage of composite cements. *Cement and Concrete Research*. v. 99, p. 172-182, 2017.

EL-SAYED, H. A.; FARAG, A. B.; KANDEEL, A. M.; YOUNES, A. A., YOUSEF, M. M. Characteristics of the marble processing powder waste at Shaq El-Thoaban industrial area, Egypt, and its suitability for cement manufacture. *HBRC Journal*. v. 14, p. 171-179, 2018.

EMOTO, T.; BIER, T. A. Rheological behavior as influenced by plasticizers and Hydration kinetics. *Cement and Concrete Research*, v. 37, p. 647-654, 2007.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. Balanço Energético Nacional 2017: Ano base 2016. Rio de Janeiro: EPE, 2017. 296p.

ENGELSEN, C.J. Advanced cementing materials Reduced CO₂ – emissions – Effect of mineralizers in cement production. Building and Infrastructure. Série Texto Técnico, COIN/P1/SO1.1F. Noruega: SINTEF, 2007. 25 p.

FELDMAN, R. F.; SEREDA, P. J. A new model for hydrated portland cement and its practical implications. Research Officer, 1970.

FELEKOGLU, B. Utilisation of high volumes of limestone quarry wastes in concrete industry (self-compacting concrete case). Resources, Conservation and Recycling, v. 51, n. 4, p. 770–791, 2007.

FLANAGAN, D. M. Asbestos. Science for a changing world, p. 26–27, s/n, 2019.

FRENCH, W. J. Quarterly Journal of Engineering Geology, Vol. 24 – Concrete petrography: A review. The Geological Society: 17-48. 2004.

FUKUDA, K.; INOUE, S.; YOSHIDA H. Cationic substitution in tricalcium aluminate. Cement and Concrete Research. v. 33, p. 1771-1775. 2003.

GALBENIS, C. T., TSIMAS, S. Use of construction and demolition wastes as raw materials in cement clinker production. China Particuology, v. 4, p. 83-85, 2006.

GARCÍA-MATÉ, M., ÁLVAREZ-PINAZO, G., LEÓN-REINA, L., DE LA TORRE, A. G., ARANDA, M. A. G. Rietveld quantitative phase analyses of SRM 2686a: A standard Portland clinker. Cement and Concrete Research, v. 115, p. 361-366, 2019

GARTNER, E. HIRAO, H. A review of alternative approaches to the reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete. Cement and Concrete research, v. 78, p. 126-142, 2015.

GARTNER, E. M. A proposed mechanism for the growth of C-S-H during the hydration of tricalcium silicate. Cement e Concrete Resarch. v. 27, p. 665-672, 1998.

GARTNER, E. M. Use of precalciners to remove alkali from raw materials in the cement industry. Final report, July 1978-July 1980. Portland Cement Association, Skokie, IL (USA), 1980.

GHOSH, S. N. IR Spectroscopy. In: Handbook of analytical techniques in the concrete science technology: principles, techniques and applications. Ottawa: Noyes Publications, 2000.

GHOSH, S.N.; HANDOO S.K. Infrared and Raman spectral studies in cement and concrete (review). Cement and Concrete Research. v. 10, p. 771-782. 1980

GIANTOMASSI, F., GUALTIERI, A. F., SANTARELLI, L., TOMASETTI, M., LUSVARDI, G., LUCARINI, G., PUGNALONI, A. Biological effects and comparative cytotoxicity of thermal transformed asbestos-containing materials in a human alveolar epithelial cell line. Toxicology in vitro. v. 214, p. 1521-1531, 2010

GOBBO, L. A. Os Compostos do Clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-x e quantificação por refinamento Rietveld. São Paulo, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GOBBO, L.; SANT'AGOSTINO, L.; GARCEZ, L. C₃A polymorphs related to industrial clinker alkalies content. Cement and Concrete Research, v. 34, p. 657-664, 2004.

GOMES, A. G.; SANTOS, T. A.; ANDRADE NETO, J. S.; RIBEIRO, D. V. Mineralogical analysis of Portland clinker produced from the incorporation of granitic rock fines (GRF). Key Engineering Materials, v. 803, p. 309-313, 2019.

GONÇALVES, J. P.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. Study of the hydration of Portland cement pastes containing ceramic waste thermal analysis. Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 4, p. 83-94, 2006.

GUALTIERI, A. F.; BOCCALETTI, M. Recycling of the product of thermal inertization of cement-asbestos for the production of concrete. *Construction and Building Materials*, v. 25, n. 8, p. 3561–3569, 2011.

GUALTIERI, A. F.; TARTAGLIA, A. Thermal decomposition of asbestos and recycling in traditional ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, p. 1409– 1418, 2000.

GUPTA, D; NATARAJAN, N. Prediction of uniaxial compressive strength of rock samples using density weighted least squares twin support vector regression. *Neural Computing and Applications*, p. 1-8, 2021.

HAO, J., CHENG, G., HU, T., GUO, B., LI, X. Preparation of high-performance building gypsum by calcining FGD gypsum adding CaO as crystal modifier. *Construction and Building Materials*, v. 306, p. 124910, 2021.

Harris, L. V., & Kahwa, I. A. (2003). Asbestos: old foe in 21st century developing countries.

HARRIS, L. V.; KAHWA, I. A. Asbestos: Old foe in 21st century developing countries. *Science of the Total Environment*, v. 307, p. 1–9, 2003.

HERNANDEZ, N.; LIZARAZO-MARRIAGA, J.; RIVAS, M.A. Petrographic characterization of Portlandite crystal sizes in cement pastes affected by different hydration environments. *Construction and Building Materials*, v. 182, s/n, p. 541-549, 2018.

HERRMANN, C. *Manual de Perfuracao de Rocha*, Ed. Poligono, Sao Paulo, pp 416, 1972.

HOLTEN, C. L. M.; STEIN, H. N. Influence of quartz surfaces on the reaction $C_3A+CaSO_4.2H_2O$. *Cement and Concrete Research*, v. p. 291-296, 1977.

HOUSE, GLADA LAHN CHATHAM. *Energy in situations of displacement*. 2018.

HUNTZINGER, D. N.; EATMON, T. D. A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies. *Journal of Cleaner Production*, v. 17, p. 668-675, 2009.

IACOBESCU, R. I., ANGELOPOULOS, G. N., JONES, P. T., BLANPAIN, B., & PONTIKES, Y. Ladle metallurgy stainless steel slag as a raw material in Ordinary Portland Cement production: a possibility for industrial symbiosis. *Journal of Cleaner Production*, v. 112, p. 872-881, 2016.

IACOBESCU, R. I., KOUMPOURI, D., PONTIKES, Y., SABAN, R., & ANGELOPOULOS, G. N. Valorisation of electric arc furnace steel slag as raw material for low energy belite cements. *Journal of hazardous materials*. v. 196, p. 287-29, 2011

IKAI, S., REICHERT, J. R., RODRIGUES, A. V., ZAMPIERI, V. A. Asbestos-free technology with new high toughness polypropylene (PP) fibers in air-cured Hatschek process. *Construction and building materials*, v. 24, n. 2, p. 171-180, 2010.

IRASSAR, E. F., BONAVENTTI, V. L., MENÉNDEZ, G., CARRASCO, M. F. Hidratación y propiedades de cemento ternarios con filler calcáreo y escoria. *Revista Alconpat*, v. 5, p. 84-96. 2015.

ISHIDA, H.; YAMAZAKI, S. SASAKI. K.; OKADA, Y. MITSUDA T. α -Dicalcium Silicate Hydrate: Preparation, Decomposed Phase, and Its Hydration. *Journal of the American Society*. v. 76, p. 1707-1712, 1993.

IWASZKO, J. Making asbestos-cement products safe using heat treatment. *Case Studies in Construction Materials*, v. 10, paper e00221, 2019.

IWASZKO, J.; ZAWADA, A.; LUBAS, M. Influence of high-energy milling on structure and microstructure of asbestos-cement materials. *Journal of Molecular Structure*, v. 1155, p. 51–57, 2018.

JAWED, I.; SKALNY, J.; YOUNG, J. F. Hydration of portland cement. In: Structure and performance of cement. p. 237-318. 1983.

JEHNG, J.Y., SPRAGUE, D.T. HALPERIN, W.P. Pore structure of hydrating cement paste by magnetic resonance relaxation analysis and freezing. Magnetic Resonance Imaging. v. 14, 1996, p. 785-791.

JENNINGS, H. M.; PRATT, P. L. An experimental argument for the existence of a protective membrane surrounding Portland cement during the induction periods. Cement and Concrete Research, v. 9, p. 501-506, 1979.

JESIONOWSKI, T. Modification and characterization of titanium dioxide surface, Pigment & Resin Technology. v. 30, p.287 - 295, 2001.

JO, H., JANG, Y. N., JO, J. H. A low temperature detoxification method for treatment of chrysotile-containing waste roofing slate. Minerals, v. 7, p. 144, 2017

JOHN, E.; MATSCHEI, T. STEPHAN, D. Nucleation seeding with calcium silicate hydrate – A review. Cement and Concrete Research. v. 113, p. 74–85, 2018.

JOSEPH, S; SKIBSTED, J; CIZER, Ö. A quantitative study of the C3A hydration. Cement and Concrete Research, v. 115, p. 145-159, 2019.

JUENGER M.C.G, WINNEFELD F., PROVIS J.L, IDEKER J.H. Advances in alternative cementitious binders. Cement and Concrete research v 41, p.1232-1243, 2011.

JUILLAND, P.; GALLUCCI, E.; FLATT, R.; SCRIVENER, K. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. Cement and Concrete Research. v. 40, p. 831-844, 2010.

KADRI, E. H.; DUVAL, R. Effect of ultrafine particles on heat of hydration of cement mortars. ACI Materials Journal, v. 99, p. 138-142, 2002.

KAKALI G, TSIVILIS, S. The effect of intergrinding and separate grinding of cement raw mix on the burning process. *Cement and Concrete Research*, v.23, p. 651-662, 1993

KANCHANASON, V.; PLANK, J. Role of pH on the structure, composition and morphology of CSH-PCE nanocomposites and their effect on early strength development of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, v. 102, p. 90-98, 2017.

KARAKUŞ, A. Investigating on possible use of Diyarbakir basalt waste in Stone Mastic Asphalt. *Construction and Building Materials*, v. 25, n. 8, p. 3502-3507, 2011.

KATYAL, N. K., AHLUWALIA, S. C., PARKASH, R., & SHARMA, R. N.. Rapid estimation of free magnesia in OPC clinker and 3CaO: 1SiO₂ system by complexometry. *Cement and concrete research*. v. 28, p. 481-485, 1998.

KAZAN-ALLEN, L. Current Asbestos Bans. Disponível em: http://ibasecretariat.org/alpha_ban_list.php. Acesso em: 25 mai. 2020.

KIHARA, Y. Estudo mineralógico de clínquer de cimento Portland. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1973.

KIM, Y. J.; CHOI, Y. W. Utilization of waste concrete powder as a substitution material for cement. *Construction and building materials*, v. 30, p. 500-504, 2012.

KIRCHHEIM, A. P.; FERNÁNDEZ-ALTABLE, V.; MONTEIRO, P. J. M.; DAL MOLIN, D. C. C.; CASANOVA, I. Analysis of cubic and orthorhombic C₃A hydration in presence of gypsum and lime. *Journal of Material Science*, v. 44, p. 2038-2045, 2009.

KNAPEN, E. *Microstructure in Cement Mortars Modified With Water-soluble Polmers*. Katholieke Universiteit Leuven. Leuven. 2007.

KOLOVOS, K. G.; TSIVILIS, S.; KAKALI, G. Study of clinker dopped with P and S compounds. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, v. 77, p. 759-766, 2004.

KOLOVOS, K.; LOUTSI, P.; TSIVILIS, S.; KAKALI, G. The effect of foreign ions on the reactivity of the CaO–SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃ system. *Cement and Concrete Research*, v. 31, p. 425-429, 2001.

KREMPEL, A. F.; CREVILARO, C. C.; PAULON, V. A. Adição de pó ao concreto como fator econômico e de durabilidade. In: 34^o Anais em Congresso Brasileiro do Concreto – IBRACON. Curitiba, 1992.

KRISHNAN, S.; KANAUIA, S.wadesh K.; MITHIA, S., BISHNOI, S. Hydration kinetics and mechanisms of carbonates from stone wastes in ternary blends with calcined clay. *Construction and Building Materials*, v. 164, p. 265-27410, 2018.

KUNTHER, W., FERREIRO, S., SKIBSTED, J. Influence of the Ca/Si ratio on the compressive strength of cementitious calcium silicate hydrate binders. *Journal of Materials Chemistry A*, 5, 17401–17412, 2017.

KUSIOROWSKI, R.; ZAREMBA, T.; PIOTROWSKI, J. Influence of the type of pre-calcined asbestos containing wastes on the properties of sintered ceramics. *Construction and Building Materials*, v. 106, p. 422–429, 2016.

KUSIOROWSKI, R.; ZAREMBA, T.; PIOTROWSKI, J. Influence of the type of pre-calcined asbestos containing wastes on the properties of sintered ceramics. *Construction and Building Materials*, v. 106, p. 422–429, 2016.

LAUGESSEN, J. K. Density functional calculations of elastic properties of portlandite, Ca (OH)₂. *Cement and Concrete Research*, v. 35, p. 199-202, 2005.

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

LE SAOÛT, G.; KOCABA, V.; SCRIVENER, K. Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement. *Cement and concrete research*, v. 41, p. 133-148, 2011.

LEE, F. C.; BANDA, H. M.; GLASSER, F. P. Substitution of Na, Fe and Si in tricalcium aluminate and the polymorphism of solid solutions. *Cement and Concrete Research*, v. 12, p. 237-246, 1982.

LEONELLI, C.; VERONESI, P.; BOCCACCINI, D. N.; RIVASI, M. R.; BARBIERI, L., ANDREOLA, F.; PELLACANI, G. C. Microwave thermal inertisation of asbestos containing waste and its recycling in traditional ceramics. *Journal of Hazardous Materials*, v. 135, n. 1–3, p. 149–155, 2006.

LETELIER, V.; TARELA, E; MORICONI, G. Mechanical properties of concretes with recycled aggregates and waste brick powder as cement replacement. *Procedia Engineering*, v. 171, p. 627-632, 2017.

LI, H., WANG, Z., SUN, R., HUANG, F., YI, Z., YUAN, Z., WEN, J. LU, L. YANG, Z. Effect of different lithological stone powders on properties of cementitious materials. *Journal of Cleaner Production*, v. 289, p. 125820, 2021.

LI, X., SHEN, X., TANG, M., LI, X. Stability of tricalcium silicate and other primary phases in Portland cement clinker. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, p. 1954-1964, 2014.

LI, X., XU, W., WANG, S., TANG, M., SHEN, X. Formation of clinker phases and alite polymorphism. *Construction and Building Materials*, v. 58, p. 182-192, 2014.

LIN, K. L.; CHIANG, K. Y.; LIN C. Y. Hydration characteristics of waste sludge ash that is reused in eco-cement clinkers. *Cement and Concrete Research*. v. 35, p. 1074-1081, 2005.

LIN, K. L.; LO K. W.; HUNG, M. J.; CHENG, T. W.; CHANG, Y. M. Recycling of spent catalyst and waste sludge from industry to substitute raw materials in the preparation of Portland cement clinker. *Sustainable Environment Research*. v. 27, p. 251-257, 2017.

LOTHENBACH, B.; DURDZIŃSKI, P.; WEERDT, K. De. Thermogravimetric analysis, in: Scrivener, K., Snellings, R., Lothenbach, B. (Eds.), *Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. Taylor & Francis Group, New York, p. 178-208, 2016.

LUDWIG, H., ZHANG, W. Research review of cement clinker chemistry. *Cement and Concrete Research*, v. 78, p. 24-37, 2015.

MA, X.; CHEN, H.; WANG, P. Effect of TiO₂ on the Formation of Clinker with High C₃S. *Journal of Wuhan University of Technology-Material Science*, v. 4, p. 830-833, 2009.

MACIEL, M. H.; SOARES, G. S.; ROMANO, R. C.O.; CINCOTTO, M. A. Monitoring of Portland cement chemical reaction and quantification of the hydrated products by XRD and TG in function of the stoppage hydration technique. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 136, p. 1269–1284, 2019.

MACPHEE, D., E.; LACHOWSKI, E., E. Cement Components and Their Phase Relations. In: HEWLETT, P., C. Lea's *Chemistry of Cement and Concrete*. ELSEVIER, 4 ed., Burlington, USA, 1998.

MADLOOL, N. A., SAIDUR, R., HOSSAIN, M. S., & RAHIM, N. A. A critical review on energy use and savings in the cement industries. *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 15, p. 2042-2060, 2011.

MAKI, H. HABA, S. TAKAHASHI. Effect of recrystallization on the characters of alite in Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*. v. 13, p. 689-695, 1983.

MAKI, I., ITO, S., TANIOKA, T., OHNO, Y., & FUKUDA, K. Clinker grindability and textures of alite and belite. *Cement and concrete research*, v. 23, p. 1078-1084, 1993.

MAKI, I.; GOTO, K. Factors influencing the phase constitution of alite in Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*, v. 12, p. 301-308, 1982.

MANHÃES, J. P. V. T.; HOLANDA, J. N. F. D. Caracterização e classificação de resíduo sólido pó de rocha granítica gerado na indústria de rochas ornamentais. *Química Nova*, v. 31, p. 1301-1304, 2008.

MARIAN, N. M., GIORGETTI, G., MAGRINI, C., CAPITANI, G. C., GALIMBERTI, L., CAVALLO, A., VITI, C. From hazardous asbestos containing wastes (ACW) to new secondary raw material through a new sustainable inertization process: A multimethodological mineralogical study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 413, p. 125419, 2021.

MARIANI, B. B. Produção de clínquer Portland com baixa emissão de CO₂ a partir da incorporação de minério não reagido (MNR) proveniente da produção de TiO₂. Dissertação (mestrado). Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Salvador, 2018.

MARIANI, B. B., ANDRADE NETO, J. S., AMORIM JÚNIOR, N. S., RIBEIRO, D. V., 2019. Efeito da incorporação de resíduo de TiO₂ (MNR) na formação das fases mineralógicas de clínquer Portland. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, 19, p. 57-71, 2019.

MARINGOLO, V. Clínquer Co-Processado: produto de tecnologia integrada para sustentabilidade e competitividade da indústria de cimento. São Paulo, 2001. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MEHTA, P. K.; GJORV, O. E. A new test for sulfate resistance of cements. *Journal of Testing and Evaluation*, v. 2, p. 510-515, 1974.

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

MELLMANN J. The transverse motion of solids in rotating cylinders-forms of motion and transition behavior. *Powder Technology*, v. 118, p. 251. 2001.

MELLO. R. Z. Avaliação do Ciclo de Vida da Utilização do Resíduo do Beneficiamento de Rochas Ornamentais em Materiais de Construção Civil à Base de Cimento. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

MENDES, R. Asbestos and disease: state-of-the-art review and a rationale for urgent change in current Brazilian polic. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 17, n. 1, p. 7–29, 2001.

MINARD, H.; GARRAULT, S.; REGNAUD, L.; NONAT, A. Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. *Cement and Concrete Research*, v. 37, p. 1418-1426, 2007.

MINARD, H.; S. GARRAULT. Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. *Cement and Concrete Research*, v. 37, n. 10, p.1418-1426, 2007.

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA. Plano Decenal de Expansão de Energia 2008/2017. Brasília: MME, 2009.

MOHAMED, A. K., PARKER, S. C., BOWEN, P., GALMARINI, S. An atomistic building block description of CSH-Towards a realistic CSH model. *Cement and Concrete Research*, v. 107, p. 221-235, 2018.

MONDAL, P.; JEFFERY, J. W. The Crystal Structure of Tricalcium Aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. *Acta Crystallographica B*, v. 31, p. 689-697, 1975.

MTARFI, N. H.; RAIS, Z.; TALEB, M. Effect of clinker free lime and cement fine-ness on the cement physicochemical properties. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, v. 8, p. 2541-2548, 2017.

MUAN, A.; OSBORN, E. F. *Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking*. American Iron and Steel Institute. 1965.

MUMME, W. G.; HILL, R. J.; BUSHNELL-WYE G.; SEGNET, E. R. Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases. *Neues Jahrb Mineral Abh*, v. 169, p. 35-68, 1995.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*. John Wiley & Sons, 2016.

NAM, S. N.; JEONG, S.; LIM, H. Thermochemical destruction of asbestos-containing roofing slate and the feasibility of using recycled waste sulfuric acid. *Journal of Hazardous Materials*, v. 265, p. 151–157, 2014.

NEERAJ, J. Effect of nonpozzolanic and pozzolanic mineral admixtures on the hydration behavior of ordinary Portland cement. *Construction and Building Materials*. v 27, p 39–44. 2012.

NEWHOUSE, M. L.; THOMPSON, H. Mesothelioma of pleura and peritoneum following exposure to asbestos in the London area. *Occupational and Environmental Medicine*, v. 22, n. 4, p. 261-269, 1965.

NICOLEAU, L.; NONAT, A. A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration. *Cement and Concrete Research*. v. 86, p. 1–11, 2016.

NICOLEAU, L.; NONAT, A.; PERREY, D. The di- and tricalcium silicate dissolutions. *Cement and Concrete Research*. v.47, p. 14-30, 2013.

NISHI, F.; TAKEUCHI, Y.; MAKI, I. Tricalcium Silicate, $\text{Ca}_3\text{O}(\text{SiO}_4)$: the monoclinic superstructure. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, v. 172, p. 297-314, 1985.

NOIRFONTAINE, M. N.; COURTIAL, M.; DUNSTETTER, F.; GASECKI, G.; FREHEL, M. S. Tricalcium silicate Ca_3SiO_5 superstructure analysis: a route towards the structure of the M1 polymorph. *Zeitschrift für Kristallographie*, v. 227, p.102-112, 2012.

ODLER, I, ABDUL-MAULA, S. Structure and properties of Portland cement clinker doped with CaF_2 . *Journal of the American Ceramic Society*, v. 63, p. 654-659, 1980.

OLARU, A. M. O.; WEICHOLD, A. A. The hydration of reactive cement-in-polymer dispersions studied by nuclear magnetic resonance. *Cement and Concrete Research*. Volume 41, 2011, p.1123-1129.

OLDER, H. ZHANG. Investigation on high SO_3 Portland cement clinkers, *World Cement Research and Development*, p. 73-77,1997.

ORGANIZATION WORLD HEALTH. Asbestos: elimination of asbestos-related diseases. *World Health Organization*, p. 1-4, 2006.

OSTROWSKI C., J. ŻELAZNY. Solid solutions of calcium aluminates C_3A , C_{12}A_7 and CA with sodium oxide. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. v.75, p.867-885., 2004.

PARK, E. K., TAKAHASHI, K., JIANG, Y., MOVAHED, M., & KAMEDA, T. Elimination of asbestos use and asbestos-related diseases: An unfinished story. *Cancer Science*, v. 103, p. 1751–1755, 2012.

PAULON, V.; KIRCHHEIN, A. P. Nanoestrutura e Microestrutura do Concreto endurecido. In: Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia dos materiais: conceitualização, ciência dos materiais, rochas e solos, aglomerantes minerais. São Paulo, 2017.

PAWEŁCZYK, A., BOŽEK, F., GRABAS, K., & CHEĆMANOWSKI, J. Chemical elimination of the harmful properties of asbestos from military facilities. *Waste Management*, v. 61, 377-385, 2017.

PECCHIO, M. A influência de fósforo, enxofre e estrôncio na mineralogia do clínquer Portland. 2013. 100 p. Dissertação (Mestrado em Mineralogia e Petrologia). Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2013.

PELISSER, F., GLEIZE, P. J. P., MIKOWSKI, A. Effect of the Ca/Si molar ratio on the micro/nanomechanical properties of synthetic CSH measured by nanoindentation. *The Journal of physical chemistry C*, v. 116, p. 17219-17227, 2012.

PELLENQ, R. J. M.; VANDAME, H. Why does concrete set? The nature of cohesion forces in hardened cement based material. *Material Research Society Bulletin*, v. 29, p. 319-323, 2004.

PEREIRA, F.R., BALL, R.J., ROCHA, J., LABRINCHA, J.A., ALLEN, G.C. New waste based clinkers: belite and lime formulations. *Cement and Concrete Research*. v. 38, p. 511-521, 2008.

PETCH, H. E.; MEGAW, H. D. Crystal Structure of Brucite ($Mg(OH)_2$) and Portlandite ($Ca(OH)_2$) in Relation to Infrared Absorption. *JOSA*, v. 44, p. 744-745, 1954.

POPPE, A. M.; DE SCHUTTER, G. Cement hydration in the presence of high filler contents. *Cement and Concrete Research*, v. 35, n. 12, p. 2290-2299, 2005.

POTGIETER, J. H.; GRANDIN, K. A.; POTGIETER, S. S.; WIRTH, W. An Evaluation of the Incorporation of a Titanium Dioxide Producer's Waste Material in Portland Cement Clinker. *Materials Letters*, v. 75. p. 157 – 163, 2002.

POZO-ANTONIO, J. S.; FIORUCCI, M. P.; RAMIL, A.; LÓPEZ, A. J.; RIVAS, T. Evaluation of the effectiveness of laser crust removal on granites by means hyperspectral imagin techniques. *Appl. Surf. Scienc.*, v. 347, p. 832-838, 2015.

PRIMAK, W., KAUFMAN, H., WARD, R. X-ray diffraction studies of systems involved in the preparation of alkaline earth sulfide and selenide phosphors¹. *Journal of the American Chemical Society*, v. 70, p. 2043-2046, 1948.

PUERTAS, F.; BARBA, A.; GAZULLA, M. F.; GÓMEZ, M. P.; PALACIOS, M.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. Ceramic wastes as raw materials in Portland cement clinker fabrication: characterization and alkaline activation. *Materiales de Construcción*, v. 56, p. 73-84, 2006.

PUERTAS, F.; GARCÍA-DÍAZ, I.; PALACIOS, M.; GAZULLA, M. F.; GÓMEZ, M. P.; ORDUÑA, M. Clinkers and Cements Obtained From Raw Mix Containing Ceramic Waste as a Raw Material: characterization, hydration and leaching studies. *Cement and Concrete Composites*, v. 30, p. 798-805, 2010.

PUERTAS, F.; GARCÍA-DÍAZ, I.; BARBA, A.; GAZULLA, M. F.; PALACIOS, M.; GÓMEZ, M. P.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production. *Cement and Concrete Composites*, v. 30, p. 798–805, 2008.

QOMI, A., KRAKOWIAK, M. J., BAUCHY K. J., STEWART M., SHAHSAVAR, K. L., i, JAGANNATHAN R., PELLENQ, R. J. M. Combinatorial molecular optimization of cement hydrates. *Nature communications*, v. 5, p. 1-10, 2014.

QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K. L. Interactions between alite and C₃A-gypsum hydrations in model cements. *Cement and Concrete Research*, v. 44, p. 46-54, 2013.

RAHHAL, V.; TALERO, R. Early hydration of portland cement with crystalline mineral additions *Cement and Concrete Research*. v. 35, p. 1285-1291, 2005.

- RAINA, K.; JANAKIRAMAN, L. K. Use of mineralizer in black meal process for improved clinkerization and conservation of energy. *Cement and Concrete Research*, v. 28, p. 1093-1099, 1998.
- RAJPUT S. P. S. An Experimental study on Crushed Stone Dust as Fine Aggregate in Cement Concrete. *Materials Today: Proceedings*. v. 5, p. 17540-17547, 2018.
- RANA, A., KALLA, P., VERMA, H. K., MOHNOT, J. K. Recycling of dimensional stone waste in concrete: A review. *Journal of cleaner production*, v. 135, p. 312-331, 2016.
- REN X.; ZHANG W.; OUYANG S. *Journal of the Chinese Ceramic Society*. v. 40, p. 664-670, 2012.
- REN, X.; ZHANG, W.; YE, J. FTIR study on the polymorphic structure of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, v. 99, p. 129-136, 2017.
- RIBEIRO, D. V.; MORELLI, M. R. Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of brazilian sugar cane bagasse ash (SCBA). *Materials Research, São Carlos*, v. 17, 2013.
- RICHARDSON, IG. The nature of C-S-H in hardened cements natureza da CSH. *Cemente and Concrete Research*. v. 29, p. 1131 – 1147, 1999.
- ROBATI, M, MCCARTHY, T. J.; KOKOGIANNAKIS, G. Incorporating environmental evaluation and thermal properties of concrete mix designs. *Construction and Building Materials*, v. 128, p. 422-435, 2016.
- ROCHA, S. D. F.; LINS, V. F. C.; SANTO, B. C. E. Aspectos do coprocessamento de resíduos em fornos de clínquer. *Engenharia Sanitária Ambiental*. v. 16, 2011, p. 1-10.
- RODRIGUES, G. L.; MANTOVANI, L. E.; LOPES, K. Um estudo da poeira respirável de basalto , na produção de brita , e sua influência para o sistema respiratório do 169 trabalhador. *XXIV Encontro Nacional de Engenharia de Produção*, p. 2586– 2592, 2004.

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*, v. 52, i. 1, p. 94-102, 2013.

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*, v. 52, i. 1, p. 94-102, 2013.

RONCERO, J. Effect of superplasticizers on the behavior of concrete in the fresh and hardened states: implications for high performance concretes. Tese de doutorado apresentado na Politécnica da Catalunya. Espanha, 2000.

SABOYA JR, F.; XAVIER, G. C.; ALEXANDRE, J. The use of the powder marble by-product to enhance the properties of brick ceramic. *Construction and Building Materials*, v. 21, n. 10, p. 1950-1960, 2007.

SAHU, A., VISHWAKARMA, N., SINGH, Y., VERMA, C. B. Mineral chemistry of high-Al chromian spinel from ultramafic rocks of the Babina–Prithvipur transect, Bundelkhand Craton, central India: Implication for petrogenesis and tectonic setting. *Journal of Earth System Science*, v. 129, p. 1-19, 2020.

SANTOS, B. S; RIBEIRO, D. V. Influência dos finos de rocha granítica (FRG) nas propriedades físico-mecânicas e na reação álcali-agregado (RAA) de argamassas. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, v. 14, n. 2, 2021.

SCALENGHE, R., MALUCELLI, F., UNGARO, F., PERAZZONE L., N. FILIPPI, EDWARDS, A.C. Influence of 150 years of land use on anthropogenic and natural carbon

stocks in Emilia-Romagna region (Italy). *Environmental Science & Technology*. v. 45, 2011, p.5112-5117.

SCARLETT, N. V. Y.; MADSEN I. C. Quantification of Phases with Partial or No Known Crystal Structures. *Powder Diffraction*. v. 21, p. 278-284, 2006.

SCHEPPER, M.; BUYSSER, K.; DRIESSCHE, I. V.; BELIE, N. The regeneration of cement out of Completely Recyclable Concrete: Clinker production evaluation. *Construction and Building Materials*, v. 38, p.1001–1009, 2013.

SCHÖLER, A., LOTHENBACH, B., WINNEFELD, F., HAHN, M. B., ZAJAC, M., LUDWIG, H. M. Early hydration of SCM-blended Portland cements: A pore solution and isothermal calorimetry study. *Cement and Concrete Research*, v. 93, p. 71-82, 2017.

SCHOON, J.; DE BUYSSER, K., DRIESSCHE V.; BELIE N. Feasibility study on the use of cellular concrete as alternative raw material for Portland clinker production. *Construction and Building Materials*. v. 48, p. 725-733, 2013.

SCHOON, J.; DE BUYSSER, K.; DRIESSCHE, V.; BELIE, N. Fines extracted from recycled concrete as alternative raw material for Portland cement clinker production. *Cement and Concrete Composites*. v. 58, p. 70-80, 2015.

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*, v. 36, p. 391-403, 2012.

SCHOON, J.; VERGARI, A.; DE BUYSSER, K., DRIESSCHE V.; BELIE N Fines extracted from porphyry and dolomitic limestone aggregates production: MgO as fluxing agent for a sustainable Portland clinker production. *Construction and Building Materials*. v. 43, p. 511-522, 2013.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, J. M. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, v. 78, p. 38-56, 2015.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. *Cement and Concrete Research*, v. 41, p. 651-665, 2011.

SCRIVENER, Karen L.; PRATT, P. L. Backscattered electron images of polished cement sections in the scanning electron microscope. In: *Proceedings of the International Conference on Cement Microscopy*, p. 145-155. 1984

SEGATA, M.; MARINONI, N.; GALIMBERTI, M.; MARCHI, M.; CANTALUPPI, M., A. PAVESE, A. G. DE LA TORRE. The effects of MgO, Na₂O and SO₃ on industrial clinkering process: phase composition, polymorphism, microstructure and hydration, using a multidisciplinary approach. *Materials Characterization*. v.155, p. 109809, 2019.

SEGHIR, N. T.; MELLAS, M.; SADOWSKI, Ł.; ŻAK, A. Effects of marble powder on the properties of the air-cured blended cement paste. *Journal of Cleaner Production*. v. 183, p. 858-868, 2018.

SHIMOSAKA, K., INOUE, T., TANAKA, H., KISHIMOTO, Y. Influence of Minor Elements in Clinker on the Properties of Cement: A New Approach for Application to Commercial Cement Manufacturing. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, v. 32, p. 647-652, 2007.

SHIMOSAKA, K., INOUE, T., TANAKA, H., KISHIMOTO, Y. Influence of Minor Elements in Clinker on the Properties of Cement: A New Approach for Application to Commercial Cement Manufacturing. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, v. 32, p. 647-652, 2007.

SILVA, M. A.; PAES JR, H. R.; HOLANDA, J. N. F. Reuse of ornamental rock-cutting waste in aluminous porcelain. *Journal of Environmental Management*, v. 92, n. 3, p. 936-940, 2011.

SIMÃO, L.; JIUSTI, J.; LÓH, N. J.; HOTZA, D.; RAUPP-PEREIRA, F.; LABRINCHA, J. A.; MONTEDO, O. R. K. Waste-containing clinkers: Valorization of alter-native mineral sources from pulp and paper mills. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 109, p. 106-116, 2017.

SINGH, GVP B.; SUBRAMANIAM, K.VL. Production and characterization of low-energy Portland composite cement from post-industrial waste. *Journal of Cleaner Production*, v. 239, p. 118024, 2019.

SIQUEIRA, T. P. L. Uso de finos de rocha granítica (FRG) e areia de britagem, produzidos na região metropolitana de Salvador (RMS), para a produção de concreto autoadensável. Tese apresentada a Universidade Federal da Bahia para obtenção do título de mestre, 2020.

SJOSTROM, C.; LLEWELLY, J. W.; DAVIES, H. Durability and sustainable use of building materials. In: *Sustainable use of materials*. Londres. 1992.

SNIC Sindicato Nacional da Indústria do Cimento, 2013. Relatório Anual. <http://www.snic.org.br/pdf/RelatorioAnual2013final.pdf> (Acessado em 25/04/2018).

SONG, T. H.; LEE, S. H.; KIM, S. H. Recycling of crushed stone powder as a partial replacement for silica powder in extruded cement panels. *Construction and Building Materials*, v. 52, p. 105-115, 2018.

SPASIANO, D.; PIROZZI, F. Treatments of asbestos containing wastes. *Journal of Environmental Management*, v. 204, p. 82–91, 2017.

STANĚK, Theodor; SULOVSKEÝ, Petr. The influence of the alite polymorphism on the strength of the Portland cement. *Cement and Concrete Research*, v. 32, n. 7, p. 1169-1175, 2002.

STANĚK, Theodor; SULOVSKEÝ, Petr. The influence of the alite polymorphism on the strength of the Portland cement. *Cement and Concrete Research*, v. 32, n. 7, p. 1169-1175, 2002.

STAYNER, L., WELCH, L. S., LEMEN, R., 2013. The worldwide pandemic of asbestos-related diseases. *Annual review of public health*, *Annual review of public health*. v. 34, p. 205-216, 2013

STEIN, H. N.; STEVELS, J. M. Influence of silica on the hydration of $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. *Journal of Applied Chemistry*, v. 14, p. 338-346, 1964.

STEPKOWSKA, E. T., BLANES, J. M., FRANCO, F., REAL, C., PÉREZ-RODRIGUEZ, J. L. Phase transformation on heating of an aged cement paste. *Thermochimica Acta*, v. 420, p. 79-87, 2004.

TAKEUCHI, Yoshio; NISHI, Fumito. Crystal-chemical characterization of the $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O}$ solid-solution series. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, v. 152, n. 1-4, p. 259-308, 1980.

TALERO, R. PEDRAJAS, C.; GONZÁLEZ, M.; ARAMBUROD, A.; BLÁZQUEZ, C.; RAHHAL, V. Role of the filler on Portland cement hydration at very early ages: Rheological behaviour of their fresh cement pastes. *Construction and Building Materials*. v. 151, p. 939-949, 2017.

TAVAKOLI D., TARIGHAT A. Molecular dynamics study on the mechanical properties of Portland cement clinker phases. *Computational Materials Science*. v.119, p.65–73. 2016.

TAYLOR, H.F.W. *Cement chemistry*. 2^a ed. Londres: Thomas Telford Publishing, 1997, 102 p.

TELSCHOW, S. *Clinker Burning Kinetics and Mechanism*. 2012. 169 p. Thesis (PhD on Chemical and Biochemical Engineering). Technical University of Denmark, Copenhagen, 2012

TENNIS, P. D.; JENNINGS, H. M. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. *Cement and concrete research*, v. 30, p. 855-863, 2000.

TIMASHEV, V. V. The Kinetics of Clinker Formation The Structure and Composition of Clinker and its Phases. in 7th ICCO, v. 1, 1980.

TOBÓN, J.L. Adaptation of Bogue's Equations to mineralogical estimate of the clinker for a colombian cement factory. *Dyna*, v. 74, p. 53-60, 2007.

TOMASSETTI, L.; DI GIUSEPPE, D., ZOBOLI, A., PAOLINI, V., TORRE, M., PARIS, E.; GUALTIERI, A. F. Emission of fibres and atmospheric pollutants from the thermal treatment of asbestos containing waste (CW). *Journal of Cleaner Production*. v. 268, 122179, 2020.

TSAKIRIDIS, P. E., PAPADIMITRIOU, G. D., TSIVILIS, S., C. K. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production. *Journal of Hazardous Materials*. v. 152, p. 805-811, 2008.

UCHIKAWA, H., HANEHARA, S., HIRAO, H. Influence of microstructure on the physical properties of concrete prepared by substituting mineral powder for part of fine aggregate. *Cement and Concrete Research*, v. 26, p. 101-111, 1996.

UDA, M., NAKAMURA, A., YAMAMOTO, T., & FUJIMOTO, Y. Work function of polycrystalline Ag, Au and Al. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, v. 88, n. 643-648, 1998.

UN ENVIRONMENT; SCRIVENER, K.L.; JOHN, V.M.; GARTNER, E.M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. *Cement and Concrete Research*, v. 114, p. 2-26, 2018.

UYSAL, M.; YILMAZ, K. Effect of mineral admixtures on properties of self-compacting concrete. *Cement and Concrete composites*, v. 33, n. 7, p. 771-776, 2011.

VALENTIM, I. B. Dissolução da crisotila brasileira na presença de dodecilsulfato de sódio e dipalmitoifosfatidilcolina. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2006.

VAZZOLER, J.; VIEIRA, L.; TELES R.; DEGEN, M; TEIXEIRA, R. Investigation of the potential use of waste from ornamental stone processing after heat treatment for the production of cement-based paste. *Construction and Building Materials*, v. 20, p. 314-321, 2018.

VIANI, A., GUALTIERI, A. F. Preparation of magnesium phosphate cement by recycling the product of thermal transformation of asbestos containing wastes. *Cement and Concrete Research*, v. 58, p. 56-66, 2014.

VIANI, A., GUALTIERI, A. F. Recycling the product of thermal transformation of cement-asbestos for the preparation of calcium sulfoaluminate clinker. *Journal of Hazardous Materials*, v. 260, p. 813–818, 2013.

VICENTE-RODRÍGUEZ, M. A., SUAREZ, M., BAÑARES-MUÑOZ, M. A., DE DIOS LOPEZ-GONZALEZ, J. Comparative FT-IR study of the removal of octahedral cations and structural modifications during acid treatment of several silicates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 52 p. 1685-1694, 1996.

VIGNESH PANDIAN, G. V.; SHRUTHI, E. A.; VENKATASUBRAMANIAN, C.; MUTHU, D. Utilization of Waste Marble Dust as Fine Aggregate in Concrete. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*. v. 80, p. 012007, 2017.

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*, v. 94, p. 837-843, 2015.

VINCO, L. G. F., OLIVEIRA, J. D. D., TRISTÃO, F. A., VIEIRA, G. L. Viabilidade técnica e econômica de argamassas de revestimento produzidas com incorporação de resíduos de rochas ornamentais. *Ambiente Construído*, v. 17, p. 165-182, 2017.

VIRTA, R. L. Worldwide Asbestos Supply and Consumption Trends from 1900 through 2003. *Science for a changing world*, Virginia, p. 46, 2006.

VOGT, C. Ultrafine particles in concrete-influence of ultrafine particles on concrete properties and applications to concrete mix design. Tese de Doutorado apresentada ao Concrete Structures, Royal Institute of Technology, TRITA-BKN, Stockholm, 2010.

WANG, Q., LI, J., YAO, G., ZHU, X., HU, S., QIU, J., LYU, X. Characterization of the mechanical properties and microcosmic mechanism of Portland cement prepared with soda residue. *Construction and Building Materials*, v. 241, 117994, 2020.

WINTER, N. B. Understanding Cement. WHD Microanalysis Consultants Ltd. Woodbridge, United Kingdom, 2012.

WITEK, J.; KUSIOROWSKI, R. Neutralization of cement-asbestos waste by melting in an arc-resistance furnace. *Waste Management*, v. 69, p. 336–345, 2017.

YAMASHITA, M., HARADA, T., SAKAI, E., TSUCHIYA, K. 2020. Influence of sulfur trioxide in clinker on the hydration heat and physical properties of Portland cement. *Construction and Building Materials*., v. 250, p. 118844, 2020.

YAMASHITA, M., HARADA, T., SAKAI, E., TSUCHIYA, K. Mineralogical study of high SO₃ clinker produced using waste gypsum board in a cement kiln. *Construction and Building Materials*, v. 217, p. 507-5171 2019.

YOUNG, G.; YANG, M. Preparation and characterization of Portland cement clinker from iron ore tailings. *Construction and Building Materials*, v. 197, p. 152-156, 2019.

YVON, Y. SHARROCK, P. Characterization of thermochemical inactivation of asbestos containing wastes and recycling the mineral residues in cement products. *Waste and Biomass Valorization*, v. 2, p. 169-181, 2011.

ZHANG, T.; GAO, P.; LUO, R.; GO, YIQUN, G., WEI, J.; YU. Q. Measurement of chemical shrinkage of cement paste: Comparison study of ASTM C 1608 and na improvedo method. *Constuction and Building Materials*. v. 48, p. 662-669, 2013.

ZHANG, Y., WANG, L., CHEN, L., MA, B., ZHANG, Y., NI, W., & TSANG, D. C. Treatment of municipal solid waste incineration fly ash: State-of-the-art technologies and future perspectives. *Journal of Hazardous Materials*, p. 125132, 2021

ZHOU, H., GU, X., SUN, J., YU, Z., HUANG, H., WANG, Q., SHEN, X. Research on the formation of M₁-type alite doped with MgO and SO₃—A route to improve the quality of cement clinker with a high content of MgO. *Construction and Building Materials*. v. 182, p. 156-166, 2018.

9 ANEXO I

MEMORIAL DO CÁLCULO DESCRITIVO DO CONSUMO ENERÉTICO

Os cálculos de consumo energético dos cimentos produzidos em temperaturas diferentes foram realizados considerando a potência do forno elétrico durante o processo de clínquerização (temperaturas de 1350 °C e 1450 °C) e o tempo de clínquerização, conforme apresentado na Tabela 31. Para estimar a potência do forno utilizada durante o processo de clínquerização foi utilizado um amperímetro para realização da aferição e a equação 12

Para este cálculo, foi utilizada a Equação 12 citada no subitem 4.2.8.

$$E = \frac{P \cdot T}{M} \quad \text{Equação 12}$$

Para os cálculos consumo durante o processo de clínquerização considerou-se a potência do forno atingida até as temperaturas finais 1350 °C e 1450 °C (4,32 kW.h e 3,88 kW.h) e a quantidade de clínquer produzida em kg (300 g ou 0,30 kg), conforme pode ser observado abaixo.

CL-AC0-1450

$$\frac{4,32 \text{ kW.h}}{0,3 \text{ kg}} = 14,39 \text{ kW.h/kg}$$

CL-AC74-1350

$$\frac{3,88 \text{ kW.h}}{0,3 \text{ kg}} = 12,93 \text{ kW.h/kg}$$