

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

**APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DE ANODIZAÇÃO DO
ALUMÍNIO NA PRODUÇÃO DO CIMENTO
SULFOALUMINATO DE CÁLCIO BELÍTICO**

Eugênio Bastos da Costa

Porto Alegre
2013

EUGÊNIO BASTOS DA COSTA

**APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DE ANODIZAÇÃO DO
ALUMÍNIO NA PRODUÇÃO DO CIMENTO
SULFOALUMINANTO DE CÁLCIO BELÍTICO**

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

Porto Alegre
2013

Costa, Eugênio Bastos da

Aproveitamento do resíduo de anodização do alumínio na produção do cimento sulfoaluminato de cálcio belítico/ Costa, Eugênio Bastos da – Local: PPGEC/UFRGS, 2013.

p. 160

Defesa de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Mestrando em Engenharia. Orientador: Ana Paula Kirchheim.

Assunto I. Aproveitamento de resíduo...II Clínquer com reduzido impacto...III Cimento CSAB.

EUGÊNIO BASTOS DA COSTA

**APROVEITAMENTO DO RESÍDUO DE ANODIZAÇÃO DO
ALUMÍNIO NA PRODUÇÃO DO CIMENTO
SULFOALUMINATO DE CÁLCIO BELÍTICO**

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

Porto Alegre, 08 de abril de 2013

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

Prof. Dr. Luis Carlos Pinto da Silva Filho
Coordenador do PPGEC/UFRGS

BANCA EXAMINADORA

Prof. Luciano de Andrade Gobbo (Panalytical)
Dr. pelo IGc/USP

Prof.a. Annelise Kopp Alves (UFRGS)
Dra. pelo PPGE3M/UFRGS

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

Prof.a. Denise Carpena Coitinho Dal Molin (UFRGS)
Dra. pela Universidade de São Paulo

“É com sabedoria que se constrói a casa, pela prudência
ela se consolida.”

Provérbios 24:3

Dedico este trabalho aos meus pais Djalma e Terezinha
que com muita sabedoria e esforço educaram seus filhos.

AGRADECIMENTOS

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

Agradeço aos professores Luciano de Andrade Gobbo, Maurício Mancio e Carlos Pérez Bergmann pelas valorosas considerações sobre o trabalho durante a qualificação do mesmo, certamente foram contribuições fundamentais para concretização desta pesquisa. À professora Vanessa Rheinheimer pela auxílio na revisão final deste trabalho.

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

Agradeço a valorosa colaboração do Antonio Shigueaki Takimi e professora Annelise do laboratório de materiais cerâmicos – LACER/UFRGS pelas análises de caracterização de materiais e atenção demonstrada. Agradeço também aos bolsistas do LACER: Carol, Maria Luíza, Bruno, Guilherme, Raul, Arianne e Matheus pelo auxílio colaborativo dado a este trabalho.

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

Agradeço ao Prof. Dr. Henrique Kahn, à Dra. Giuliana Ratti e ao Freud S. Campbell do Laboratório de Caracterização Tecnológica, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da USP, por permitirem a utilização do equipamento de análise de fluorescência de raios X em amostras dos cimentos produzidos nesta pesquisa.

Agradeço à Prof.a. Dra. Maria Alba Cincotto, ao Prof. PhD. Vanderley Moacyr John, ao Prof. Dr. Rafael Giuliano Pileggi ao MSc. Rui Barbosa de Souza (doutorando) do Laboratório de Micestrutura e Ecoeficiência (LME) da Escola Politécnica da USP do Departamento de Engenharia Civil, por permitirem e auxiliarem a utilização do microcalorímetro isotérmico necessário para caracterização dos cimentos experimentais produzidos quanto ao calor de hidratação.

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

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

A comunidade de estudantes alagoanos residentes em Porto Alegre: Rafael Cavalcantii, Rosane Cavaltante, Paulo Pontes; Diego de Campos; Sidnei Agra; Karina Agra; Diogo; Nilson; Marcus Tenório, pelo apoio sempre demonstrado ao longo deste curso.

Aos meus irmãos D'narte, Clóvis, Eduardo, Gláucia, Emanuel, Aline e Hiago, pelo apoio e incentivo ao longo desta trajetória acadêmica.

Por sempre me apoiar e ser presença constante no meu dia-a-dia por muito tempo, desde a graduação e até as vésperas da finalização deste trabalho, quero agradecer a Camila que me acompanhou a distância até quanto pode nessa minha dura jornada longe de casa. E especialmente a nossa filha Carolinie pelo seu sorriso lindo e renovador.

RESUMO

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

Embora o uso do cimento Portland com altos teores da fase alita [silicato tricálcico - C_3S - $(CaO)_3.(SiO_2)$] seja difundido mundialmente, argumentos ambientais indicam a fabricação de cimentos com baixos teores desta fase e altos teores da fase belita [silicato dicálcico - C_2S , $(CaO)_2.(SiO_2)$] justamente ao contrário do que é produzido atualmente. A alita tendo mais cálcio que a belita, libera mais CO_2 para a atmosfera quando ocorre a decomposição do calcário ($CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$) durante sua fabricação. Além disso, o C_2S é formado a uma temperatura mais baixa (800 a 900°C) que a temperatura em que o C_3S (1350 a 1450°C) é formado, necessitando desta forma, menos combustível e produzindo um cimento de moagem mais facilitada, tornando-o mais eco-eficiente. Um aspecto negativo dos cimentos belíticos é que os mesmos atingem seu nível máximo de resistência em idades mais avançadas, e este comportamento não é considerado adequado na indústria da construção civil atual, que busca alta produtividade em um curto espaço de tempo. Uma maneira de eliminar este problema seria acelerando as reações iniciais de hidratação e endurecimento. Uma alternativa à esta questão é combinar estes clínqueres belíticos com agentes expansivos de base sulfoaluminato ou em uma produção simultânea no clínquer, tais como os sulfoaluminato de cálcio belítico (CSAB), sendo estes ligantes considerados de baixo impacto ambiental. No entanto, o cimento CSAB requer uma maior quantidade de alumina, que geralmente é provinda da bauxita na sua fabricação. Devido ao elevado custo da bauxita para a produção deste cimento, a utilização de resíduos ricos em alumina é uma opção que pode agregar valor ao resíduo e aumentar a disponibilidade de ligantes de reduzido impacto ambiental. Desta forma, este trabalho apresenta uma alternativa para utilização do resíduo na produção do cimento CSAB. Foi realizada a caracterização físico-química do resíduo estudado, e são apresentados os resultados da produção de clínqueres CSAB formados a partir de três misturas, com variações no teor deste resíduo. As propriedades físico-mecânicas destes clínqueres foram avaliadas e comparadas com um clínquer referência e um cimento Portland comercial, da mesma forma, técnicas de difração de raio X, calorimetria e termogravimetria foram utilizadas para verificar a formação dos produtos de hidratação de pastas. Desta maneira, foi demonstrado que o aproveitamento do resíduo de anodização do alumínio para a produção do cimento CSAB é viável tecnicamente. O produto gerado possui características especiais, apresentando elevado desenvolvimento da resistência mecânica nas primeiras horas de hidratação.

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

ABSTRACT

COSTA, E.B. Using aluminum anodizing waste in the production of Calcium Sulfoaluminate Belite cement. 2013. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

Although currently Portland cement with high alite $[(\text{CaO})_3.(\text{SiO}_2)]$ content is the most used globally, environmental advices call for changes on the production for cements with lower alite and higher belite $[(\text{CaO})_2.(\text{SiO}_2)]$ contents. Alite, having more calcium than belite, releases more CO_2 to the atmosphere in the course of cement manufacture, due to limestone decomposition ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). Besides, belite is formed at lower temperatures (800-900°C) than alite (1350-1450°C), and for this reason less fuel is necessary for the process. Additionally, clinker is easier to grind, resulting in a less energy demanding and more sustainable process. However, belite cements reach the maximum strength level at later ages, drawing back the fast and active civil construction industry, which aims high productivity in a short time span. In order to minimize this problem it is possible to accelerate the initial hydration reactions and hardening by combining the belite clinkers with expansive sulfoaluminate base agents, or in a simultaneous clinker production, such as calcium sulfoaluminate belite cements (CSAB). These binders have lower environmental impact. However, CSAB cement requires a higher amount of alumina, which comes from bauxite. As this material is costly, the use of alumina-rich residues comes as an option to aggregate value to the residue and to increase the availability of low environmental impact binders. This work presents an alternative use for alumina-rich residues in CSAB cement production. Physico-chemical characterization of the aluminium anodizing sludge is presented together with results of the production of CSAB clinkers from 3 mixtures, with different residue content. Properties of the produced clinkers were evaluated and compared to a control clinker and to an ordinary Portland cement. X-ray diffraction, calorimetry and thermogravimetry analysis track the formation of hydration products in the cement pastes. The use of aluminium anodizing sludge to produce CSAB cement was proved to be technically viable, as the generated product has special characteristics, presenting high mechanical strength development at the first hours of hydration.

Keywords: sulfoaluminate cement; belite cement; aluminium anodizing sludge; CO_2 emissions; co-processing.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA	21
1.2 JUSTIFICATIVA DO TEMA.....	25
1.3 QUESTÃO DE PESQUISA.....	28
1.4 OBJETIVOS	28
1.5 LIMITAÇÕES	29
1.6 ESTRUTURA DA PESQUISA	30
2 CIMENTOS: PORTLAND, CSA e CSAB.....	31
2.1 FUNCIONAMENTO DE UMA INDÚSTRIA CIMENTEIRA	31
2.2 INTRODUÇÃO À COMPOSIÇÃO DOS CIMENTOS PORTLAND	33
2.3 TIPOS DE CIMENTOS	35
2.4 CIMENTOS COM redução no IMPACTO AMBIENTAL.....	37
2.5 O SISTEMA C-S-A-S̄	38
2.6 CIMENTO SULFOALUMINATO DE CÁLCIO (CSA).....	41
2.7 CIMENTO SULFOALUMINATO DE CÁLCIO BELÍTICO (CSAB).....	44
2.8 MATÉRIAS-PRIMAS LIGADAS À PRODUÇÃO DO CLÍNQUER CSAB	49
2.9 COPROCESSAMENTO EM INDÚSTRIAS CIMENTEIRAS	58
4.9.1 Coprocessamento de resíduos no sistema forno	59
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL	65
3.2 FASE 1 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	69
3.2.1 Caracterização inicial do resíduo.....	69
3.2.2 Difração de Raios X.....	71
4.2.1 Fluorescência de Raios X	72
3.2.3 Análise Termogravimétrica	72
4.2.2 Granulometria a Laser	73
3.3 FASE 2 – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CLÍNQUERES	73
3.3.1 Produção dos clínqueres CSAB experimentais	73
3.3.1.1 Proporcionalamento de Materiais	73
3.3.1.2 Sintetização dos clínqueres.....	75
3.3.2 Caracterização dos clínqueres CSAB experimentais.....	77
3.3.2.1 Fluorescência de Raios X	77
3.3.2.2 Quantificação de fases dos clínqueres: Método de Rietveld	77
3.3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por energia dispersiva (EDS)	80
3.4 FASE 3 – CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS	82
3.4.1 Granulometria a Laser	82
3.4.2 Resistência à compressão	82
3.4.3 Expansibilidade.....	84
3.4.4 Calor de hidratação	86
3.5 FASE 4 - PRODUTOS DE HIDRATAÇÃO DOS CIMENTOS CSAB.....	88
3.5.1 Difração de Raios X.....	88

3.6	FASE 5 – ANÁLISE COMPARATIVA DA EMISSÃO DE CO ₂ : CSAB E PORTLAND	88
3.6.1	Quantificação da emissão de CO ₂ do cimento Portland	88
3.6.2	Quantificação da emissão de CO ₂ do cimento CSAB	90
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	93
4.1	FASE 1.1 - CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE ANODIZAÇÃO	93
4.1.1	Caracterização inicial.....	93
4.1.2	Granulometria a laser do resíduo: seco e calcinado.....	94
4.1.3	Análise térmica	95
4.1.4	Composição química	96
4.1.5	Difração de Raios X.....	97
4.2	FASE 1.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS FARINHAS PRECURSORAS.....	98
4.2.1	Composição química	98
4.2.2	Granulometria a laser.....	101
4.2.3	Termogravimetria	102
4.3	FASE 2 - CARACTERIZAÇÃO DOS CLÍNQUERES	104
4.3.1	Composição química	104
4.3.2	Composição de fases dos clínqueres experimentais	105
4.3.3	Análises MEV-EDS	109
4.4	FASE 3 - CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS.....	111
4.4.1	Comparação da composição química e de fases: CSAB e CP-B.....	112
4.4.2	Granulometria a laser.....	113
4.4.3	Análise do calor de hidratação.....	115
4.4.4	Estabilidade dimensional	118
4.4.5	Resistência à compressão	119
4.5	FASE 4 - PRODUTOS DE HIDRATAÇÃO DOS CIMENTOS CSAB.....	123
4.5.1	Difração de Raios X.....	123
4.6	FASE 5- COMPARAÇÃO DA EMISSÃO DE CO ₂ : CSAB E PORTLAND	128
4.7	RESUMO DA CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS	129
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	130
5.1	CONCLUSÕES	130
5.1.1	Quanto à caracterização do resíduo de anodização	130
5.1.2	Quanto à caracterização das farinhas precursoras dos clínqueres	131
5.1.3	Quanto à caracterização dos clínqueres produzidos em escala laboratorial	131
5.1.4	FASE 3 - Caracterização dos cimentos	132
5.1.5	Quanto aos produtos de hidratação dos cimentos produzidos	132
5.1.6	Quanto à comparação da emissão de CO ₂ : CSAB e Portland	133
5.2	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	133
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	134
	ANEXO I – Resultados da caracterização dos materiais.....	144

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: evolução ao longo do tempo do consumo de cimento aparente no Brasil (Fonte: adaptado de SNIC, 2010).....	21
Figura 2.1: esquema da fabricação do cimento (Fonte: HIMENVIRO, 2013).....	32
Figura 2.2: comportamento mecânico das fases do cimento Portland (PETRUCCI, 1979)	34
Figura 2.3: diagrama de fases calculado pela estabilização termodinâmica dos produtos hidratados do sistema ye'elimita sulfato de cálcio na temperatura de 20°C, relação água/sólido igual a 2 (fonte: WINNEFELD e BARLAG, 2009).....	40
Figura 2.4: análise de difração de raios X de um CSA; amostra anidra e depois de 1, 2, 4, 6, 16 horas e 2, 7, 28 dias de hidratação, relação água/cimento = 0,80 (WINNEFELD e LOTHENBACH, 2010)	42
Figura 2.5: modelação das alterações de volumes de fases durante a hidratação de um CSA (Fonte: WINNEFELD e LOTHENBACH, 2010)	42
Figura 2.6: imagens (MEV) de A15_s hidratado por 40 min (a), 85 min (b) e 2 dias (c) e GL18_s hidratados por 85 min (d), 6h (e) e 2 dias (f) com a/c = 0,5	43
Figura 2.7: a) fluxograma referente às etapas operacionais básicas de uma linha de anodização (adaptado de: GRANDINI, 2004); b) anodizadora localizada em Porto Alegre/RS.....	55
Figura 2.8: fluxograma de um processo de depuração, dos efluentes gerados numa instalação de anodização de alumínio (Fonte: PEREIRA, 2006)	56
Figura 3.1: fluxograma do programa experimental	68
Figura 3.2: procedimento para obtenção da amostra a ser utilizada na produção dos clínqueres	69
Figura 3.3: resíduo <i>in natura</i> ; b) resíduo seco em estufa.....	70
Figura 3.4: a) série de peneiras utilizadas para determinação das curvas granulométricas do resíduo antes e após a secagem em estufa; b), c) e d) visualização do material retido nas diferentes aberturas de peneira	70
Figura 3.5: procedimento para determinação da massa unitária do resíduo – a) resíduo e ferramentas; b) resíduo sendo vertido para o recipiente; c) finalização da etapa anterior; d) cilindro preenchido com o resíduo; e e) determinação da altura alcançada pela amostra ...	71
Figura 3.6: moagem do resíduo de anodização seco em estufa com auxílio de almofariz e passado na peneira de abertura 75µm	71
Figura 3.7: a) homogeneização das matérias-primas em moinho de bolas; b) confecção dos <i>pelets</i> ; c) abertura do forno ao final da clínquerização; d) resfriamento e e) aspecto do clínquer	77
Figura 3.8: procedimento de moagem dos clínqueres CSAB experimentais para obtenção do cimento.....	77
Figura 3.9: equipamento utilizado para coleta dos difratogramas para análise quantitativa de fases dos clínqueres experimentais	78
Figura 3.10: planos característicos da ye'elimita (Fonte: ICDD, ficha: 00-016-0440)	80
Figura 3.11: análises de MEV-EDS dos clínqueres CSAB experimentais: a) equipamento; e b) colocação de amostras para análise	81
Figura 3.12: Análise MEV-EDS (imagem, espectro, composição elementar): a) lodo de anodização do alumínio seco (100°C, durante 24 horas); b) cristais de Al ₂ O ₃ (Corundum) presentes no lodo calcinado (1200°C, durante 2 horas).....	82
Figura 3.13: a) corpos de prova com 1,3 cm de aresta sendo moldados com pasta de cimento CP-B (Portland branco); b) corpos de prova sendo desmoldados da fôrma com	

identificação da face para ruptura; c) cura dos corpos de prova em água saturada com cal; d) retificação e aferição e) ruptura	84
Figura 3.14: execução do ensaio de expansibilidade a quente	85
Figura 3.15: aspecto final dos corpos de prova após a realização do ensaio de expansibilidade a quente utilizando as agulhas de Le Chatelier.....	85
Figura 3.16: ensaio de calorimetria: a) mistura do cimento e da água dentro de saco plástico lacrado com controle do tempo de mistura; e b) recipiente com a pasta de cimento adicionada pronta para ser colocada em um dos canais do calorímetro (um recipiente vazio também é colocado no canal de referência).....	87
Figura 3.17: determinação dos tempos de início e fim de pega pelo traçado da curva de fluxo de calor	87
Figura 4.1: curvas granulométricas do lodo <i>in natura</i> e após secagem em estufa	93
Figura 4.2: distribuição granulométrica das partículas dos lodos seco e calcinado	94
Figura 4.3: curvas DTG do lodo de anodização do alumínio sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C/min.....	95
Figura 4.4: difratogramas de raios X dos lodos seco e calcinado.....	97
Figura 4.5: distribuição granulométrica das partículas das farinhas precursoras	101
Figura 4.6: curva TG para as farinhas precursoras sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C/min	102
Figura 4.7: curvas DTG para as farinhas precursoras dos clínqueres CSAB sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C/min.....	103
Figura 4.8: difratograma da amostra “CSAB I – Referência” refinado pelo método Rietveld.....	106
Figura 4.9: difratograma da amostra “CSAB II – 50% Lodo” refinado pelo método Rietveld.....	106
Figura 4.10: difratograma da amostra “CSAB III – 100% Lodo” refinado pelo método Rietveld.....	107
Figura 4.11: comparação dos difratogramas dos clínqueres CSAB experimentais.....	107
Figura 4.12: clínqueres CSAB experimentais - imagem de MEV de cristais de belita - a) “CSAB I-Referência”; b) “CSAB II-50% Lodo”; e c) “CSAB-100% Lodo”	109
Figura 4.13: clínqueres CSAB experimentais - imagem de MEV de cristais de ye’elimita (C ₄ A ₃ S̄) - a) “CSAB I-Referência”; b) “CSAB II-50% Lodo”; e c) “CSAB-100% Lodo”	110
Figura 4.14: curvas de distribuição granulométrica dos cimentos CSAB experimentais e do cimento Portland Branco comercial.....	114
Figura 4.15: fluxo de calor dos cimentos hidratados ao longo de 72 horas (relação em massa água/cimento = 0,45).....	115
Figura 4.16: calor acumulado dos cimentos hidratados ao longo de 72 horas (relação em massa água/cimento = 0,45).....	116
Figura 4.17: fluxo de calor dos cimentos hidratados ao longo de 3 horas (relação em massa água/cimento = 0,45)	117
Figura 4.18: resultados de resistência à compressão dos cimentos obtidos a partir do ensaio em escala reduzida	120
Figura 4.19: correlação dos resultados de resistência à compressão do cimento Portland branco comercial.....	121
Figura 4.20: resistência à compressão dos cimentos CSAB sinterizados a partir do lodo de anodização do alumínio após uma hora de hidratação (a/c = 0,45).....	122
Figura 4.21: difratogramas - pico principal da etringita nas pastas de cimento CSAB após 1 hora de hidratação	124

Figura 4.22: difratogramas do cimento “CSAB I-Referência” anidro e hidratado nas respectivas idades	125
Figura 4.23: difratogramas do cimento “CSAB II-50%” anidro e hidratado nas respectivas idades	126
Figura 4.24: difratogramas do cimento “CSAB III-100% Lodo” anidro e hidratado nas respectivas idades	126
Figura 4.25: consumo da fase belita (C_2S) em clínqueres CSAB produzidos por Chen (2009) sinterizados a partir de: reagentes químicos puros (MS); cinza volante (MC); e cinzas de leito fluidizado (MF) (Fonte: adaptado de CHEN, 2009).....	127
Figura 4.26: consumo da fase ye’lemita ($C_4A_3\bar{S}$) em clínqueres CSAB produzidos por Chen (2009) sinterizados a partir de: reagentes químicos puros (MS); cinza volante (MC); e cinzas de leito fluidizado (MF) (Fonte: adaptado de CHEN, 2009)	127
Figura 4.27: faixa de emissão de CO_2 por descarbonatação da farinha.....	128
Figura 4.28: comparação qualitativa da emissão de CO_2 pela descarbonatação da farinha precursora considerando o teor de adição no cimento Portland	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: energia elétrica consumida durante o processo produtivo de cimentos (STOIBER, 2003 <i>apud</i> POTGIESTER, 2012)	25
Tabela 2.1: compostos principais do cimento Portland	33
Tabela 2.2: cimentos Portland comuns e branco - variação da composição média destas fases	33
Tabela 2.3: Cimentos Hidráulicos Especiais, suas Composições e Usos (Fonte: Mehta e Monteiro, 2008)	35
Tabela 2.4: teores dos componentes dos cimentos Portland de alto-forno, composto e pozolânico	37
Tabela 2.5: conteúdo de CaO em fases de cimentos (MEHTA, 1980).....	38
Tabela 2.6: processo de formação das fases do clínquer CSAB (baseado em: ODLER, 2000)	45
Tabela 2.7: descrição do processo de anodização (Baseado em: SARTOR, 2006).....	54
Tabela 2.8: estudos já realizados com o lodo de anodização do alumínio (LAA)	57
Tabela 2.9: experiências com a queima de resíduos em fornos de produção de clínquer Portland (Baseado em: KIHARA, 1999)	61
Tabela 3.1: técnicas de caracterização físico-químicas e mecânica dos materiais utilizadas e produzidos.....	67
Tabela 3.2: importância dos módulos químicos para cimentos Portland (baseado em: CENTURIONE, 1993).....	74
Tabela 3.3: informações da coleta dos difratogramas utilizados para quantificação de fases dos cimentos	78
Tabela 3.4: parâmetros cristalográficos (Fonte: ICDD, ficha: 00-016-0440).....	79
Tabela 3.5: coordenadas atômicas, ocupações e parâmetro térmico isotrópico (Biso) para a Ye limite (SAALFELD e DEPMEIER, 1972)	80
Tabela 3.6: variação do teor CaO no clínquer Portland (Baseado em: CENTURIONE, 1993)	90
Tabela 3.7: teores de adição nos cimentos Portland compostos, pozolânico e de alto-forno	90
Tabela 3.8: variação dos teores de CaO e SO_3 no cimento CSAB (Baseado em: JEWELL <i>et al.</i> , 2009).....	92
Tabela 4.1: variação da densidade aparente do lodo após a secagem em estufa	94
Tabela 4.2: distribuição de tamanho de partículas dos lodos seco e calcinado (μm)	95
Tabela 4.3: composição de óxidos do lodo seco e calcinado.....	96
Tabela 4.4: composição de óxidos das matérias-primas utilizadas na composição da farinha precursora.....	98
Tabela 4.5: proporcionamento das matérias-primas das farinhas precursoras	99
Tabela 4.6: composição de óxidos das farinhas precursoras	100
Tabela 4.7: comparação dos módulos químicos entre farinhas Portland e CSAB	100
Tabela 4.8: composição teórica de fases dos clínqueres CSAB experimentais.....	101
Tabela 4.9: distribuição de tamanho de partículas das farinhas precursoras(μm).....	102
Tabela 4.10: perda de massa total das farinhas precursoras	103
Tabela 4.11: eventos determinados na TG/DTG para as farinhas precursoras dos clínqueres CSAB	104
Tabela 4.12 composição de óxidos e perda ao fogo dos clínqueres CSAB experimentais	105
Tabela 4.13: composição de fases dos clínqueres CSAB experimentais.....	105
Tabela 4.14: comparação quantitativa das principais fases dos clínqueres produzidos	108

Tabela 4.15: composição elementar de cristais de belita identificados nos clínques experimentais	110
Tabela 4.16: composição elementar de cristais de ye'elimita identificados nos clínques experimentais	111
Tabela 4.17: comparação da composição de óxidos dos cimentos CSAB experimentais com o cimento Portland Branco (CP-B)	112
Tabela 4.18: composição de fases dos cimentos CSAB em comparação com o CP-B	113
Tabela 4.19: distribuição de tamanho de partículas dos cimentos (μm).....	114
Tabela 4.20: comparação do calor de hidratação acumulado na primeira hora (J/g)	116
Tabela 4.21: tempos de início e fim de pega dos cimentos obtidos a partir das curvas de fluxo de calor	118
Tabela 4.22: resultado da expansibilidade a quente (exigência das normas nacionais para cimento Portland < 5,0 mm)	118
Tabela 4.23: resultados de resistência à compressão dos cimentos obtidos a partir do ensaio em escala reduzida ($f_c = 0,45$)	119
Tabela 4.24: resultados de resistência à compressão do cimento Portland branco segundo o procedimento estabelecido pela norma NBR 7215 (1996).....	121
Tabela 4.25: comparação da resistência à compressão entre cimentos Portland brancos normalizados e os cimentos CSAB experimentais e CP-B comercial.....	122
Tabela 4.26: comparação da resistência à compressão entre os cimentos CSAB experimentais e Portland (compostos, pozolânicos e de alto-forno)	123
Tabela 4.27: caracterização físico-mecânica e química dos cimentos produzidos e analisados	129

LISTA DE SIGLAS

ACI: American Concrete Institute

ASTM: American Society for Testing and Materials

LACER: Laboratório de Materiais Cerâmicos/UFRGS

LAMTAC: Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído

NM: Asociación Mercosur de Normalización

NORIE: Núcleo Orientado para a Inovação da Edificação

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

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a/c: relação água/cimento

CP's: corpos-de-prova

CP-B: cimento Portland branco

CSAB: cimento sulfoaluminato de cálcio belítico

f_{ck} : resistência à compressão (MPa)

Id: idade

P.A: para análise

UR: umidade relativa

LISTA DE SÍMBOLOS DE QUÍMICA DO CIMENTO

\overline{S} : íon sulfato SO_4^{2-}

αC_2S – $\alpha (2CaO.SiO_2)$ – alfa silicato dicálcico

A: óxido de alumínio ou alumina - Al_2O_3

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

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

AH₃: fase estável de aluminato de cálcio hidratado (gibsita) - $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$

βC_2S – $\beta (2CaO.SiO_2)$ – beta silicato dicálcico

C: óxido de cálcio - CaO

$C\overline{S}$: sulfato de cálcio - $CaSO_4$

C_2AH_8 : fase metainstável de aluminato de cálcio hidratado - $2CaO.Al_2O_3.8H_2O$

C_2S : silicato dicálcico - $2CaO.SiO_2$

C_3A : aluminato tricálcico - $3CaO.Al_2O_3$

C_3AH_6 : fase estável de aluminato de cálcio hidratado - $3CaO.Al_2O_3.6H_2O$

C_3S : silicato tricálcico - $3CaO.SiO_2$

$C_4A_3\overline{S}$: sulfato trialuminato tetracálcico - $4CaO.3Al_2O_3.CaSO_4$

C_4AF : ferroaluminato tetracálcico - $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$

$C_5S_2\overline{S}$ - sulfossilicato de cálcio ou ternesita

$C_6A\overline{S}_3H_{32}$: trissulfoaluminato de cálcio hidratado ou etringita

CA: monoaluminato de cálcio, do inglês “calcium aluminate” - $(CaO.Al_2O_3)$

CH: hidróxido de cálcio ou portlandita $Ca(OH)_2$

CAH_{10} : fase instável de aluminato de cálcio hidratado - $CaO.Al_2O_3.10H_2O$

$C\overline{S}H_2$: sulfato de cálcio dihidratado ou gipsita - $CaSO_4.2H_2O$

C-S-H: silicato de cálcio hidratado, do inglês “Calcium Silicate Hydrate” - $(CaO.SiO_2 \cdot H_2O)_n$

F: óxido de ferro III - Fe_2O_3

H: água - H_2O

S: dióxido de silício ou sílica - SiO_2

1 INTRODUÇÃO

1.1 IMPORTÂNCIA DO TEMA

O cimento é um dos materiais mais fabricado e consumido no mundo, sendo o tipo Portland o mais conhecido. Este material é empregado na produção de argamassas e concretos, sendo bastante utilizado na construção de edifícios, pavimentos, barragens e diversas outras obras de engenharia fundamentais para a sociedade atual. Entretanto, tão elevado quanto o consumo de cimento é a emissão de CO₂ gerada pela sua produção.

Segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC, 2010), o consumo aparente per capita de cimento no Brasil aumentou de 177 para 311 kg/hab, entre 1990 e 2010, como mostra a Figura 1.1.

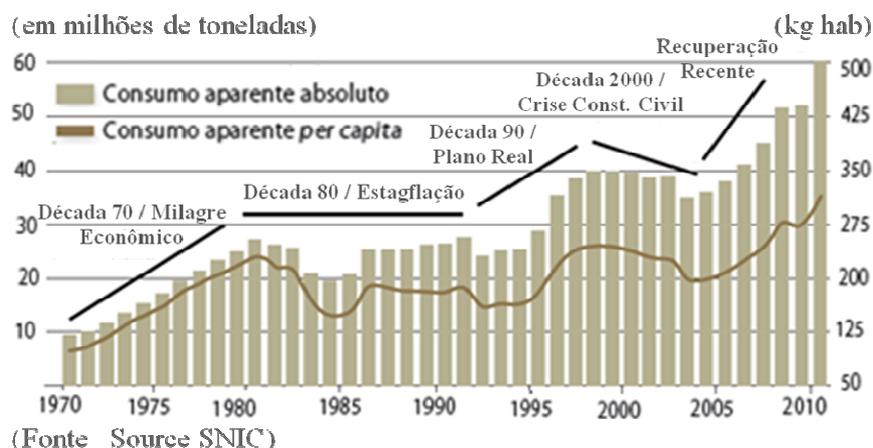


Figura 1.1: evolução ao longo do tempo do consumo de cimento aparente no Brasil (Fonte: adaptado de SNIC, 2010)

Embora tenha sido possível no Brasil elevar a produção nacional de cimento em 2010 ao montante histórico de 59,1 milhões de toneladas, para manter o mercado regularmente abastecido foi necessária ainda a importação de 853 mil toneladas de cimento pela indústria (SNIC, 2010).

No processo de produção do clínquer as emissões de CO₂ são principalmente oriundas da descarbonatação da farinha precursora e da queima de combustíveis fósseis para o aquecimento dos fornos. A emissão de CO₂ devida à descarbonatação ocorre pela

dissociação do CO₂ da calcita (CaCO₃) presente no calcário, em torno dos 800°C, seguindo a Equação 1.1:



Para cada tonelada de calcita calcinada, 440 kg de CO₂ são liberados para a atmosfera. O óxido de cálcio (CaO) está presente na composição química das principais fases sintéticas do cimento Portland, e de vários outros ligantes hidráulicos de reduzido impacto ou não. Então, clínqueres com reduzido conteúdo de CaO de origem carbonática e sinterizados em temperaturas mais baixas podem ser considerados de menor impacto ambiental.

A partir de um acordo realizado na Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas de 2009, também chamada Conferência de Copenhague, mais de 120 países concordaram em tentar manter a média de aumento de temperatura global abaixo de 2°C. Esta recomendação foi dada tendo em vista numerosos estudos científicos que atestam que um aquecimento maior que 2°C poder interferir perigosamente no sistema climático da terra. Para os cientistas esta é uma meta urgente a ser conquistada, pois muitos deles estimam que as concentrações de CO₂ e outras substâncias nocivas ao meio ambiente já excederam uma zona segura (RICHARDSON *et al*, 2009).

A concentração atual de CO₂ na atmosfera, que compõe 85% dos gases de efeito estufa, é de 390 ppm, a maior registrada na história e crescendo exponencialmente. Por conseguinte, o IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change ou Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas) recomenda que a taxa de emissão anual de CO₂ deve ser reduzida para o nível obtido em 1990 ou menos, nos próximos 20 anos. Como resultado, governos e líderes das principais indústrias geradoras de CO₂, tais como produtoras de energia, transporte, refino de petróleo e fabricação de aço e concreto, deverão contemplar medidas decisivas para alcançar uma redução drástica da taxa de emissão global de CO₂ até o ano de 2030 (MEHTA, 2009).

Além disso, o consumo global de energia para a produção de cimento situa-se entre 7 e 10 bilhões de GJ/ano, e as emissões de CO₂ correspondem a aproximadamente 6-7% da geração mundial (MALHOTRA, 1999; MEHTA, 2002; MEHTA E MONTEIRO, 2008). Nos Estados Unidos, conforme dados da agência de proteção ambiental

americana (EPA), a fabricação de cimento corresponde a 29,9% do total de emissões associadas às atividades industriais (EPA, 2006).

No Brasil, a partir de dados da USGS (*United States Geological Survey* ou Pesquisa Geológica dos Estados Unidos) e EIA (*US Energy Information Administration* ou Administração de Informações sobre Energia dos Estados Unidos), calcula-se que a fabricação de cimento é responsável por cerca de 9,3% da geração nacional de CO₂ a partir da queima de combustíveis fósseis (USGS, 2013; EIA, 2012). Se comparadas às emissões de CO₂ causadas pelo consumo de gasolina e álcool combustível no país, verifica-se que as emissões devido à fabricação de cimento correspondem a aproximadamente 55% deste total (Brasil, 2005; EPA, 2005; OLIVEIRA, VAUGHAN *et al.*, 2005).

Além disso, devido ao aumento populacional e à crescente industrialização dos países em desenvolvimento, estima-se que a produção de cimento apresentará expressivo crescimento ao longo das próximas décadas, assim como as correspondentes emissões de CO₂, entre 1990 e 2050 a produção de cimento, em nível mundial, terá apresentado crescimento superior a 500%. Do mesmo modo, as emissões de CO₂ apresentarão crescimento semelhante caso as práticas atuais forem mantidas.

Segundo Lima e John (2010), a faixa de emissões de gases pela fabricação de cimento, no Brasil, está entre 603 e 714 kgCO₂/ton, que é inferior às emissões médias mundiais, que variam de 800 a 880 kg CO₂/ton. Isto é conseguido devido ao conteúdo de clínquer em vários cimentos nacionais ser reduzido, devido à utilização de adições pozolânicas e minerais, contribuindo para a redução da emissão de CO₂ por tonelada de cimento produzido. A exemplo do cimento Portland de alto-forno que pode ter até 70% de escória granulada de alto-forno, como limita a NBR 5735-EB-208/1991.

Segundo Mehta e Monteiro (2008), a economia de custos foi provavelmente a razão original para o desenvolvimento de cimentos Portland com adições. Obviamente, diante do elevado consumo energético demandado para se produzir o clínquer e cominuí-lo, a substituição de uma parcela deste clínquer por adições de menor valor agregado é uma alternativa interessante economicamente.

A emissão de CO₂ por tonelada de clínquer produzido está também associada à composição de fases sintéticas do material produzido. No passado, com o intuito de acelerar o processo construtivo, foi iniciada a fabricação de cimento Portland com rápido endurecimento, que permitia uma retirada mais rápida das fôrmas. Para alcançar tal objetivo, os fabricantes de cimento começaram a produzir cimentos com menores teores de silicato dicálcico (belita, C₂S) e maiores teores de silicato tricálcico (alita, C₃S).

Os cimentos alíticos, com maior conteúdo da fase C₃S, liberam mais CO₂ para a atmosfera que os cimentos belíticos, com maior quantidade de C₂S, pois em sua formulação existe mais cálcio implicando maior emissão pela decomposição do calcário (CaCO₃ → CaO + CO₂) durante a fabricação do cimento. Além disso, o C₂S é formado a uma temperatura mais baixa (1000°C) que a temperatura em que o C₃S (1350 a 1450°C) é formado, necessitando desta forma menos combustível e liberando menos CO₂ para a atmosfera, tornando-o mais eco-eficiente (POPESCU *et al.*, 2003).

Cimentos belíticos são produzidos pela moagem de clínqueres belíticos com quantidades limitadas de sulfato de cálcio (gipsita ou anidrita). Esses clínqueres contêm belita (silicato dicálcico) como sua fase silicato de cálcio, única ou principal (ODLER, 2000). Um aspecto negativo dos cimentos belíticos é que os mesmos atingem seu nível máximo de resistência em idades mais avançadas, e este comportamento não é considerado adequado na indústria da construção civil atual, que busca alta produtividade em um curto espaço de tempo. Uma maneira de eliminar este problema seria acelerando as reações iniciais de hidratação e endurecimento. Uma alternativa à esta questão é combinar estes clínqueres belíticos com agentes expansivos de base sulfoaluminato ou em uma produção simultânea no clínquer, tais como os sulfoaluminato de cálcio belítico (CSAB) (ODLER, 2000).

Assim, a fabricação do clínquer CSAB implica em um consumo menor do calcário, com consequente redução na emissão de CO₂ para o meio ambiente, também como um menor consumo de combustível, pois este clínquer exige menores temperaturas para sua clínquerização. Esta menor temperatura gera um clínquer com moagem facilitada, o que leva a um consumo menor de energia no processo e o torna mais ecologicamente eficiente. Corroborando com este ponto, os dados da Tabela 1.1 indicam que a moagem de componentes de matéria-prima, e da moagem final do clínquer e sulfato de cálcio no

moinho para a produção do cimento, podem ser responsáveis por mais de 50% do consumo de energia de uma cimenteira (THIESEN, 1993 *apud* POTGIETER, 2012; KOHLHAAS & LABAN, 1983 *apud* POTGIETER, 2012).

Tabela 1.1: energia elétrica consumida durante o processo produtivo de cimentos (STOIBER, 2003 *apud* POTGIETER, 2012)

atividade	Energia demandada (kWh/t)	%
Extração e mistura das matérias-primas	5,5	5
Moagem da matéria-prima	26,4	24
Homogeneização da matéria-prima	6,6	6
Clinkerização	24,2	22
Moagem do cimento	41,8	38
Transporte, empacotamento, etc.	5,5	5

1.2 JUSTIFICATIVA DO TEMA

Sabe-se que os recursos naturais são finitos, de modo que torna-se crucial o efetivo controle do consumo destes recursos e do uso da energia, através do aproveitamento de materiais alternativos e de mudanças nos métodos de produção. No sentido de aumentar a disponibilidade de matérias-primas, reduzir o consumo energético e reduzir a emissão de CO₂, estudos de clínqueres de reduzido impacto ambiental são objetivos da maioria das indústrias cimenteiras e muitos grupos de pesquisa no mundo inteiro.

Como exemplo, a indústria do cimento já começou a reconhecer a importância de misturas alternativas com consequente redução do fator clínquer na produção do cimento. O Brasil tem atuado em diversas linhas para melhorar a ecoeficiência do cimento Portland, entre algumas ações podem ser citadas as apontadas para a região sul do país (Votorantin, 2012)¹.

- maximização da utilização de cinzas de termoelétricas;
- maximização da utilização de biomassas como casca de arroz;
- maximização da substituição de combustíveis fósseis tradicionais por combustíveis fósseis alternativos (menor fator de emissão);

¹ <http://www.cema.pr.gov.br/arquivos/File/Lactec3006200912744.pdf>

- rápida atualização tecnológica.

Ao longo dos anos, o estudo na área de “química do cimento” tem focado quase exclusivamente no estudo de cimentos Portland devido a sua extensa utilização ao redor do mundo. Entretanto, devido ao elevado impacto ambiental deste tipo de cimento e à crescente demanda por soluções ambientalmente corretas, tem surgido a necessidade de pesquisas focadas no estudo e desenvolvimento de cimentos alternativos e na minimização do prejuízo ambiental ligado aos processos convencionais de fabricação do clínquer. Neste sentido, o uso de cimentos mais sustentáveis vem se destacando como alternativa viável para a redução do impacto ambiental da indústria da construção.

O cimento CSAB ainda está em fase de testes, não tendo sido ainda utilizado em obras. No entanto vários grupos de pesquisa desenvolvem estudos nesta linha, como Quillin (2001), Chen (2009), Jewell *et al.*, 2009, Martín-Sedeño *et al.* (2010), Senff *et al.* (2011), Álvarez-Pinazo *et al.* (2012). A nível industrial a empresa Lafarge vem desenvolvendo e divulgando a produção de uma nova linha de cimentos CSAB há alguns anos, a qual patentearam sob o nome de AETHER®, no entanto as pesquisas de desenvolvimento do produto ainda estão sendo realizadas e a primeira produção industrial do produto foi divulgada recentemente². A empresa justifica que o projeto possibilitará a redução da emissão de 33% de CO₂ por tonelada de cimento até o ano de 2020. No Brasil pesquisas neste âmbito são mínimas ou limitadas.

A farinha precursora do clínquer CSAB pode ser composta de bauxita, calcário e gipsita. Apesar de apresentar vantagens ambientais quanto à emissão de CO₂, um grande entrave se apresenta para a produção em larga escala, devido à necessidade de fontes ricas em alumina (Al₂O₃). Depósitos de bauxita, geralmente reservada para uso na produção de alumínio e de alumina, não são comuns na maioria das regiões e a extração de alumina pode ser cara (CHEN, 2009). Por outro lado, a produção do alumínio gera um resíduo rico em alumina, o lodo de anodização. Desta forma, o lodo de anodização do alumínio (LAA) apresenta-se como uma alternativa interessante para a produção do clínquer CSAB, pois possui alto teor de Al₂O₃ quando seco ou calcinado.

Como exposto anteriormente, no Brasil existem cimentos de reduzido impacto ambiental com adições pozolânicas e minerais. Acredita-se que o CSAB produzido com

² <http://www.globalcement.com/news/item/1374-lafarge-produces-aether-clinker-for-first-time>

LAA também seria mais um cimento de reduzido impacto, aumentando a disponibilidade de cimento no mercado interno, o qual está carente de produtos nesta linha, conforme detalha a publicação feita pelo Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC, 2010). Assim, o cimento CSAB apresenta-se como uma alternativa a ser investigada, principalmente, por ser produzido em uma temperatura inferior ao cimento Portland e consumir menor quantidade de matéria-prima de origem carbonática.

As emissões de CO₂ durante o processo de produção do cimento podem ser oriundas de diversas fontes geradoras. As principais são a queima de combustíveis nos fornos de clínquerização e a descarbonatação da farinha precursora. Os clínqueres CSAB e Portland possuem quantidades de CaO diferentes em sua composição química, implicando diferentes níveis de emissão de CO₂. Porém, apesar do cimento Portland possuir um teor mais elevado de CaO, existem vários cimentos com adições minerais e pozolânicas que reduzem seu conteúdo de clínquer. Entretanto, nem todo o óxido de cálcio presente no clínquer CSAB é oriundo do CaCO₃, mas também do CaSO₄. Assim, os cimentos CSAB e Portland apresentam vantagens e desvantagens quanto à emissão de CO₂ pela descarbonatação da farinha precursora que precisam ser quantificadas para uma melhor avaliação desses cimentos.

Dentro deste contexto, o presente trabalho é motivado principalmente pela crescente demanda por cimento na construção civil, pelo elevado volume de resíduos ainda destinados a aterros, pela redução da emissão de gases que provocam o efeito estufa, pelo desenvolvimento de cimentos com características técnicas especiais e pela economia no consumo energético durante o processo de produção do cimento.

Desta forma, considerando os benefícios que podem ser atingidos com o uso do cimento CSAB, e também as barreiras ainda existentes e os problemas que podem ser ocasionados pelo seu mau uso, considera-se importante um estudo aprofundado nesta direção.

1.3 QUESTÃO DE PESQUISA

É viável a utilização do resíduo de anodização do alumínio na substituição da bauxita como matéria prima para a produção do clínquer sulfoaluminato de cálcio belítico (CSAB)?

1.4 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é produzir e avaliar as características físico-químico-mecânicas e o impacto ambiental do cimento CSAB produzido com lodo de anodização do alumínio.

Os objetivos secundários desta pesquisa consistem em:

- a) caracterizar o resíduo de anodização do alumínio seco e calcinado;
- b) verificar as mudanças na composição química e granulométrica das farinhas precursoras compostas com resíduo de anodização;
- c) avaliar a perda de massa das farinhas precursoras ao longo da temperatura de queima;
- d) produzir clínqueres experimentais do tipo CSAB;
- e) avaliar a formação das fases dos clínqueres CSAB produzidos;
- f) avaliar o tempo de início e fim de pega dos cimentos CSAB produzidos;
- g) verificar a estabilidade dimensional dos cimentos CSAB produzidos;
- h) avaliar a resistência à compressão ao longo do tempo dos cimentos CSAB produzidos;
- i) avaliar os produtos de hidratação dos cimentos CSAB experimentais ao longo do tempo;
- j) comparar a emissão de CO₂ pela descarbonatação da farinha precursora entre os cimentos: CSAB e Portland.

1.5 LIMITAÇÕES

Em virtude do tempo limitado da pesquisa bem como dos recursos disponíveis, foi necessário priorizar o estudo de alguns dos inúmeros fatores que influenciam as características do cimento CSAB produzido com resíduo, tais como: variação da composição do resíduo, temperatura de queima do clínquer, composição de fases do clínquer; finura do cimento; relação água/cimento, idade de hidratação e outros. Os demais fatores foram fixados, limitando o número de variáveis. O presente foi restringido da seguinte forma:

- foi utilizada uma amostra única do resíduo de anodização do alumínio;
- foram produzidos três tipos de cimento CSAB;
- em função da fonte de alumina para composição dos três cimentos CSAB, o resíduo de anodização representa: 0% no primeiro; 50% no segundo e 100% no terceiro;
- o proporcionamento de fases do clínquer desejado foi: belita, $C_2S = 40\%$; ye'elimita, $C_4A_3\bar{S} = 40\%$; ferrita, $C_4AF = 10\%$; anidrita, $C\bar{S}=10\%$;
- apenas uma temperatura máxima de clinquerização foi utilizada: 1250°C;
- foi utilizado um cimento Portland branco (material utilizado em outros estudos, portanto bem caracterizado) para comparação dos resultados;
- a peneira de abertura 45 μm foi utilizada para passagem do clínquer moído manualmente;
- fixou-se a relação em massa água/cimento (a/c) em 0,45 para realização dos ensaios de calor de hidratação; resistência à compressão e expansibilidade;
- o ensaio de resistência à compressão foi realizado em escala reduzida;
- consideraram-se seis idades de resistência à compressão: 1 hora, 1 dia, 3, 7, 28 e 60 dias;
- o ensaio de expansibilidade foi realizado a quente e com apenas 2 corpos de prova;

- os tempos de início e fim de pega foram determinados pelo ensaio de calor de hidratação;
- os compostos hidratados foram avaliados por difração de raios X qualitativamente, nas idades de 1 hora, 1 dia, 3, 7 e 28 dias;
- foram realizados cálculos estequiométricos para quantificar a emissão de CO₂ dos cimentos CSAB e Portland, considerando apenas a emissão por descarbonatação, utilizando limites de composição de óxidos disponibilizados na literatura.

1.6 ESTRUTURA DA PESQUISA

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

O primeiro capítulo apresenta a justificativa da necessidade de caracterização do cimento CSAB produzido com lodo de anodização do alumínio (LAA), resume algumas técnicas utilizadas na caracterização do cimento no estado anidro e hidratado, além de relacionar os objetivos da pesquisa a sua estrutura.

No segundo capítulo são feitas revisões bibliográficas de tópicos específicos de interesse na análise dos resultados encontrados, referentes às fases sintéticas do clínquer, à hidratação, às modificações na estrutura cristalina das fases, e uma revisão do estado-da-arte da hidratação do $C_4A_3\bar{S}$.

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

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

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

2 CIMENTOS: PORTLAND, CSA e CSAB

2.1 FUNCIONAMENTO DE UMA INDÚSTRIA CIMENTEIRA

Segundo Rocha et al. (2011), o processo de fabricação do cimento Portland é, essencialmente, a calcinação e a fusão de um material constituído aproximadamente de 94% de calcário, 4% de argilas e 2% de óxidos de ferro e alumínio em um forno rotativo operando em temperaturas de 1450°C para os sólidos, em que a temperatura de chama oscila em torno de 2000°C.

Segundo Maringolo (2001), os processos industriais funcionam, de modo geral, como processos geológicos acelerados, os quais transformam as matérias-primas e reorganizam elementos químicos em novos materiais. Desta forma o autor descreve que a produção do clínquer Portland pode ser entendida como um tipo de metamorfismo termal agindo sobre um pacote de rochas calcárias com argila, a farinha, cuja composição inclui os principais elementos formadores de rochas, cálcio, silício, alumínio e ferro, confinado em um sistema fechado, o forno rotativo, no interior do qual é submetido a um gradiente termal que atinge 1450°C, em ambiente oxidante. Ao aplicar estes conceitos a cimentos alternativos produzidos no sistema forno, a única alteração que seria observada seria o tipo de matéria prima utilizada para tal produto e a temperatura de queima.

Para facilitar a formação das fases desejadas no clínquer de cimento Portland, ou alternativos que sejam produzidos no sistema forno, é necessário que a mistura de matérias-primas esteja bem homogeneizada antes do tratamento térmico. Isto explica porque os materiais extraídos têm que ser submetidos a uma série de operações de britagem, moagem e mistura. A partir da análise química das pilhas de materiais estocados, as suas proporções individuais são determinadas pela composição desejada no produto final; as matérias-primas proporcionadas são geralmente moídas em moinho de bolas ou de rolo até partículas geralmente menores que 75µm. A mistura assim obtida é também denominada farinha (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

O cimento é um material existente na forma de um pó fino, com dimensões médias da ordem dos 50 µm, formado por aproximadamente 95% de clínquer e 5% de sulfato de

cálcio. O pó de cimento é composto por grãos de vários tamanhos e formas, geralmente variando de 1 µm a 50 µm (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A Figura 2.1 apresenta de maneira simplificada o processo de fabricação do cimento.

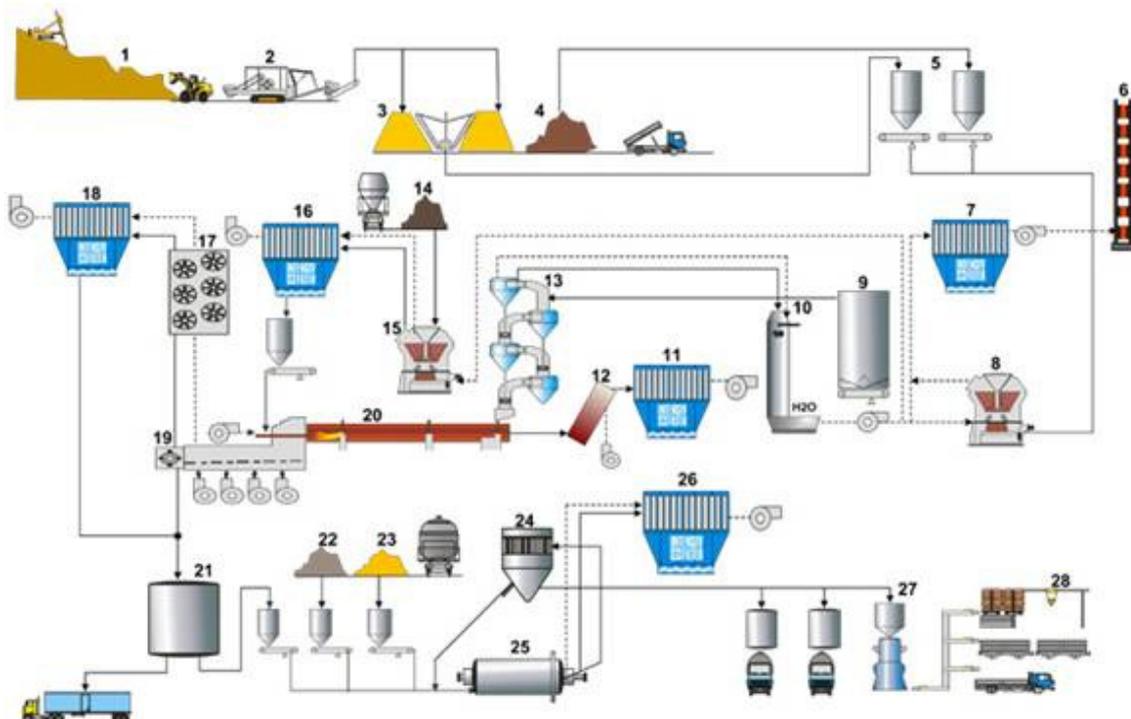


Figura 2.1: esquema da fabricação do cimento (Fonte: HIMENVIRO³, 2013)

LEGENDA:

- | | |
|--|---|
| 1 - Pedreira | 12 - Câmara de mistura do <i>by pass</i> |
| 2 - Britador | 13 - Torre de pré-aquecimento |
| 3 - Homogeneização da matéria-prima | 14 - Carvão |
| 4 - Agregados | 15 - Moinho vertical para carvão |
| 5 - Silo de alimentação do moinho de cru | 16 - Filtro de Mangas para moagem de carvão |
| 6 - Chaminé | 17 - Resfriador de gases tubular |
| 7 - Filtro de Mangas para forno e para moinho de cru | 18 - Filtro de Mangas para o resfriador de clínquer |
| 8 - Moinho vertical de farinha de cru | 19 - Resfriador de clínquer |
| 9 - Silo de farinha de cru | 20 - Forno rotativo |
| 10 - Torre de condicionamento | 21 - Silo de clínquer |
| 11 - Filtro para <i>by pass</i> | 22 - Sulfato de cálcio – gipsita ou anidrita |

³ <http://www.intensiv-filter.com/pt/geschaeftsfelder/zement-kalk-gips/>. Acesso em 13 de fevereiro de 2013.

- | | |
|------------------------|------------------------------------|
| 23 - Minerais | 26 - Filtro para moagem de cimento |
| 24 - Separador | 27 - Ensacadeira |
| 25 - Moinho de cimento | 28 - Paletização |

2.2 INTRODUÇÃO À COMPOSIÇÃO DOS CIMENTOS PORTLAND

O cimento Portland (CP) é constituído por várias fases, das quais quatro (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) são mais importantes e tem maior influência nas suas propriedades (Tabela 2.1).

Tabela 2.1: compostos principais do cimento Portland

Composto	Composição em óxidos	Abreviação
Silicato tricálcico	$3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S – alita
Silicato dicálcico	$2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S – belita
Aluminato tricálcico	$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A – aluminato
Ferro aluminato tetracálcico	$4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF – ferrita

fonte: NEVILLE (1997)

A Tabela 2.2 apresenta a variação da composição média destas fases para os cimentos Portland comuns e branco. Sendo que a grande diferença na composição química entre eles está na limitação do C_4AF no cimento Portland branco, com possibilidade de aumento do teor de C_3A (KIRCHHEIM, 2003).

Tabela 2.2: cimentos Portland comuns e branco - variação da composição média destas fases

Fases	Cimentos Portland comuns (TAYLOR, 1992)	Cimento Portland branco (KIRCHHEIM, 2003)
C_3S	50-70%	50-72%;
C_2S	15-30%;	15-30%
C_3A	5-10%;	4-14%
C_4AF	5-15%	< 1%

Além dos componentes principais, podem estar presentes compostos menores, como óxidos de cálcio livres, óxidos de sódio e potássio (denominados álcalis do cimento), de magnésio, manganês, fosfato, fluoretos e sulfatos. Estes componentes estão presentes no

clínquer e suas proporções dependem das composições da rocha calcária e argila, além das proporções da mistura destes materiais (MEHTA E MONTEIRO, 2008).

Cada componente possui uma determinada característica, que influenciará nas propriedades do concreto fresco e endurecido. Os silicatos (C_3S e o C_2S) são basicamente responsáveis pela resistência da pasta de cimento hidratada (NEVILLE, 1997). Estas fases do cimento reagem com água e dão origem ao silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e ao hidróxido de cálcio (CH).

A Figura 2.2 apresenta o comportamento mecânico das principais fases do cimento Portland.

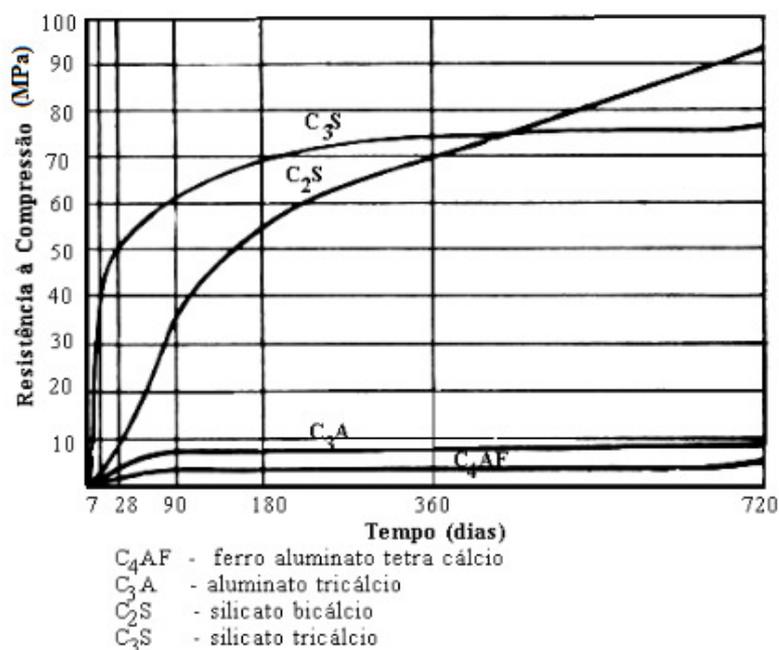


Figura 2.2: comportamento mecânico das fases do cimento Portland (PETRUCCI, 1979)

Verifica-se na Figura 2.2 que o C_3S contribui para o desenvolvimento da resistência ao longo do tempo, sendo a fase responsável majoritariamente pela resistência mecânica do cimento até os 28 dias. O C_2S contribui para o ganho de resistência em idades mais avançadas. Observa-se na Figura 2.2 que a mesma resistência alcançada pelo C_3S aos 28 dias só seria alcançada pelo C_2S aos 120. Verifica-se ainda que o C_4AF e o C_3A contribuem pouco para a resistência do cimento. Das fases do cimento, o C_3A é a mais reativa, contribuindo muito para a liberação do calor de hidratação (KIRCHHEIM, 2008).

2.3 TIPOS DE CIMENTOS

Os cimentos Portland não atendem totalmente as necessidades da indústria da construção de concreto, desta forma, cimentos especiais têm sido desenvolvidos para suprir essas necessidades e muitas vezes estes materiais são variações do clínquer Portland com características específicas. Na Tabela 2.3 Mehta e Monteiro (2008) resumem os principais tipos existentes.

Tabela 2.3: Cimentos Hidráulicos Especiais, suas Composições e Usos (Fonte: Mehta e Monteiro, 2008)

Classificação e tipos	Composição	Usos e/ou características principais
Cimentos Portland compostos Cimento Portland com escória de alto-forno (ASTM Tipo IS) Cimento Portland pozolânico (ASTM Tipo IP)	Constituem-se essencialmente de uma combinação íntegra e homogênea de escória de alto-forno granulada, ou uma pozolana, ou ambas com cimento Portland, e frequentemente contêm sulfato de cálcio. Os cimentos industriais Tipo IS tipicamente contêm de 30 a 40% de escória, enquanto que os cimentos do Tipo IP contêm de 20 a 25% de pozolana. Comparados ao cimento Portland, os dois tipos são moídos em partículas de dimensões mais finas para compensar parcialmente a perda de resistências iniciais.	1. Baixo calor de hidratação 2. Excelente durabilidade quando adequadamente dosado e curado 3. Economiza energia e recursos, e geralmente tem custo mais baixo do que o cimento Portland
Cimentos expansivos Tipo K Tipo M Tipo S Tipo O	Constituem-se essencialmente de cimentos Portland com um aditivo expansivo. A expansão dos cimentos Tipos K, M, e S, especificados pela ASTM C845, derivam da formação de etringita a partir do $C_4A_3\bar{S}$, CA e C_3A , respectivamente. O CaO super-calcinado é o agente expansivo dos cimentos Tipo O.	1. Produção de concreto resistente à fissuração por compensação da tensão de tração devida à retração por secagem 2. Produção de elementos de concreto quimicamente protendidos 3. Demolição de concreto existente sem despedaçamento
Cimentos de pega e endurecimento rápido Cimentos de pega regulada (RSC) (ou de tamponamento) Cimentos de resistência inicial muito alta (VHE) Pega e endurecimento rápidos, Cimentos de alto teor de ferro (HIC) Cimentos de resistência inicial	As propriedades de pega e endurecimento rápidos da maioria dos cimentos resultam de compostos capazes de formar uma grande quantidade de etringita rapidamente e subsequente C-S-H. Para a formação da etringita, a principal fonte de íons aluminato é um fluoraluminato	1. Reparos emergenciais, concreto jateado 2. Fabricação de produtos pré-moldados de concreto protendido sem cura a vapor 3. Aglomeração de materiais

Aproveitamento do resíduo de anodização do alumínio na produção do cimento sulfoaluminato de cálcio belítico.

ultra alta (UHE)	de cálcio no RSC, enquanto o $C_4A_3\bar{S}$ é a fonte para VHE e HIC. UHE é um cimento Portland de alto teor de C_3S que contém partículas ultra finas.	particulados nas indústrias de mineração e metalúrgicas
Cimentos para poços de petróleo	Constituem-se de cimentos Portland com pouco ou nenhum C_3A ; partículas relativamente mais graúdas, e com ou sem a presença de retardador.	Permitir o tempo de lançamento de lama de cimento; retardamento do tempo de adensamento em temperatura ambiente:
API Classe A-C	Cimentos de baixo teor de C_3A sem qualquer retardador; a Classe C é resistente a sulfatos.	Para poços de profundidade até 1.830 m (27-77°C)
API Classe F	Cimentos de baixo teor de C_3A com retardador.	Para poços de profundidade de 3.048-4.877 m (110-160°C)
API Classe G, H	Essencialmente cimentos Portland ASTM dos Tipos II e V moídos grosseiramente, sem retardador.	Para temperaturas de poços de 27-93°C
API Classe J	Essencialmente βC_2S e areia silicosa pulverizada	Para poços de profundidade abaixo de 6.100 m (177°C)
Cimentos branco e coloridos	Consistem-se de cimentos Portland com pouco ou nenhum ferro presente ($F_{ss} < 1\%$). Cimentos coloridos são produzidos com a adição de pigmentos adequados ao cimento branco.	Produção de concreto arquitetônico
Cimentos de aluminato de cálcio (CA)	Consistem-se essencialmente de clínquer pulverizado contendo aluminatos de cálcio hidráulico, como $C_{12}A_7$, CA, e CA_2 .	1. Concreto para altas temperaturas 2. Reparos de emergência, especialmente em clima frio.

2.4 CIMENTOS COM REDUÇÃO NO IMPACTO AMBIENTAL

Na Tabela 2.4 verifica-se que o conteúdo de clínquer em vários cimentos nacionais é reduzido, devido à utilização de adições, contribuindo para a redução da emissão de CO₂ por tonelada de cimento produzida.

Tabela 2.4: teores dos componentes dos cimentos Portland de alto-forno, composto e pozolânico

Normas	Sigla	Componentes (% em massa)				
		Clínquer + sulfato de cálcio (5%)	Escória granulada de alto-forno	Material pozolânico	Material carbonático	Teor máximo de adição (%)
NBR 11578/1991: Cimento Portland composto	CP II-E	56 - 84	6 - 34	-	0 - 10	44
	CP II-Z	76 - 84	-	6 - 14	0 - 10	24
	CP II-F	90 - 94	-	-	6 - 10	10
NBR 5736-EB-758/1991: Cimento Portland pozolânico	CP IV	45 - 85	-	15 - 50	0 - 5	55
NBR 5735-EB-208/1991: Cimento Portland de alto-forno	CP III	25 - 65	35 - 70	-	0 - 5	75

Segundo Mehta (1980), outro método para reduzir o consumo de energia e as emissões de CO₂ geradas a partir da produção é modificar a composição de fases do cimento Portland para reduzir a quantidade de calcário requerido. O C₃S é a principal fase no cimento Portland, tem elevado conteúdo de CaO além de ser formado em uma temperatura mais alta (1450°C). De acordo com Chen (2009), ao produzir cimentos mais ricos em C₂S é possível reduzir a quantidade de calcário na farinha precursora⁴ e reduzir a temperatura de queima (1250°C), implicando redução da emissão de CO₂. Neste sentido Chen (2009) comenta que, apesar da substituição do C₃S por C₂S, podem-se manter satisfatórias as propriedades do cimento ao longo do tempo, embora a resistência mecânica inicial seja reduzida devido à baixa reatividade do C₂S em relação ao C₃S. Assim, cimentos com alto teor de belita podem contribuir para a redução do impacto ambiental gerado pela produção do cimento.

⁴ Farinha precursora seria a mistura crua de partida para a formação dos compostos do clínquer.

Para compensar a baixa reatividade do C_2S uma fase de reação rápida como a sulfoaluminato de cálcio (mineral de nome Ye'elimita; $Ca_4A_{16}SO_{16}$; $C_4A_3\bar{S}$)⁵ pode ser incorporada, criando assim um cimento chamando apropriadamente de *calcium sulfoaluminate-belite cement* (MEHTA, 1980). Segundo Odler (2000), este cimento possui como constituinte principal a belita e o conteúdo de $C_4A_3\bar{S}$ é relativamente baixo, sendo também uma das terminologias dos *sulfobelite cements* ou cimentos sulfoaluminatos de cálcio belíticos (CSAB).

A reação de hidratação do $C_4A_3\bar{S}$ com sulfato de cálcio (anidrita e gipsita) inicia rapidamente e forma etringita e aluminatos hidratados, contribuindo para o desenvolvimento das propriedades do cimento nas primeiras idades. Mehta e Monteiro (2008) comentam que a fase $C_4A_3\bar{S}$ é um constituinte importante de certos cimentos expansivos assim como cimentos de endurecimento rápido.

A Tabela 2.5 apresenta o conteúdo de CaO presente nas fases do cimento.

Tabela 2.5: conteúdo de CaO em fases de cimentos (MEHTA, 1980)

Fase do cimento	%CaO
C_3S	73,7
C_2S	65,1
C_3A	62,2
C_4AF	46,2
$C_4A_3\bar{S}$	36,7

2.5 O SISTEMA C-S-A- \bar{S}

Dois compostos ternários existem no sistema: C-S-A- \bar{S} : o sulfoaluminato de cálcio e o sulfossilicato de cálcio (ODLER, 2000). O $C_4A_3\bar{S}$ pode ser sinterizado entre 1250 e 1300°C a partir de uma mistura de partida com composição de óxido apropriada (SANTORO *et al.*, 1986; HAVLICA E SAHU, 1992; ZHANG *et al.*, 1992; SHARP,

⁵ Vários autores também designam a “kleinite” como “ye'elimita” ou “yeelimita” em português ye'elimita⁵ (PÉRA *et al.*, 2004; ZHOU *et al.*, 2006; AMBROISE *et al.*, 2009; IDRISSE *et al.*, 2010; NOCUÑ-WCZELIK *et al.*, 2010; KACIMI *et al.*, 2010; LIAO *et al.*, 2011; LUZ *et al.*, MICHEL *et al.*, 2011; GASTALDI *et al.*, 2012).

1999), pertence ao sistema tetragonal (ZHANG *et al.*, 1992), sendo que acima de cerca de 1350°C, esta fase torna-se instável e começa a decompor-se (PUERTAS *et al.*, 1995), ver Equação 2.1.

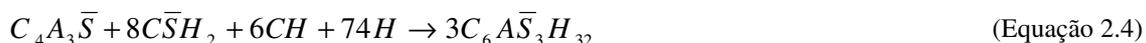


O segundo composto do sistema, sulfossilicato de cálcio ($5\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{SO}_3$ ou $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)$, abreviação $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$, também chamado de *sulfospurrite*) apresenta estabilidade entre 1100°C e 1180°C (ODLER, 2000). No estudo de Kacimi (2011), o composto foi designado como “*ternesite*”⁶.

Segundo Odler (2000), o tratamento térmico de uma mistura do sistema C-S-A- $\bar{\text{S}}$ pode originar a seguinte sequência de eventos:

- (1) entre 800 e 900°C: formação de C_2S e de C_2AS ;
- (2) acima de 1000°C: decomposição do C_2AS e formação das fases $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ e $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$;
- (3) acima de 1180°C: decomposição do sulfossilicato e formação de $\alpha'\text{C}_2\text{S}$ e $\text{C}\bar{\text{S}}$.

Os íons Fe^{3+} podem substituir parcialmente os de Al^{3+} na estrutura da ye'elimita (MUNTEAN *et al.* 1998). Segundo Odler (2000), a reatividade do $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ é reduzida com o incremento de ferro em sua estrutura cristalina. A hidratação de cimentos de base $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ depende principalmente da quantidade e reatividade do sulfato de cálcio adicionado (SAHU *et al.*, 1991, PERA *et al.*, 2003), sendo influenciada também pelas fases secundárias presentes. Em comparação ao cimento Portland comum, cimentos de base $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ reagem mais rapidamente, e a maior parte da libertação de calor de hidratação ocorre entre 2 e 12 h de hidratação (ZHANG e GLASSER, 1999). Segundo Chen (2009) as reações de hidratação para formação de etringita ocorrem do seguinte modo:



⁶ Maiores informações sobre o mineral em: <http://webmineral.com/data/Ternesite.shtml>. Acesso em: 10 de junho de 2013.



Além da etringita, pode ser formado outro produto de hidratação também cristalino, o monossulfoaluminato, e são formados em conjunto com o hidróxido de alumínio (amorfo). Segundo Winnefeld e Barlag (2009), a razão entre a ye'elimita e o sulfato de cálcio determina a relação entre a etringita e o monossulfoaluminato no produto final. Segundo os autores, quando a relação molar “sulfato de cálcio/ye'elimita” for abaixo de 2, pode ocorrer a reação apresentada na Equação 2.5.



Winnefeld e Barlag (2009) investigaram a influência do sulfato de cálcio na hidratação da ye'elimita por calorimetria e termogravimetria, ver Figura 2.3. Os autores concluíram que através da utilização da gipsita, a configuração do comportamento e das propriedades mecânicas iniciais podem ser controladas, ao passo que sulfatos de cálcio de baixa reatividade, como algumas anidritas, provocam a falta de íons de cálcio e sulfato na solução dos poros, que conduz a um atraso na formação da etringita e no desenvolvimento da resistência.

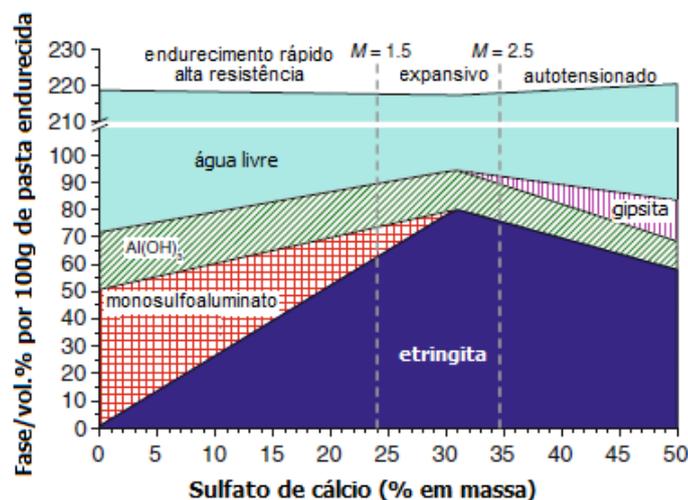


Figura 2.3: diagrama de fases calculado pela estabilização termodinâmica dos produtos hidratados do sistema ye'elimita sulfato de cálcio na temperatura de 20°C, relação água/sólido igual a 2 (fonte: WINNEFELD e BARLAG, 2009)

Os cimentos discutidos a seguir possuem a fase ye'elimita, sendo que no sulfoaluminato de cálcio (CSA) esta fase é predominante, inclusive com baixo teor de belita, enquanto no CSAB a fase belita se apresenta em um conteúdo mais elevado.

2.6 CIMENTO SULFOALUMINATO DE CÁLCIO (CSA)

O cimento sulfoaluminato de cálcio (CSA), que possui como fase principal o $C_4A_3\bar{S}$, foi colocado em produção na China na década de 1970 (WANG *et al.*, 1999). Os componentes básicos deste cimento são: $C_4A_3\bar{S}$, C_2S , C_4AF e sulfatos de cálcio, sendo que o proporcionamento pode mudar dependendo da aplicação. Segundo Chen (2009), o cimento CSA é produzido de um modo semelhante ao cimento Portland com uma temperatura de queima ligeiramente inferior, cerca de 1325°C. A produção anual do cimento CSA na China foi estimada em aproximadamente um milhão de toneladas em 1997 (WANG *et al.*, 1999).

Este cimento apresenta endurecimento rápido, elevada resistência inicial e final e propriedades de retração compensada devido à rápida hidratação do $C_4A_3\bar{S}$ e à natureza expansiva da etringita. Além disso, os cimentos CSA têm sido usados principalmente em aplicações de pré-moldados de concreto e em ambientes frios, tendo demonstrando boa estabilidade dimensional, baixa permeabilidade, baixa alcalinidade, boa durabilidade e resistência à compressão semelhante ao concreto com cimento Portland.

Também podem apresentar baixos teores de silicato dicálcico (C_2S , belita), assim, após os 28 dias, pode ocorrer formação de stratlingita (C_2ASH_8), que segundo Li et al. (2007) surge da belita como fonte de silício e $C_4A_3\bar{S}$ e/ou AH_3 como fonte de alumínio, de acordo com a Equação (2.6).



A Figura 2.4 apresenta a evolução dos produtos de hidratação de um cimento CSA acompanhada por análise de difração de raios X. Observa-se no cimento anidro a presença das fase ye'elimita, anidrita e belita. Aos 28 dias após o início da hidratação, observa-se a presença de etringita, stratlingite, monossulfoaluminato e resquícios de fases anidras como ye'elimita e anidrita.

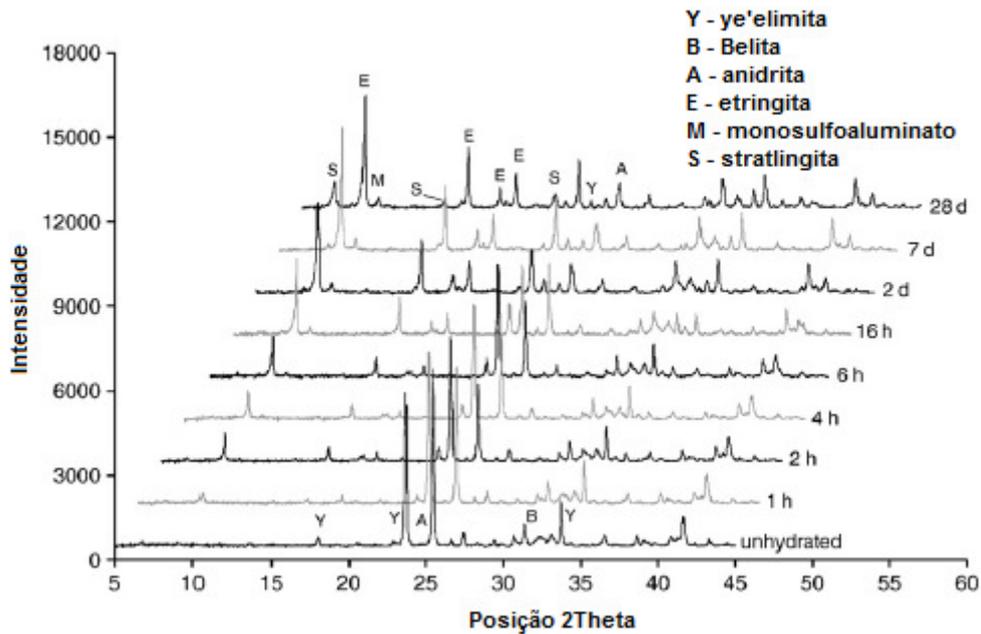


Figura 2.4: análise de difração de raios X de um CSA; amostra anidra e depois de 1, 2, 4, 6, 16 horas e 2, 7, 28 dias de hidratação, relação água/cimento = 0,80 (WINNEFELD e LOTHENBACH, 2010)

Winnefeld e Lothenbach (2010) modelaram termodinamicamente a hidratação de cimentos CSA (Figura 2.5) a partir de investigações experimentais, apresentando as seguinte composição de fases: ye'elimita (54%); belita (19%) e anidrita (21%).

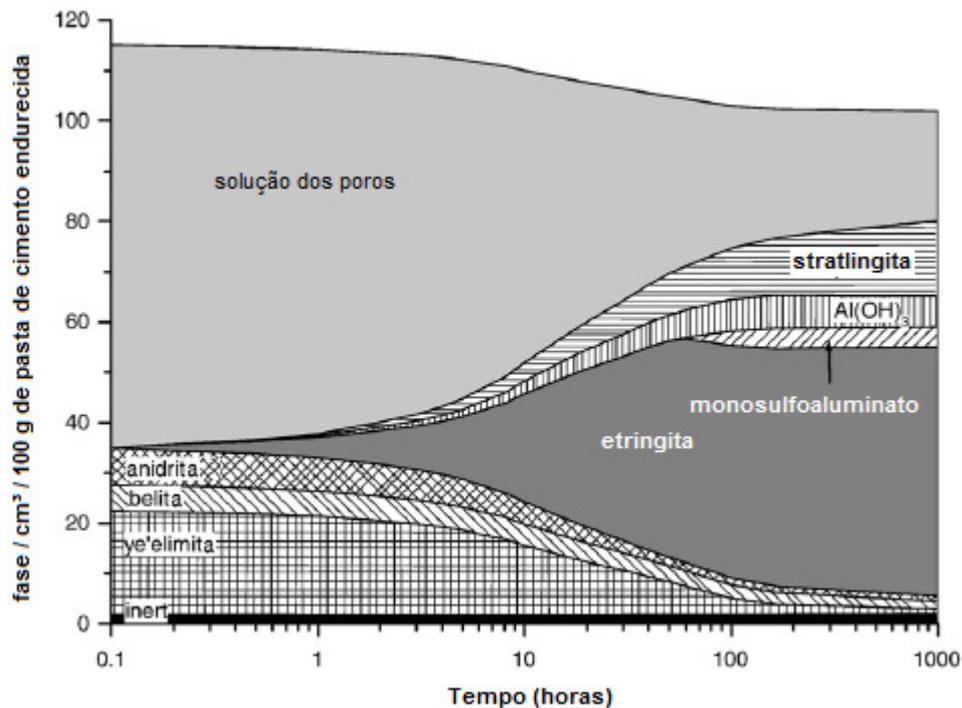


Figura 2.5: modelação das alterações de volumes de fases durante a hidratação de um CSA (Fonte: WINNEFELD e LOTHENBACH, 2010)

Na Figura 2.5, observa-se inicialmente a presença dos compostos anidros (anidrita, ye'elimita e belita) e água (esta em maior quantidade), ao longo da hidratação, forma-se etringita, monossulfoaluminato, aluminato hidratado e stratlingita.

Marchi e Costa (2011) estudaram a influência do tipo de sulfato de cálcio e da relação água/cimento na hidratação do cimento sulfoaluminato de cálcio (CSA). As amostras foram preparadas usando um clínquer CSA comercial (Bérgamo, Itália) e dois tipos de sulfato de cálcio, uma anidrita sintética e uma gipsita natural. Duas misturas estequiométricas foram preparadas usando os dois tipos de sulfato para a obtenção de uma relação molar SO_3/Al_2O_3 igual a 0,78, de acordo com a Equação 2.3 (amostra A15_s e G18_s). A Figura 2.6 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do estudo realizado por Marchi e Costa (2011)

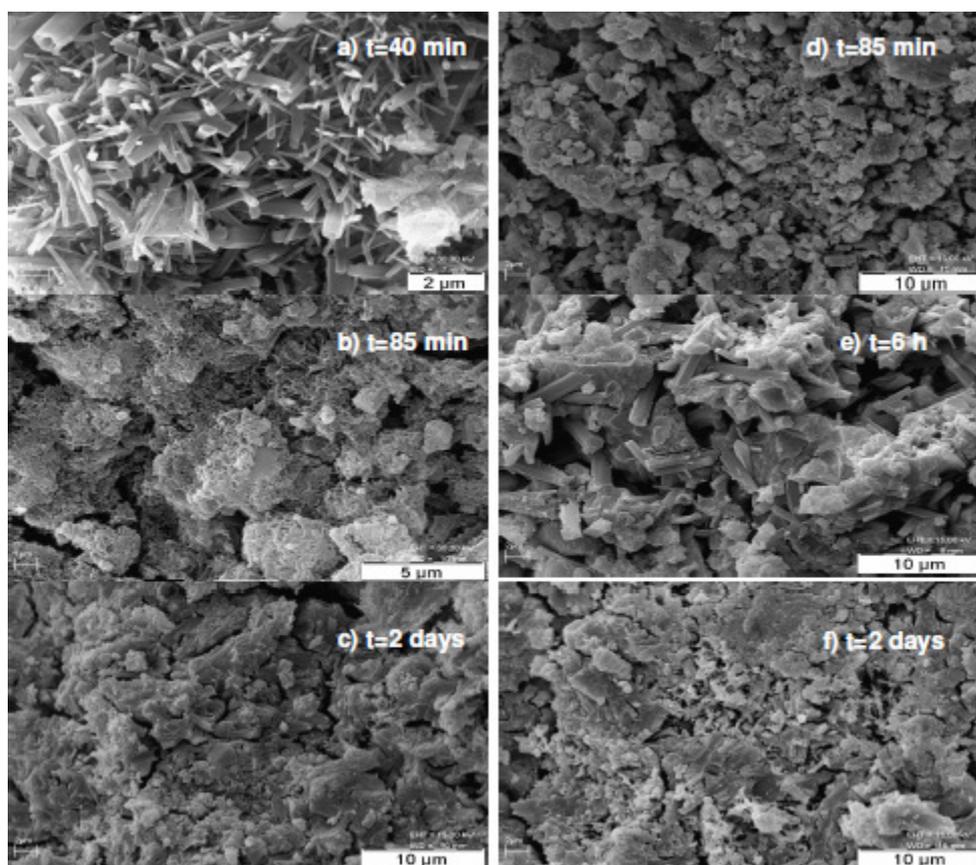


Figura 2.6: imagens (MEV) de A15_s hidratado por 40 min (a), 85 min (b) e 2 dias (c) e GL18_s hidratados por 85 min (d), 6h (e) e 2 dias (f) com $a/c = 0,5$

Segundo Marchi e Costa (2011), a cinética de hidratação do cimento CSA é influenciada pela solubilidade do tipo de sulfato presente. Segundo os autores, como mostra a Figura 2.6, são claras as diferenças observadas principalmente durante o

primeiro dia de hidratação, em especial nas primeiras 8 horas. A adição de gipsita leva a uma rápida formação de etringita, provavelmente em uma forma amorfa, e a uma pasta mais densa nas primeiras 24 horas, o que eleva a resistência à compressão. Em contraste com a gipsita, a cinética lenta de dissolução da anidrita favorece a formação de uma rede de etringita bem cristalizada, o que acelera o tempo de pega e forma uma pasta menos densa, diminuindo a resistência à compressão. Em idades mais avançadas (2, 7 e 28 dias) o grau de hidratação, a microestrutura da pasta e a resistência à compressão apresentam resultados semelhantes. O aumento do teor de sulfato de cálcio favorece a hidratação do CSA e a formação da etringita, impedindo a formação de monossulfato e stratlingita. O aumento da relação água/cimento não afeta a hidratação CSA na primeira etapa de hidratação. A fase dos silicatos também apresenta um grau maior de hidratação dos 7 aos 28 dias.

Segundo Chen (2009), depósitos de bauxita geralmente são reservados para uso na produção de alumínio e alumina. A predominância do composto $C_4A_3\bar{S}$ no cimento CSA indica que a mistura de partida do clínquer tem em sua composição química elevado teor de Al_2O_3 . Isto onera a produção desse cimento principalmente pela indisponibilidade a baixo custo de matérias-primas ricas em Al_2O_3 . Portanto, um novo tipo de cimento com maior teor de sílica e menor teor de $C_4A_3\bar{S}$ começou a ser estudado. Segundo Chen (2009), por outro lado é desejável encontrar matérias-primas alternativas para a produção do cimento CSAB para manter os custos competitivos e reduzir ainda mais o impacto ambiental através da utilização de resíduos de outras indústrias.

2.7 CIMENTO SULFOALUMINATO DE CÁLCIO BELÍTICO (CSAB)

Os cimentos sulfoaluminatos de cálcio belíticos contêm as fases C_2S e $C_4A_3\bar{S}$ como seus principais constituintes (ODLER, 2000). Segundo o autor, eles não contêm a alita (C_3S) ou aluminato tricálcico (C_3A), mas podem conter quantidades variadas de ferroaluminato tetracálcico (C_4AF). Eles também contêm sulfato de cálcio em quantidades maiores que o normal em cimentos Portland. Algumas fases menores também podem estar presentes, tais como: CA, $C_{12}A_7$, M (periclásio), C_2AS (*gehlenite*), e $C_5S_2\bar{S}$ (*sulfospurite* ou ternesita) (ANDAC e GLASSER, 1995).

Todas as fases do clínquer CSAB podem ser formadas e são estáveis a uma temperatura de aproximadamente 1250°C, o que é cerca de 200° C mais baixa do que a temperatura utilizada para a produção de cimento Portland (MEHTA, 1980), permitindo uma economia de energia no processo de fabricação.

A Tabela 2.6 apresenta em resumo os eventos que ocorrem ao longo da temperatura de queima da farinha precursora para formação das fases do clínquer CSAB.

Tabela 2.6: processo de formação das fases do clínquer CSAB (baseado em: ODLER, 2000)

Faixa de temperatura	Eventos
100–120°C	Desidratação da gipsita.
300-600°C	Decomposição de argilominerais.
700-900°C	Descarbonatação do carbonato de cálcio, principalmente presente no calcário.
800-900°C	<i>Gehlenite</i> ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, abreviação C_2AS) forma-se como uma fase intermediária, decompondo-se em temperaturas inferiores a 1200°C.
Cerca de 900°C	Ternesita pode ser formada como fase intermediária. Formação de C_2S .
1000-1100°C	A fase CA (C_{12}A_7) é formada.
Acima de 1000°C	Formação de ferrita na forma de C_2F . Com o aumento da temperatura reage com a alumina para formar C_6AF_2 .
1000-1200°C	O silicato de cálcio (C_2S , belita) é formado.
1000-1250°C	Formação de $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$.
Acima de 1200°C	Decomposição do $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$: reações com a cal livre, caso presente, para formar C_3A e CaSO_4 .
1200-1280°C	A ternesita formada se decompõe em silicato de cálcico e sulfato de cálcio.

Em temperaturas mais baixas a formação não só reduz a necessidade de energia e as emissões de CO_2 provenientes da fabricação de cimento, como também o clínquer resultante é mais friável (devido à porosidade elevada), o que reduz a energia necessária para a moagem (GLASSER E ZHANG, 2001).

O elevado teor de sulfato na mistura de partida do cimento CSAB permite o aproveitamento do sulfato de cálcio contido em subprodutos industriais tais como cinzas de leito fluidizado e de lamas de dessulfuração de gases de combustão para ser utilizado como matéria-prima para a produção do cimento (PHAIR, 2006).

Vários pesquisadores estudaram a sintetização, a hidratação, as propriedades e o desempenho do cimento CSAB (ARJUNAN *et al.*, 1999; ŽIVICA, 2000; QUILLIN,

2001; GLASSER e ZHANG, 2001; RAY e MOJUMDAR, 2007; CHEN, 2009). Quilin (2001) estudou o desempenho destes cimentos identificando que perdem trabalhabilidade rapidamente, desenvolvem resistência até 2 anos, possuem excelente resistência a sulfato, e o concreto produzido a partir destes carbonata mais rapidamente que o produzido com cimento Portland, além de possuírem boa estabilidade dimensional sob tratamento térmico. Segundo o autor, pode-se utilizar retardador de pega pra aumentar o tempo de trabalhabilidade do concreto, o aumento da resistência ao longo do tempo é justificada pela hidratação lenta da belita e os concretos produzidos com o cimento CSAB são mais propensos à corrosão devido ao pH reduzido da solução dos poros.

A seguir serão apresentadas as fases mais comumente encontradas no cimento CSAB, com exceção da fase ye'elimita, abordada anteriormente.

- Belita

Essa é a denominação da solução sólida envolvendo o silicato bicálcico (Ca_2SiO_4 ou simplesmente C_2S) em suas diferentes formas polimórficas. Os cristais de belita têm como estrutura básica tetraedros independentes de SiO_4 , que são ligados entre si por intermédio de íons de cálcio. A formação dos cristais de belita se processa pela reação entre SiO_2 e CaO provenientes da matéria-prima, processo que ocorre entre substâncias sólidas, por difusão (CENTURIONE, 1993). Segundo Odler (2000), a belita é geralmente o maior conteúdo entre as fases do cimento CSAB.

A belita apresenta quatro variedades polimórficas, quais sejam: α , α' , β e γ estáveis em domínio de temperatura determinados, as quais apresentam estruturas cristalinas nitidamente distintas. A estabilização das quatro formas polimórficas da belita depende fundamentalmente da velocidade de resfriamento do clínquer, como dos teores de álcalis nos cristais (CENTURIONE, 1993). Segundo Odler (2000), no CSAB geralmente a belita está presente como β - C_2S , mas pode também ocorrer na forma α - C_2S .

Segundo Centurione (1993), as fases da belita são estabilizadas pela presença de contaminantes (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , NaO , K_2O , SO_3 , P_2O_5 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , BaO , entre outras) em sua estrutura cristalina.

Os produtos da hidratação do C_2S são idênticos ou quase idênticos aos formado na hidratação do C_3S . No entanto a quantidade de hidróxido de cálcio formado é claramente inferior. A taxa de hidratação do C_2S é significativamente mais baixa que a do C_3S (ODLER, 2000).

- **Brownmillerita**

A brownmillerita é a denominação dada ao ferroaluminato tetracálcico, também designado por ferrita, corresponde a um termo da solução sólida contínua compreendida entre os extremos C_2F (ou $CaFe_2O_5$) e o "hipotético" C_2A (ou $Ca_2Al_2O_5$), sendo representada basicamente pelo C_2AF (CENTURIONE, 1993). A composição mais estável é o C_4AF ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$), que é utilizado para representar a solução sólida como um todo (CENTURIONE, 1993). A fase de ferrita é formada na presença de Fe_2O_3 na farinha precursora do clínquer. A ferrita presente em cimentos sulfoaluminatos de cálcio possui uma maior reatividade em relação à respectiva fase do cimento Portland comum, possivelmente pela sua formação em uma temperatura inferior (SHARP *et al*, 1999). No cimento CSAB, ela contribui para a resistência a curto prazo e também para a resistência à tração do cimento (ODLER, 2000).

- **Cal livre**

A cal livre (CaO) pode também estar presente em algumas quantidades nos clínqueres CSAB. Devido à baixa temperatura de queima durante a produção, esta fase no CSAB é mais reativa que no clínquer/cimento Portland (ODLER, 2000). Assim, hidrata facilmente na presença de água formando Portlandita [$Ca(OH)_2$]. O sistema cristalino do CaO é cúbico e a forma, normalmente esférica (CENTURIONE, 1993).

Centurione (1993) comenta que na produção do clínquer Portland a presença de cal livre pode ser usada como parâmetro para o controle das condições de fabricação. Em geral os clínqueres Portland apresentam em torno de 1% de cal livre. O autor ressalta ainda que a cal livre forma-se através da calcinação dos carbonatos cálcicos e permanece no clínquer devido a alguma condição inadequada do processo de clinquerização, como moagem e/ou homogeneidade deficiente das matérias-primas, condições de queima insuficientes ou ainda dosagem excessiva de óxido de cálcio na farinha.

Quando agrupados em zonas (aglomerações da mesma fase mineralógica) esses cristais podem provocar expansão no cimento Portland durante a hidratação, convertendo-se em Portlandita, sendo essa reação acompanhada por um aumento do volume da ordem de 97,6% (CENTURIONE, 1993).

- Periclásio

A origem do óxido de magnésio no cimento é usualmente a dolomita, que está presente como impureza na maioria dos calcários (MEHTA e MONTEIRO, 2008). O periclásio (MgO) é um componente que só aparece como fase mineralógica em clínqueres ricos em MgO, produzidos a partir de calcários magnesianos. A taxa de cristalização do periclásio é função da temperatura de queima e velocidade de resfriamento (CENTURIONE, 1993).

Mehta e Monteiro (2008) comentam que a: “[...] hidratação do periclásio a hidróxido de magnésio é uma reação lenta e expansiva que sob certas condições pode causar deterioração ou imperfeições (isto é, fissuras e expansão no concreto endurecido)”. Centurione (1993) comenta que essa fase tem baixa atividade hidráulica, sendo uma fase praticamente inerte no processo de hidratação do cimento e, por isso, indesejável, principalmente se em excesso (existem especificações em normas que limitam em 6,5% o teor de MgO no cimento).

Em cimentos Portland, segundo De La Torre et al. (2011), uma percentagem (~ 1,5% em peso) de óxido de magnésio presente especialmente calcário dolomítico é concentrada no interior da estrutura de C_3S e não tem efeitos negativos no clínquer, sendo que é benéfico para estabilizar a fase polimórfica mais reativa da alita. Na belita este percentual seria de 0,5 e 3,0 na ferrita (TAYLOR, 1997),

Constata-se que o teor de óxido de magnésio deve ser controlado na farinha para um máximo de 6,5%. Como visto anteriormente, o teor de MgO na mistura depende do teor de calcário, sendo a situação mais crítica quando este for dolomítico.

- Anidrita

Segundo Odler (2000), o sulfato de cálcio (CaSO_4 ou $\overline{\text{CS}}$) permanece no clínquer CSAB devido ao conteúdo de SO_3 na farinha precursora acima do necessário para converter o Al_2O_3 existente em $\text{C}_4\text{A}_3\overline{\text{S}}$.

- Aluminato de cálcio

Esta fase (CA , C_{12}A_7) pode estar presente no clínquer CSAB devido à quantidade insuficiente de sulfato de cálcio na farinha precursora necessária para formar o $\text{C}_4\text{A}_3\overline{\text{S}}$ a partir do Al_2O_3 existente (ODLER, 2000).

2.8 MATÉRIAS-PRIMAS LIGADAS À PRODUÇÃO DO CLÍNQUER CSAB

O cimento CSAB pode ser produzido através da combinação de calcário, argila, bauxita e gipsita, formando uma mistura proporcionada de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , e SO_3 para a formação das respectivas fases do clínquer abordadas anteriormente. No entanto, visando ganhos ambientais e redução do custo da produção, o cimento CSAB pode ser produzido pela combinação de matérias-primas convencionais e de resíduos.

Majling et al. (1999) sugeriram que a cinza volante, embora possua uma vasta gama de composições de óxido, podem ser potenciais matérias-primas para a produção de cimento CSAB devido à teores interessantes de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 .

Beretka et al. (1992) mostraram que a escória de alto forno pode ser utilizada para sintetizar o clínquer do cimento CSAB, devido ao elevado conteúdo de CaO , SiO_2 e Al_2O_3 . Phair (2006) sugeriram que subprodutos industriais que contém o sulfato de cálcio também são interessantes para o aproveitamento como matéria-prima do cimento CSAB devido ao alto teor de sulfato na sua composição.

A seguir são apresentadas as características, disponibilidade e noções de custo para as principais matérias-primas e os possíveis resíduos industriais com potencial para substituir as matérias-primas convencionais e, desta maneira, viabilizar e baratear a produção do cimento CSAB em larga escala.

- Calcário

No ano de 2009 o Ministério de Minas e Energia (MME) divulgou um relatório⁷ sobre o perfil da mineração do calcário no Brasil. Segundo este, o calcário apresenta uma grande variedade de usos, inclusive como matéria-prima para a produção de cal e cimento. O material é considerado relativamente barato. Os preços médios de comercialização têm sido de apenas R\$5,39 por tonelada (produção bruta), a R\$11,31 por tonelada (produção beneficiada).

O cimento Portland é produzido a partir de uma mistura de calcário com argilas que posteriormente é moída e calcinada em fornos rotativos horizontais, que atingem altas temperaturas (1.450°C) (MME, 2009). O resultado é a produção do clínquer, um produto intermediário, ao qual são adicionadas pequenas quantidades de gipsita, calcário e outros materiais, dependendo do tipo de cimento a ser produzido (MME,2009).

Segundo o Sindicato Nacional da Indústria de Cimento (SNIC), no ano de 2010, o Brasil produziu cerca de 59,1 milhões de toneladas de cimento (SNIC, 2010). De acordo com a USGS (2013) a produção de cimento no Brasil atingiu 70,0 milhões de toneladas no ano de 2012. Para cada tonelada de cimento produzida, são necessárias 1,4 toneladas de calcário (SAMPAIO E ALMEIDA, 2009). Assim sendo, a quantidade de calcário utilizada na fabricação do cimento Portland, em 2012, pode ser estimada como tendo sido aproximadamente 98 milhões de toneladas.

Desta forma, a produção de cimento representa a maior parte da demanda pelo calcário produzido no Brasil, assim como no mundo (MME, 2009). Dada essa participação expressiva e constante ao longo dos últimos anos, de mais de 60% do calcário produzido, é provável que o cimento continue sendo o maior consumidor deste produto, ao menos até o ano de 2030, horizonte para a projeção da demanda futura do calcário realizada neste estudo (MME, 2009).

Outro fator a considerar é que os calcários dolomíticos não são indicados para a indústria de cimento, a não ser que o teor de MgO seja diluído em processo de mistura

⁷ Disponível em:

http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P27_RT38_Pe_rfil_do_Calcxrio.pdf. Acesso em: 24 de fevereiro de 2013.

com calcário calcítico, conforme Centurione (1993). A NBR 5732/1991 limita o teor MgO em 6,5% no cimento.

- Gipsita

O principal estado brasileiro produtor da gipsita é Pernambuco, que produziu 5,5 milhões de toneladas de gesso em 2008. Esta quantia corresponde a 95% da produção nacional, da qual 61% é destinado à fabricação de blocos e placas, 35% para revestimento, 3% para moldes cerâmicos e 1% para outros usos (SINDUSGESSO, 2009). O preço de mercado da gipsita após a extração (2009) para a produção de cimento custa cerca de R\$ 16,50/tonelada (MME, 2009b⁸).

O Pólo Gesseiro de Pernambuco, na região do Araripe, possui uma reserva estimada em 1,22 bilhões de toneladas, quinto maior volume do mundo, depois do Irã, China, Canadá e México. As reservas de gipsita do Araripe são umas das mais expressivas e importantes do mundo, principalmente considerando o alto teor de pureza do mesmo. O Pólo produz ainda cerca de 800 mil toneladas de gipsita usadas pela indústria de cimento.

Apesar de nem todas as regiões do Brasil apresentarem grandes reservas de gipsita, podem ser aproveitados resíduos de construção e o fosfogesso (um resíduo, coproduto, subproduto gerado a partir da produção de ácido fosfórico), comumente utilizado na correção de solos agrícolas. O aproveitamento de resíduos para suprir a demanda de cada matéria-prima ajuda a reduzir o impacto ambiental do cimento CSAB e o custo da produção.

O fosfogesso, também denominado “gesso químico”, é gerado na proporção de 4 a 6 toneladas para cada tonelada de ácido fosfórico produzido pela indústria de fertilizantes, e apresenta grande potencial de aproveitamento e uso em substituição ao gesso natural, comumente consumido pela indústria da construção civil (CANUT, 2006). No ano de 2000 a produção brasileira de fosfogesso chegou a mais de 4,5 milhões de toneladas por ano (MAZZILI, 2000). No ano de 2006 o fosfogesso foi considerado como um passivo

⁸ Ministério de Minas e Energia – MME. Perfil da mineração da gipsita na Brasil. 2009. Disponível em: http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P24_RT34_Perfil_da_Gipsita.pdf. Acesso em: 24 de fevereiro de 2013.

ambiental, sendo normalmente gerado e armazenado na própria planta das indústrias de fertilizantes (CANUT, 2006). Atualmente, o fosfogesso continua sendo um passivo ambiental. Estima-se que existam mais de 160 milhões de toneladas de fosfogesso dispostas em aterros a céu aberto no Brasil. As principais fábricas geradoras de fosfogesso estão localizadas nos estados do Rio Grande do Sul, São Paulo e Minas Gerais. Assim, o aproveitamento do fosfogesso para a produção de materiais de construção ajuda na conservação de recursos minerais e na minimização do impacto ambiental das indústrias de fertilizantes e da construção.

Segundo Canut (2006), em algumas fábricas de cimento das regiões sul e sudeste do Brasil, a gipsita natural já é substituída pelo resíduo fosfogesso. O autor comenta que gipsita é adicionada ao cimento Portland na etapa de moagem do clínquer para evitar a pega instantânea do C₃A (aluminato tricálcico) durante a hidratação do cimento, retardando a pega do cimento, a proporção é de 2 a 5% em relação a massa do clínquer.

- **Bauxita**

No ano de 2009 o Ministério de Minas e Energia (MME) divulgou um relatório sobre o perfil da mineração da bauxita no Brasil. Segundo o MME (2009c⁹):

“A bauxita comercial tem uso quase exclusivo para a produção de alumina transformada em alumínio e produtos químicos, pequena parte da bauxita também tem destino em usos não metalúrgico. No segmento das bauxitas as principais empresas trabalham de forma integrada entre a mineração e a transformação. A bauxita brasileira participa com cerca de 10% das reservas mundiais com 3,6 bilhões de toneladas, assim como com uma produção do porte de 25,0 milhões de toneladas por ano ocupa o terceiro lugar entre os países produtores com quase 13% da produção mundial.”

O Brasil possui a 5^a maior reserva mundial, a maior reserva está na Austrália, seguida por Guiné, Vietnam e Jamaica. Do total da bauxita comercial em geral cerca de 90% é usada para a produção metalúrgica da cadeia do alumínio (alumina e alumínio primário), e o restante 10% usadas para outros fins, como refratário, abrasivo, cimentos argilosos, química (sulfato de alumínio) e outros (MME, 2009c). O consumo interno per

⁹Disponível em:

http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_mineracao_brasileira/P11_RT22_Pe_rfil_da_Minerao_de_Bauxita.pdf. Acesso em: 24 de fevereiro de 2013.

capita de Bauxita cresceu 100% nos últimos dez anos no Brasil, mas ainda é muito baixo se comparado ao de outros países: 37 kg nos EUA, 31 kg no Japão e 3,9 kg no Brasil (IBRAM¹⁰, 2011). O preço por tonelada de bauxita no ano de 2010 estava na ordem de US\$ 25,40.

A bauxita apresenta o maior custo por tonelada dentre as principais matérias-primas para a composição da farinha precursora do clínquer CSAB. Desta maneira, a identificação de resíduos que possam substituir a bauxita mantendo a qualidade do produto final é fundamental para redução dos custos de produção desse cimento. Neste sentido, Costa et al. (2012) produziram clínqueres CSAB a partir da cinza volante na temperatura máxima de queima de 1250°C. A formação das fases dos clínqueres foi confirmada por difração de raios X. Por cálculo teórico de proporcionamento inicial de fases, os autores observaram que o teor de cinza volante decresce à medida que o teor de $C_4A_3\bar{S}$ aumenta. O fato está associado à elevada quantidade de SiO_2 na composição da cinza volante. Portanto, resíduos com elevado teor de alumina e baixo teor de sílica, como é o caso do lodo de anodização do alumínio, podem aumentar o aproveitamento do resíduo na composição da farinha precursora.

Sobre o resíduo provindo da anodização de alumínio, a ABNT (10004/2004) o classifica como sendo de Classe - II A, não perigoso, não inerte (SARTOR, 2006). O processo de anodização do alumínio gera uma grande quantidade de resíduo na forma de lodo que, apesar de ser classificado como resíduo inerte, precisa ser depositado em aterros controlados (SARTOR, 2006). Portanto, a utilização deste resíduo para a produção de cimento CSAB é uma alternativa que pode gerar benefícios tanto para a indústria do alumínio quanto para a indústria do cimento.

Silva (1981) comenta que o processo de anodização é uma oxidação forçada, com parâmetros eletroquímicos controlados, aplicados ao alumínio e suas ligas. O autor comenta ainda que esse processo tem a finalidade de proteger o material contra a ação de agentes oxidantes externos e eliminar irregularidades superficiais originadas por operações anteriores (conformação), proporcionando à superfície alta resistência à

¹⁰ Instituto Brasileiro de Mineração – IBRAM. Informações e análises da economia mineral brasileira. 2011. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00001669.pdf>. Acesso em: 24 de fevereiro de 2013.

abrasão, corrosão e intempéries. O processo de anodização é descrito por Sartor (2006), resumido na Tabela 2.7.

Tabela 2.7: descrição do processo de anodização (Baseado em: SARTOR, 2006)

Etapas	Função	Parâmetros de controle
Enganchamento	Esta etapa consiste em fixar os perfis nas gancheras de alumínio, de tal maneira que as áreas de contato não fiquem localizadas em pontos críticos da superfície de trabalho.	Posicionamento adequado das peças de alumínio.
Desengraxe	O banho de desengraxe consiste em mergulhar as peças em uma solução aquecida, levemente alcalina (aditivos) ou ácida (geralmente ácido sulfúrico).	Temperatura; concentração do aditivo; tempo; pH.
Lavagens	As lavagens evitam a contaminação química dos banhos entre si, eliminando restos de reagentes da operação anterior e de resíduos na superfície do metal, provenientes das etapas anteriores.	
Fosqueamento	O banho de fosqueamento tem por finalidade, promover um aspecto fosco acetinado, tornando a superfície do alumínio homogênea. A solução química é composta por soda cáustica normalmente aquecida e aditivo (opcional), para manter o alumínio dissolvido em suspensão.	Temperatura; concentração da soda cáustica, aditivo e alumínio dissolvido; tempo.
Neutralização	O objetivo deste banho é neutralizar os resíduos alcalinos do banho de fosqueamento, bem como dissolver compostos formados em decorrência das reações químicas dos elementos de liga do alumínio (“manchas pretas”), que se formam sobre a superfície do alumínio se este passar muito tempo em contato com o ar, depois que sair do fosqueamento. O banho de neutralização é composto por ácido sulfúrico diluído e aditivo (opcional).	Temperatura; concentração de ácido sulfúrico; tempo.
Anodização	A anodização propriamente dita, tem como finalidade criar de forma acelerada e controlada uma camada anódica (5-3 μ m) e homogênea (uniforme) e com elevada dureza, resistência à corrosão e à abrasão.	Camada anódica, construída em conformidade com parâmetros técnicos de processo, com 200 g/l de ácido sulfúrico, 18 volts, 19°C de temperatura e agitação constante, será extremamente dura, porosa e transparente (ABAL, 2005).
Selagem	A selagem é a etapa mais importante e obrigatória do processo de anodização e coloração do alumínio, essencial para dar qualidade à camada anódica, pois promove a redução da porosidade e o aumento da resistência à corrosão e durabilidade da cor.	Temperatura; concentração do aditivo; pH do banho; tempo.

O processo também confere ao alumínio o aspecto decorativo, facilitando a manutenção dos padrões idealizados nos projetos. A Figura 2.7 (a) apresenta o fluxograma simplificado das etapas envolvidas em uma linha de anodização.

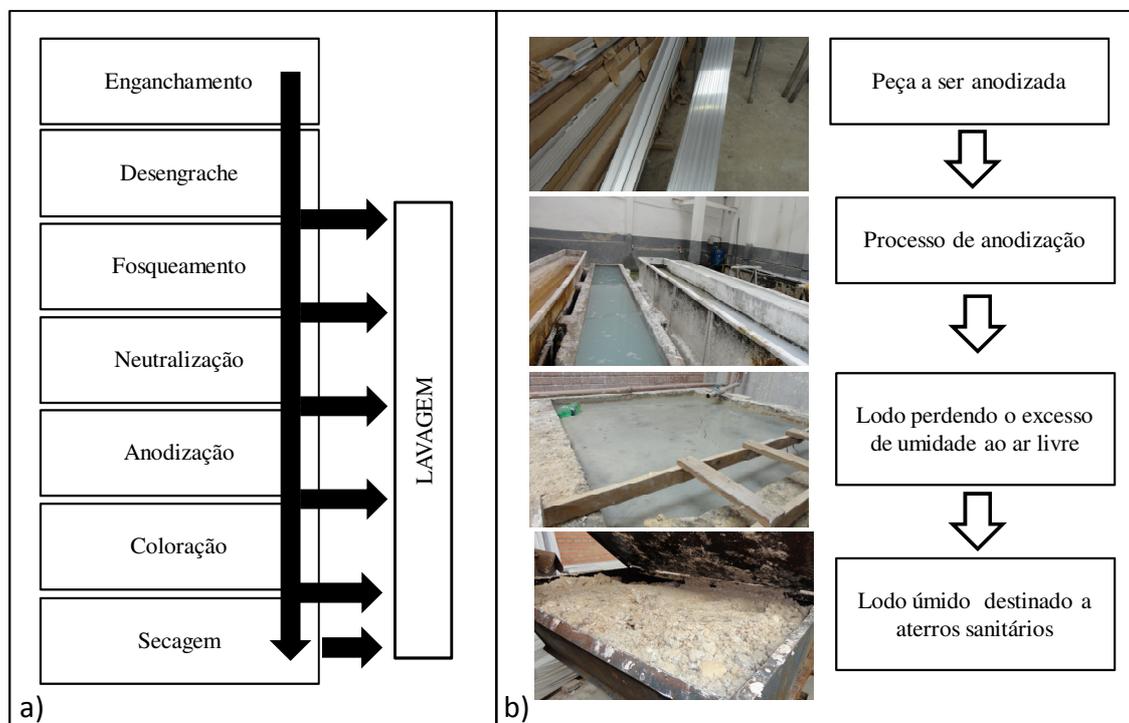


Figura 2.7: a) fluxograma referente às etapas operacionais básicas de uma linha de anodização (adaptado de: GRANDINI, 2004); b) anodizadora localizada em Porto Alegre/RS

Segundo Pereira (2006), o resíduo deve ser tratado para atender as exigências ambientais, o autor comenta:

“Em termos de exigências ambientais o tratamento deste tipo de efluente é feito através da neutralização das águas de lavagem, alcalinas e ácidas (ajuste do pH), floculação da suspensão resultante da neutralização constituída principalmente por hidróxido de alumínio coloidal e separação da lama por decantação e filtropressagem, com vazamento dos líquidos purificados resultantes”.

A Figura 2.8 apresenta o fluxograma do tratamento do resíduo nas indústrias anodizadoras.

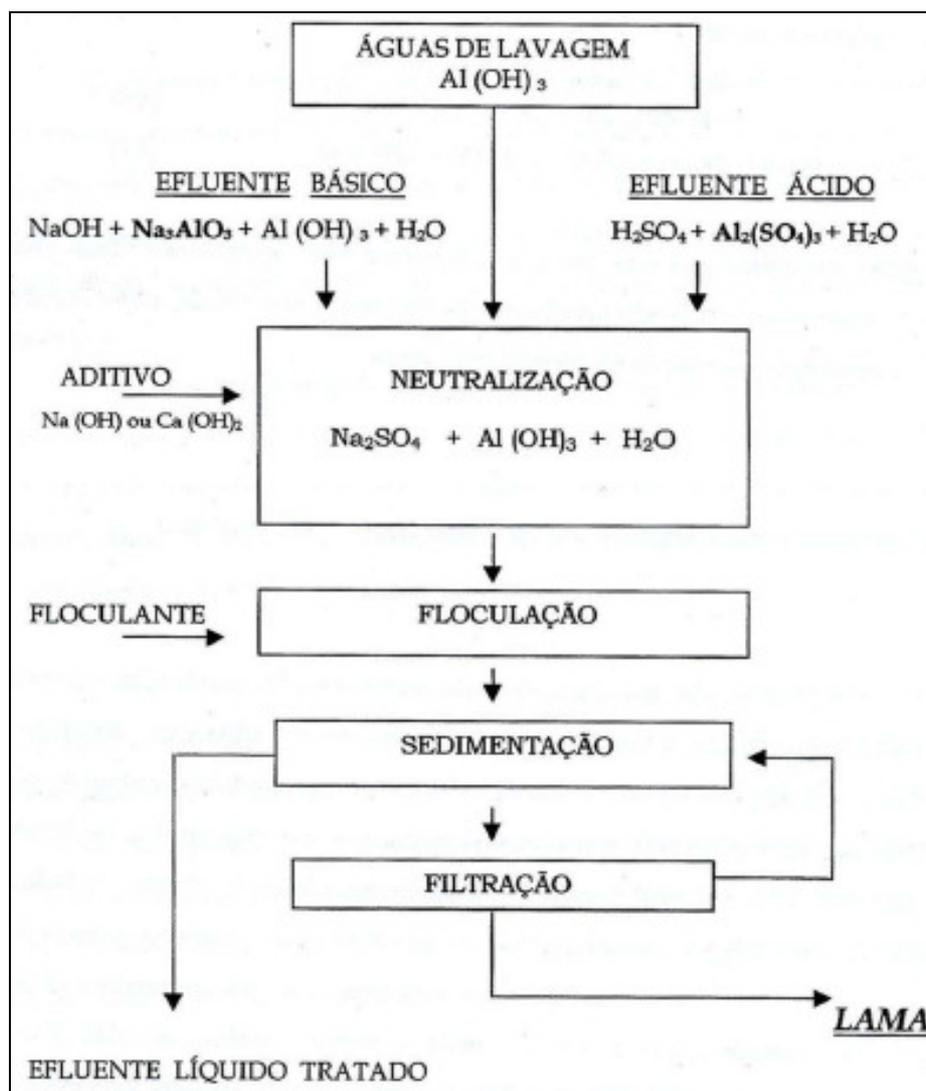


Figura 2.8: fluxograma de um processo de depuração, dos efluentes gerados numa instalação de anodização de alumínio (Fonte: PEREIRA, 2006)

A neutralização das águas ácidas e alcalinas de lavagem deve ser feita por compensação desta, de modo que o efluente ácido seja adicionado ao efluente alcalino. A razão deste fato reside da ordem da mistura influenciar o grau de cristalização do hidróxido de alumínio, principal constituinte da lama de anodização. No caso inverso, ocorre a formação de um hidróxido acentuadamente gelatinoso, extremamente difícil de separar do efluente (PEREIRA, 2006).

Pereira (2006) produziu em laboratório e caracterizou um cimento belítico fabricado exclusivamente a partir do lodo de anodização do alumínio (LAA), lamas de estações de tratamento de água potável, lamas de corte de mármore e areia de fundição. O resíduo de anodização do alumínio utilizado sofreu um pré-tratamento, sendo calcinado a

1400°C. Sartor (2006) utilizou o LAA como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos cerâmicos. Assim como no estudo de Pereira (2006), o resíduo foi calcinado antes da utilização a 1200°C, com duas horas de patamar em atmosfera oxidante (ar) e com taxa de aquecimento de 10 °C/mim. A calcinação do resíduo é feita para a decomposição dos sais presentes (SARTOR, 2006).

A Tabela 2.8 apresenta estudos realizados nos quais o LAA foi avaliado como matéria-prima para o desenvolvimento de diversos produtos.

Tabela 2.8: estudos já realizados com o lodo de anodização do alumínio (LAA)

Estudo	Possíveis aplicações testadas
Delmas et al. (1997)	Floculante ou coagulante no tratamento de águas residuais industriais.
Labrincha et al (2001)	Corpos consolidados refratários à base de alumina.
Ribeiro et al. (2002)	Corpos cerâmicos refratários à base de mulita.
Ferreira e Olhero (2002)	Refratário de alta alumina.
Gomes (2005)	Pigmentos cerâmicos baseados em alumina e mulita
Sartor (2006)	Produtos cerâmicos: esmalte, engobe, frita e tijolo refratário.
Pereira (2006)	Cimentos beléticos (com lodo calcinado).

Sartor (2006) caracterizou amostras de lodo de anodização de 6 (seis) indústrias de diferentes regiões do Brasil utilizando, entre outras técnicas, espectrometria de fluorescência de raios X para determinação da composição química de cada amostra. Resultados mostram que os lodos apresentaram em média 85% de umidade e, quando calcinados, em forno tipo mufla na temperatura máxima de 1200°C durante duas horas nesse patamar, o teor de Al_2O_3 observado foi de 94%, enquanto o teor de óxido de sódio (Na_2O) teve média de 3,5%. Desta maneira, o LAA apresenta-se como uma alternativa interessante para a produção do clínquer CSAB, pois possui alto teor de Al_2O_3 .

O LAA também é gerado em larga escala, demonstrando ser um resíduo potencial para substituição parcial ou total da bauxita na produção do cimento CSAB. Segundo a Associação Brasileira do Alumínio (ABAL), a produção de alumínio primário acumulada de janeiro a outubro de 2006 no Brasil foi de aproximadamente de 1466,2 mil toneladas. Porém, o LAA possui álcalis na sua composição química, cujo efeito na qualidade do cimento produzido foi investigado neste trabalho.

2.9 COPROCESSAMENTO EM INDÚSTRIAS CIMENTEIRAS

Em resposta à crise desencadeada pela recessão da economia brasileira nos finais da década de 1980, o setor cimenteiro implementou estratégias para conciliar o custo da automação e a redução de pessoal. Nesse contexto, o coprocessamento de resíduos¹¹ iniciou-se no início da década de 1990 nas cimenteiras de Cantagalo do Estado do Rio de Janeiro. Desde então, essa tecnologia é usada, mas sob a legislação de agências de controle ambiental e autoridades da saúde. O coprocessamento surgiu como uma estratégia para melhorar o desempenho econômico (menor consumo energético) da indústria cimenteira e vem sendo cada vez mais utilizado no Brasil e no mundo, por razões ambientais e energéticas (ROCHA *et al.*, 2011).

No período de 1991 a 2011 foram coprocessados oito milhões de toneladas de resíduos, estima-se ainda que a indústria de cimento brasileira tenha uma capacidade potencial para coprocessar 2,5 milhões de toneladas de resíduos por ano (KIHARA, 2012). Como exemplo, no Brasil, no ano de 2011, 220 mil toneladas de pneus usados foram coprocessados em fornos de cimento, o equivalente a 45 milhões de unidades, que, enfileiradas, iriam do Rio de Janeiro a Tóquio, no Japão. São gerados no mundo cerca de dois bilhões de pneus inservíveis por ano, dos quais 20% são coprocessados, sendo que a União Europeia coprocessa cerca de 110 milhões de pneus anualmente, o Japão destrói por volta de 39 milhões e os Estados Unidos, aproximadamente 62 milhões (KIHARA, 2012).

Segundo Rocha et al. (2011) os resíduos utilizados como combustíveis alternativos reduzem o custo do processo, por substituir combustíveis convencionais requeridos pelas elevadas temperaturas do forno de clínquer. Com relação ao aspecto ambiental, o

¹¹ De acordo com Formosinho et al. (2000), os resíduos são substâncias, produtos ou objetos que ficaram incapazes de utilização para os fins para que foram produzidos, ou são restos de um processo de produção, transformação ou utilização e, em ambos os casos, pressupõem que o detentor se tenha de desfazer deles. Os resíduos são classificados no Brasil pela ABNT (10004/2004) como: classe I (perigosos) e classe II (não perigosos), os quais se subdividem em classe II A – não-inerte e classe II B inertes, de acordo com o nível de periculosidade, com base em características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade e concentrações de constituintes solubilizados em testes de solubilização (ABNT 10006/2004) superiores ao padrão de potabilidade de água.

coprocessamento é uma alternativa de eliminação de resíduos que poderiam ter uma disposição de maior impacto ambiental. O problema dos rejeitos industriais não termina com a sua captação, pois a disposição inadequada dos resíduos, isto é, a deposição em grandes quantidades em locais impróprios, gera o risco de contaminação do solo e fontes de água. O coprocessamento está contemplado no texto da Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12305/2011) como alternativa ambientalmente adequada de gestão de resíduos. A tecnologia do coprocessamento permite à indústria do cimento desempenhar papel preponderante no gerenciamento de resíduos sólidos devendo, na medida do possível, anteceder prioritariamente as opções dos aterros sanitários e incineradores industriais.

Cada dia mais a preocupação com o meio ambiente e com aspectos vinculados à ecologia tem se mostrado uma constante nas indústrias e no meio acadêmico, em função de exigências sociais e governamentais.

Conforme Rocha et al. (2011), a adequabilidade do termo coprocessamento é questionada, mas é o mais utilizado na literatura, tanto no caso do uso de resíduos apenas como combustíveis, ou ainda como matéria-prima, além de fonte de energia. A prática do coprocessamento de resíduos em fornos de cimento ainda demanda muitos estudos, visando-se elucidar os aspectos da real contribuição do coprocessamento de resíduos e o estabelecimento dos limites e riscos a ele associados, em processos onde um rígido controle das condições operacionais e um monitoramento contínuo e eficaz do processo e das características físicas e químicas dos resíduos não forem praticados.

4.9.1 Coprocessamento de resíduos no sistema forno

O termo coprocessamento, amplamente utilizado e consagrado no Brasil, estabelece a integração de dois processos em um, mais especificamente a utilização da manufatura industrial de um produto a altas temperaturas em fornos, fornalhas, ou em caldeiras para a destruição de resíduos industriais (Maringolo, 2001). No caso particular da indústria do cimento e adotado no presente estudo, o coprocessamento significa a produção de clínquer junto à queima de resíduos sólidos industriais no sistema forno conforme também utilizado previamente por Maringolo (2001), Centurione (1993) e Chotoli (2005).

Segundo Pereira (2006), os fornos de clínquer reúnem algumas características que os recomendam como possíveis instalações para a eliminação e inertização de resíduos, sendo que a eliminação é particularmente eficaz quando os resíduos são combustíveis e reagem espontaneamente com o oxigênio atmosférico. O autor comenta que os gases dos fornos de clínquer atingem temperaturas de 2000°C no queimador principal, enquanto o clínquer Portland sai do forno a temperaturas da ordem dos 1450°C.

Os resíduos são processados nos fornos rotativos devido às condições específicas do processo como alta temperatura, ambiente alcalino, atmosfera oxidante, ótima mistura de gases e produtos, e tempo de residência geralmente suficiente para a destruição de resíduos perigosos (ROCHA *et al.*, 2011).

Segundo Formosinho et al. (2000) os gases resultantes da combustão destes fornos possuem tempos de residência de 4-6 segundos a temperaturas acima dos 1200 °C, bem superiores aos conseguidos em uma incineradora dedicada, ainda na chaminé, onde a temperatura oscila entre 150 e 250°C. Os autores destacam as vantagens de utilização dos fornos de cimenteiras para a incorporação de resíduos:

- a) altas temperaturas e tempos de residência adequados;
- b) elevado potencial de destruição ou inertização de componentes indesejáveis: as substâncias orgânicas são totalmente destruídas, enquanto que os compostos inorgânicos não voláteis (ex., metais) reagem e inserem-se nos compostos do clínquer, de forma estável e duradoura;
- c) o ponto anterior consubstancia uma dupla valorização de materiais:
(a) orgânicos, na forma de combustível (1 MJ resíduos-RSU = 1 MJ fuel tradicional), (b) inorgânicos, em substituição de matérias-primas naturais, com potencial redução das emissões globais (ex., CO₂ emitido na proporção de 0,6 toneladas por tonelada de cimento), inalteração da qualidade do produto final e inexistência de “resíduos-produto”;
- d) autolavagem de gases em meio fortemente alcalino, uma vez que a cal representa mais de 60% da massa da mistura.

Segundo Rocha et al. (2011), devido principalmente às altas temperaturas no forno rotativo de clínquer, o complexo cimenteiro demanda o consumo de grandes volumes de combustíveis. Os autores completam que as cimenteiras são confrontadas com os dilemas da sustentabilidade, que vão desde a garantia de suprimentos de matéria-prima e de insumos energéticos até o cumprimento de normas e padrões. A Tabela 2.9 apresenta as experiências iniciais com queima de resíduos em fornos de produção de clínquer Portland.

Tabela 2.9: experiências com a queima de resíduos em fornos de produção de clínquer Portland (Baseado em: KIHARA, 1999)

Ana	Local/Cimenteira	Comentário
Década de 70	Primeiras experiências no mundo	Testes realizados com sucesso
De 1974 a 1976	Canadá/Fábrica de cimento Saint Lawrence	Fez testes para avaliar a eficiência de destruição de resíduos clorados em fornos via úmida
1978	França/ Ciment Français (Desvres)	Primeiros testes na Europa
1978	Suécia/Fábrica Stora-Vika	Experimentos também com resíduos clorados
1979	Estados Unidos, Ohio/Fábrica de Paulding, Grupo Lafarge	Iniciou atividades de coprocessamento da Lafarge. Desde então, o panorama mundial do coprocessamento tem se desenvolvido progressivamente.

Conforme Maringolo (2001), este processo objetiva que a utilização do resíduo represente um ganho composicional com a substituição de alguns elementos principais como cálcio, silício, alumínio e/ou ferro da matéria-prima, ou ainda que atue como mineralizador, apresentando componentes como enxofre, flúor, titânio e fósforo, os quais reduzem a temperatura de combustão.

Os mineralizadores se caracterizam pelo efeito fundente e mineralizador no processo de clínquerização, sendo componentes minoritários que estimulam a formação de silicato tricálcico ou alita (C_3S) no clínquer Portland (CARPIO, 2005). O C_3S forma-se através da cal livre com o silicato dicálcico ou belita (C_2S), ou seja, o aumento do conteúdo de C_3S indica redução do teor de cal livre no clínquer. A formação de cal livre é indesejada, pois apresenta características expansivas, caso a reação ocorra no concreto endurecido podem ser geradas fissuras no mesmo. Segundo Kihara e Marciano (1995), a

queimabilidade de uma farinha pode ser definida através da sua queima em forno laboratorial e posterior determinação do teor de cal livre resultante.

Os mineralizadores baixam a temperatura da formação da fase líquida, reduzindo o consumo de combustível para queima da farinha precursora. Segundo Souza (2007) o SO₂ (dióxido de enxofre) é o mais comum poluente formado pela utilização de combustíveis nas cimenteiras para queimar a matéria-prima e gerar o clínquer. Segundo o autor o volume de combustível consumido pela indústria do cimento gera vários outros poluentes além do SO₂, tais como: Dióxido de Carbono (CO₂), Óxidos de Nitrogênio (NO_x) e, Óxidos de Enxofre (SO_x). O NO_x resultante em uma indústria cimenteira pode ser: NO_x térmico, produto da oxidação do nitrogênio atmosférico em temperaturas elevadas, e o NO_x do combustível, formado pela oxidação do nitrogênio no combustível (TOSTA *et al.*, 2007). Para o autor, quando se diminui a temperatura de chama ocorre a redução do NO_x térmico, já que a temperatura é menor. Assim, os mineralizadores que podem estar contidos em resíduos industriais ajudam a reduzir a temperatura de queima, contribuindo para redução do impacto negativo ambiental gerado pela produção do cimento. Assim, como cimentos produzidos em temperaturas mais baixas de queima também contribuem para a redução do impacto neste sentido.

Como exemplo, Kacimi et al. (2006) estudaram o fosfogesso como mineralizador na produção de clínquer Portland em laboratório. Segundo os autores, a adição de fosfogesso na farinha precursora ajudou a diminuir a temperatura de queima e, portanto, melhorou o processo de produção de clínquer. A adição de 10% de fosfogesso permitiu uma clinquerização completa em uma temperatura mais baixa queima (1200°C), em vez de 1470°C, o que aumenta a eficiência da fábrica de cimento em 25%, prolongando a vida útil do revestimento do forno rotativo.

Por outro lado, Tosta et al. (2007) ressaltam que o uso de mineralizadores provenientes de resíduos industriais deve ser cauteloso, visto que podem haver metais pesados em altas concentrações em sua composição, gerando um problema ambiental, principalmente pela alta toxicidade destes metais, poluindo a atmosfera e colocando em risco a saúde do ser humano, além de alterar a qualidade final do produto.

De acordo com Milanez (2007) *apud* Rocha et al. (2011), durante o coprocessamento de resíduos classificados como perigosos, que contêm metais pesados, compostos

organoclorados com cadeias vinílicas ou aromáticas, como as dioxinas e os furanos, são redistribuídos, sendo os mais voláteis (tais como Hg e Tl) emitidos juntamente com os gases pela chaminé principal do forno, os semivoláteis (Cd, Pb, Sb, e Se) e os não voláteis (As, Cr, Cu, Ni) normalmente são incorporados ao clínquer. Os níveis e as características das emissões dos poluentes atmosféricos dependem das características tecnológicas e operacionais do processo industrial, em especial, dos fornos rotativos de clínquer, da composição química e mineralógica dos insumos, e da composição química dos combustíveis. Nesse sentido, a queima de resíduos perigosos acarreta um passivo de emissões não desprezível com custos ambientais e sociais (ROCHA *et al.*, 2011).

Para o conhecimento de alguns óxidos mineralizadores/fundentes e de critérios de aceitação de resíduos para coprocessamento em fornos de produção de clínquer, pode-se apresentar a Resolução 71/2009-CEMA do conselho estadual do meio ambiente do estado do Paraná que estabelece as exigências e os critérios na solicitação e emissão de Autorizações Ambientais para coprocessamento de resíduos em fornos de cimento naquele Estado, com fins de substituição de matéria-prima ou aproveitamento energético para esse estado da Federação. De acordo com essa Resolução, serão aceitos para a avaliação as solicitações para o coprocessamento, entre outros:

- a) resíduos substitutos da matéria-prima de fabricação de cimento, com teor acima de 50% em base seca, da soma dos óxidos Al_2O_3 , Fe_3O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , K_2O e Na_2O ;
- b) resíduos que contenham teor mínimo de 0,5% e máximo de 30% da soma de mineralizadores/fundentes (fluoretos, P_2O_5 , CuO , ZnO , LiO_2 , TiO_2) e teor mínimo de 15% da soma dos óxidos relacionados em (b) em base seca.

Vale ressaltar que a Resolução 71/2009-CEMA também estabelece que os resíduos citados anteriormente não devem ultrapassar concentrações superiores a:

- a) Cádmio (Cd) + Mercúrio (Hg) + Tálcio (Tl) até 200 mg/kg, sendo Hg menor ou igual a 10 mg/kg;
- b) Arsênio (As) + Cobalto (Co) + Níquel (Ni) + Selênio (Se) + Telúcio (Te) até 5.000 mg/kg, sendo Selênio (Se) até 100 mg/kg; e

c) Cromo (Cr) até 5.000 mg/kg e Chumbo (Pb) até 5.000 mg/kg.

No estado do Rio Grande do Sul, antes de qualquer teste de queima em indústria, a Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM) deve estar ciente de tais testes e liberar a queima. Geralmente este processo junto a FEPAM é demorado e muitas vezes os estudos laboratoriais devem ser adaptados conforme a viabilidade técnica da indústria.

Segundo Maringolo (2001) a fábrica de cimento interessada em coprocessamento deve possuir: linha de produção moderna; processo de fabricação estável, regulado e otimizado; dispositivos altamente eficientes de retenção de material particulado e de lavagem de gases gerados na combustão; queimadores especialmente projetados para os diversos tipos de combustíveis; deve apresentar todas as condições técnicas e ambientais para atender aos padrões de emissões exigidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) para a queima de resíduos em forno de cimento (BRASIL - Ministério do Meio Ambiente, 1999).

Desta forma, os resíduos ou subprodutos introduzidos com a farinha ou combustível são fontes significativas de componentes menores e traço, os quais podem trazer implicações ao processo e influenciar as propriedades do clínquer CSAB ou convencionais Portland, por este motivo muitos estudos laboratoriais devem ser feitos antes de levar a cabo a utilização de tais resíduos nas indústrias cimenteiras.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Com o intuito de contribuir com a difusão, em nível nacional, dos cimentos sulfoaluminatos de cálcio belíticos (CSAB) e avaliar a utilização de resíduos (coprocessamento) em sua produção, planejou-se um programa experimental que respondesse algumas das dúvidas e lacunas existentes na bibliografia, focando em aspectos relacionados à sua produção com matérias-primas puras e a partir do aproveitamento de resíduos.

Para se alcançar os objetivos propostos neste trabalho foi desenvolvido um programa experimental que possibilitasse a caracterização dos materiais utilizados para a sintetização dos clínqueres e a sua produção em laboratório, sendo necessárias as seguintes etapas: cálculo teórico da composição da farinha precursora de cada clínquer (referência e com resíduo), a caracterização da farinha obtida, a queima do clínquer propriamente dito em escala laboratorial e sua caracterização frente à aspectos físicos, mecânicos, químicos e mineralógicos. Os resultados foram comparados a dados da literatura para um melhor entendimento dos dados obtidos. Também foi realizado, uma comparação da emissão de CO₂ dos cimentos produzidos, comparando-os com cimentos Portland comerciais.

3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O Fluxograma da Figura 3.1 apresenta as etapas do trabalho realizado, que podem ser divididas em cinco, sendo elas: 1) caracterização dos materiais; 2) produção e caracterização dos clínqueres CSAB produzidos a partir desses materiais; 3) caracterização dos cimentos obtidos a partir da moagem dos respectivos clínqueres; 4) verificação dos produtos de hidratação dos cimentos CSAB experimentais; 5) da comparação da emissão de CO₂ pela descarbonatação das matérias-primas entre cimentos Portland e CSAB.

As matérias-primas utilizadas na produção dos clínqueres experimentais compreendem: reagentes químicos P.A. (para análise); materiais convencionais: calcário e bauxita, sendo estes materiais doados por uma cimenteira e uma mineradora, respectivamente; e

resíduo industrial: lodo de anodização do alumínio, fornecido por uma indústria anodizadora em forma de lodo aglomerado, sendo este deixado em estufa para utilização do material seco. A mistura proporcionada de matérias-primas finamente moídas e homogêneas define-se como farinhas precursoras de clínqueres. As farinhas proporcionadas a partir da composição de determinadas matérias-primas citadas anteriormente foram sintetizadas na temperatura de 1250°C (baseado em CHEN, 2009) para produção dos clínqueres experimentais.

Os clínqueres foram moídos manualmente com o auxílio de uma almofariz e passados na peneira de abertura 45µm para obtenção do pó, o qual é equivalente ao entitulado cimento CSAB neste trabalho. Para comparação das propriedades físico-mecânicas dos cimentos CSAB experimentais foi utilizado um cimento Portland branco estrutural comercial (CP-B), utilizado em outros estudos, sendo este caracterizado em pesquisas prévias.

Desta maneira, pode-se dividir o estudo nas cinco fases descritas a seguir:

- Fase 1 – caracterização dos materiais: esta fase se fez necessária para a obtenção da composição de óxidos das matérias-primas para a determinação do teor de cada uma delas na respectiva farinha precursora, além de caracterizá-las. Várias técnicas foram utilizadas, entre elas: Fluorescência de Raios X (FRX); Difração de Raios X (DRX); Termogravimetria (TG/DTG) e Granulometria a Laser.
- Fase 2 – produção e caracterização dos clínqueres: nesta fase foi feita a caracterização dos clínqueres produzidos a partir da sintetização das respectivas farinhas precursoras (temperatura de queima de 1250°C), citadas na Fase 1, sendo estudadas: a composição de óxidos do produto final, a composição de fases, a morfologia e composição elementar das principais fases. As técnicas utilizadas foram: FRX; DRX com refinamento Rietveld; Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por energia dispersiva (EDS).
- Fase 3 – caracterização dos cimentos: nesta fase foi realizada a investigação das propriedades físicas e mecânicas dos cimentos CSAB experimentais e do CP-B utilizado para comparação dos resultados. Foram realizados os seguintes ensaios: Granulometria a laser; Resistência à compressão em escala reduzida; Expansibilidade a quente e Calor de hidratação das pastas dos cimentos.

- Fase 4 – verificação dos produtos de hidratação dos cimentos CSAB experimentais e CP-B: verificaram-se com estudos de DRX, qualitativa e quantitativamente, os produtos hidratados formados em diferentes idades para cada cimento CSAB produzido e comparado ao cimento comercial em estudo.
- Fase 5 – comparação da emissão de CO₂: cimentos CSAB e Portland: esta fase se fez necessária para comparar a emissão de CO₂ pela descarbonatação da farinha precursora do clínquer através de cálculos estequiométricos compreendendo a faixa de composição química de cada cimento.

A Tabela 3.1 apresenta as técnicas de caracterização de materiais utilizadas com comentários sobre a sua respectiva importância para o desenvolvimento deste estudo.

Tabela 3.1: técnicas de caracterização físico-químicas e mecânica dos materiais utilizadas e produzidos

Técnica	Importância para o trabalho
Fluorescência de raios X (FRX)	Obtenção da composição de óxidos das matérias-primas para o cálculo na mistura de partida (farinha precursora do clínquer). Verificação da composição de óxidos dos clínqueres produzidos e do cimento Portland branco comercial (CP-B) utilizado para comparação dos resultados.
Termogravimetria (TG/DTG)	Verificação da perda de massa ao longo da temperatura e dos respectivos picos para caracterização do resíduo de anodização do alumínio e das farinhas precursoras dos clínqueres experimentais.
Difração de raios X (DRX)	Análise cristalográfica qualitativa das matérias-primas e de produtos de hidratação dos cimentos experimentais ao longo do tempo.
Análise quantitativa por Rietveld	Necessária para quantificação das fases dos clínqueres experimentais e do cimento CP-B, a partir da análise de DRX com refinamento Rietveld.
Calorimetria de Condução	Caracterização dos cimentos quanto ao tempo de início e fim de pega, fluxo de calor e calor acumulado ao longo de 72 horas.
Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por energia dispersiva (EDS)	Avaliação da morfologia e da composição elementar das fases dos clínqueres experimentais.
Granulometria a laser	Verificação do tamanho médio das partículas e distribuição das mesmas.
Estabilidade dimensional	Verificação da expansibilidade dos cimentos.
Resistência à compressão	Verificação do desenvolvimento da resistência à compressão dos cimentos.

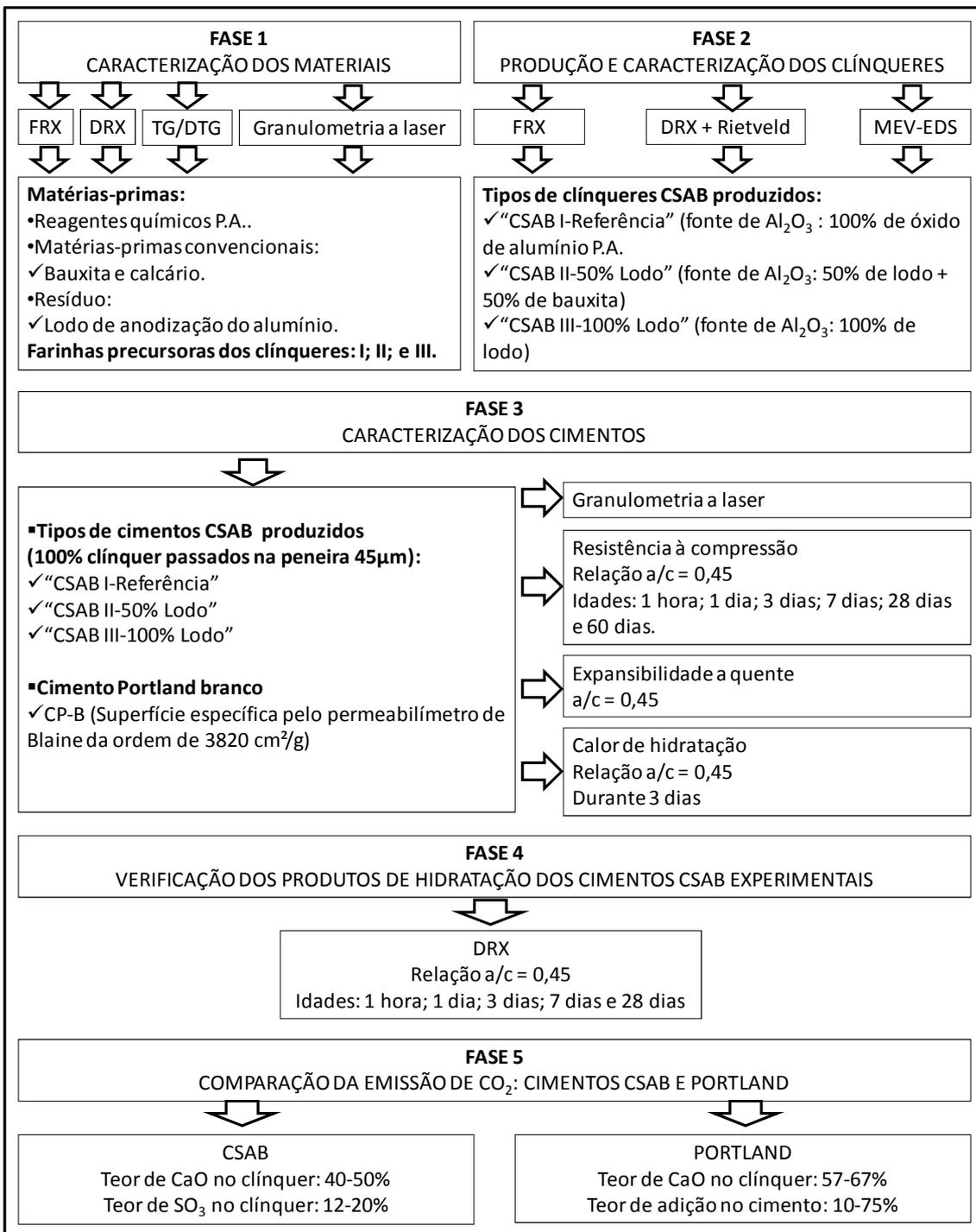


Figura 3.1: fluxograma do programa experimental

3.2 FASE 1 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.2.1 Caracterização inicial do resíduo

Uma amostra do resíduo de anodização do alumínio foi fornecida por uma indústria anodizadora, o qual neste trabalho será designado por LAA (por vezes, lodo). A caracterização inicial da referida amostra foi feita junto ao Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído (LAMTAC/NORIE) da UFRGS. A amostra de 5 kg foi quartelada e homogeneizada sucessivamente até a obtenção de 1 kg do material, o qual foi utilizado após a secagem em estufa para produção dos clínques (Figura 3.2).

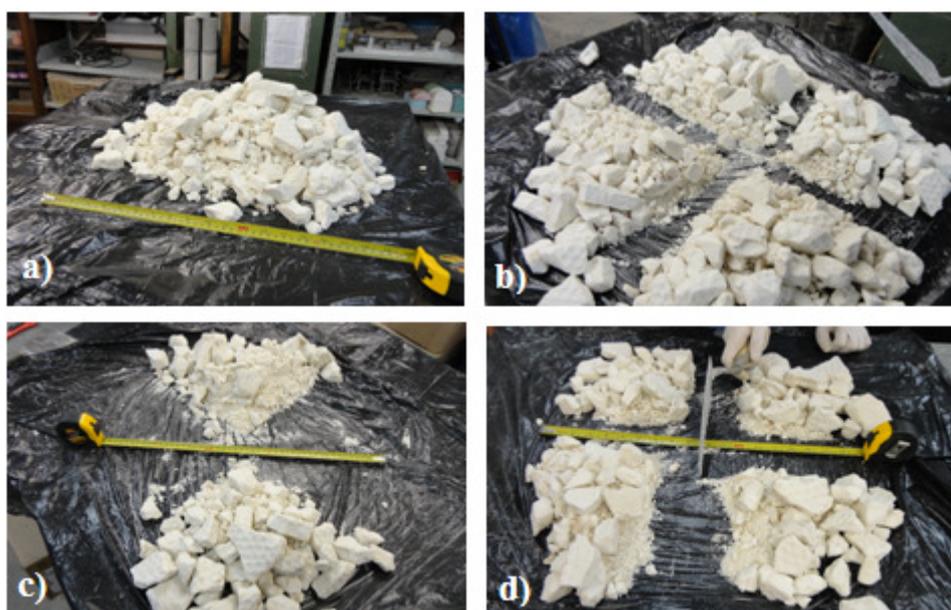


Figura 3.2: procedimento para obtenção da amostra a ser utilizada na produção dos clínques

Observando-se a considerável variação do tamanho dos grãos do lodo após a secagem em estufa, devido à desidratação, como mostra a Figura 3.3, foram traçadas as curvas granulométricas antes e após a realização da secagem do material, com vistas a indicação da pré-secagem do resíduo na indústria geradora para redução dos custos com transporte do material para o aproveitamento industrial. Assim, os 4 kg restantes do material foram secos em estufa durante 24 horas, na temperatura de $100\pm 5^{\circ}\text{C}$.



Figura 3.3: resíduo *in natura*; b) resíduo seco em estufa

A Figura 3.4 mostra a série de peneiras utilizadas para o traçado das curvas granulométricas do LAA antes e após a secagem em estufa, através da massa do material retida em cada peneira.

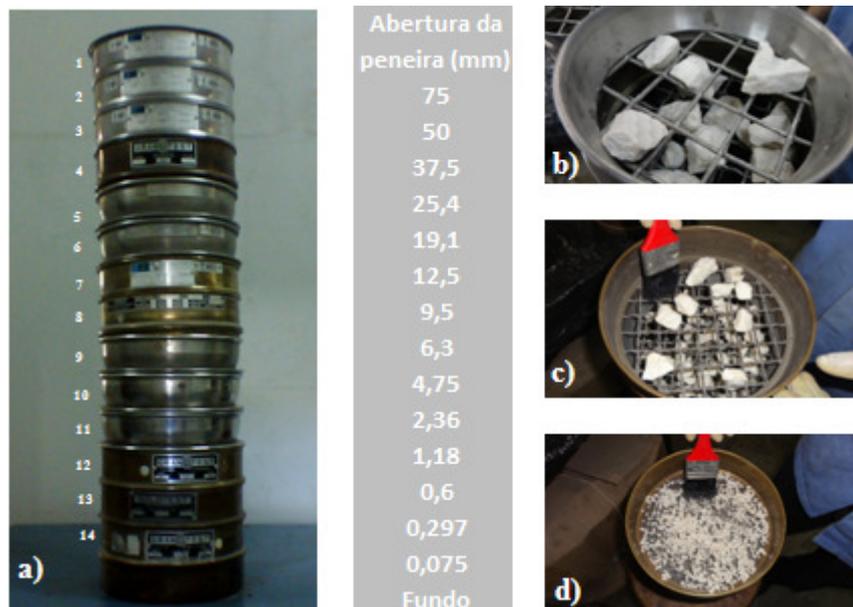


Figura 3.4: a) série de peneiras utilizadas para determinação das curvas granulométricas do resíduo antes e após a secagem em estufa; b), c) e d) visualização do material retido nas diferentes aberturas de peneira

A massa unitária do LAA também foi determinada pela razão entre massa e o volume aparente de uma amostra de 4 kg. A Figura 3.5 mostra o procedimento adotado, sendo este uma adaptação do ensaio estabelecido pela NBR NM 45 (2006). Foi utilizado um recipiente diferente do recomendado por norma devido à quantidade limitada de material. Um cilindro de diâmetro interno igual a 15 cm e altura de 30 cm foi utilizado como recipiente.



Figura 3.5: procedimento para determinação da massa unitária do resíduo – a) resíduo e ferramentas; b) resíduo sendo vertido para o recipiente; c) finalização da etapa anterior; d) cilindro preenchido com o resíduo; e e) determinação da altura alcançada pela amostra

Após a secagem em estufa o lodo foi moído e passado na peneira de abertura $75\ \mu\text{m}$ previamente para sua utilização na composição das farinhas precursoras, Figura 3.6.



Figura 3.6: moagem do resíduo de anodização seco em estufa com auxílio de almofariz e passado na peneira de abertura $75\ \mu\text{m}$

3.2.2 Difração de Raios X

Os ensaios de difração de Raios X foram realizados com o objetivo de identificar as principais fases cristalinas das amostras das matérias-primas utilizadas para composição das farinhas precursoras dos clínqueres CSAB experimentais, que são elas: óxido de ferro P.A.; óxido de silício P.A.; óxido de alumínio P.A.; carbonato de cálcio P.A.;

sulfato de cálcio P.A.; bauxita, calcário e LAA. Os resultados obtidos são apresentados no Anexo I.

As análises de difração de Raios X para avaliação qualitativa dos materiais foram realizadas no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFRGS. Foi utilizado um difratômetro modelo Philips X'Pert MPD, com tubo cerâmico modelo PW 3373/00 e detector proporcional modelo PW 3011/10, raios X $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com passo de $0,02^\circ$. A identificação das fases cristalinas presentes nas amostras foi realizada através do software X'Pert High Score, comparando os resultados obtidos através das análises dos picos principais de cada fase identificada nas fichas PDF (Powder Diffraction Files).

4.2.1 Fluorescência de Raios X

A composição química das matérias-primas foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), realizada com aparelho marca Shimadzu, modelo XRF1800 do LACER/UFRGS.

3.2.3 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica permite a determinação analítica de variações de massa da amostra (ganho ou perda) durante seu aquecimento no interior de um forno sob aquecimento contínuo e uniforme. As variações de massa podem ser causadas por alterações físicas no material, tais como sublimação, evaporação e sorção, ou por interações químicas (SILVA, 2001).

De maneira geral, a amostra do material de teste é colocada em um porta-amostra, que é apoiado a partir de uma balança analítica localizada fora da câmara do forno. A balança é zerada e o porta-amostra é aquecido de acordo com um ciclo térmico pré-determinado ($10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio). A balança envia o sinal da massa para armazenamento no computador juntamente com a temperatura da amostra e o tempo decorrido. A curva da análise termogravimétrica (ATG) plota o sinal de ATG, convertido para percentual de mudança de massa no eixo das coordenadas contra a temperatura de referência do material no eixo das abscissas. Os testes foram realizados no LACER/UFRGS em um equipamento Mettler Toledo TGA/TSO SDTA 851e.

A amostra do resíduo de anodização do alumínio foi colocada em um porta-amostra de alta alumina, enquanto as amostras das farinhas precursoras dos clínqueres foram colocadas em porta-amostra de platina, pois a temperatura da primeira foi 1000°C, enquanto a temperatura máxima de análise das farinhas foi de 1450°C.

4.2.2 Granulometria a Laser

As amostras das farinhas precursoras foram submetidas ao ensaio de granulometria a laser. A análise de distribuição do tamanho de partícula (DTP) foi realizada por difração a laser em um equipamento CILAS, Particle Size Analyser, modelo CILAS 1180 Liquid (CILAS, Orleans, França), no LACER/UFRGS. A faixa de análise utilizada foi de 0,04 a 2500 μm .

A distribuição do tamanho de partícula pode influenciar na porosidade, moabilidade e textura do clínquer. Segundo Sartor (2006):

“A análise de Distribuição de Tamanho de Partícula (DTP) juntamente com outras características como a forma e o estado de agregação, determinam propriedades dos produtos cerâmicos acabados (porosidade, tamanho dos poros, resistência mecânica, textura, etc.) e regulam o comportamento da massa durante o processo de fabricação. É então, fundamental, a determinação da distribuição de tamanho de partículas dos lodos para posterior utilização destes na fabricação de produtos cerâmicos.”.

3.3 FASE 2 – PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CLÍNQUERES

3.3.1 Produção dos clínqueres CSAB experimentais

3.3.1.1 Proporcionamento de Materiais

Na indústria do clínquer Portland a dosagem do calcário, argila e corretivos para a composição da farinha é definida de acordo com a composição química das matérias-primas disponíveis, através de módulos que relacionam os óxidos dos quatro componentes principais, CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃: Fator de Saturação de Cal (FSC), Módulo de Alumina (MA) e Módulo de Sílica (MS) (Maringolo, 2001). As equações 3.1, 3.2 e 3.3 apresentam os parâmetros de controle adotados para composição de

óxidos da farinha precursora. A Tabela 3.2 apresenta a importância desses módulos na produção do clínquer Portland e como isso pode interferir no produto final.

$$FSC = \frac{CaO}{2,8SiO_2 + 1,2Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3} \quad (\text{Equação 3.1})$$

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (\text{Equação 3.2})$$

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (\text{Equação 3.3})$$

Tabela 3.2: importância dos módulos químicos para cimentos Portland (baseado em: CENTURIONE, 1993)

	Importância dos Módulos	Interferência no Produto Final
FSC	O FSC está intimamente relacionado às proporções de cal livre, alita e belita.	Fixando-se o teor de cal livre tem-se um aumento do conteúdo de alita e uma redução do conteúdo de belita com o incremento do FSC.
MS	O MS governa as proporções dos silicatos cálcicos do clínquer em relação aos componentes da fase intersticial, controlando a quantidade de fase líquida formada.	Quanto mais elevado o MS, maior o conteúdo de alita e belita, menor o conteúdo de fase líquida para uma dada temperatura e maior a temperatura máxima de queima.
MA	O MA controla a composição e viscosidade da fase líquida formada, com grande influência na temperatura de clínquerização e no processo de granulação do clínquer. Esses óxidos agem como fundentes no forno, reduzindo a temperatura de clínquerização e o consumo energético.	A elevação do MA, mantendo-se constantes os demais parâmetros, provoca um decréscimo do conteúdo de alita e C ₄ AF e uma elevação do conteúdo de belita e C ₃ A. A elevação do conteúdo de C ₃ A gera um clínquer potencialmente mais reativo durante as primeiras idades, reduzindo o tempo de pega do cimento.

Onde: FSC = fator de saturação de cal; MS = módulo de sílica e MA = módulo de alumina.

Marciano (1983) ressalta que: “[...] erros podem ser cometidos nos cálculos da composição potencial dependendo das imprecisões nos coeficientes das equações de Bogue (1929) e das dispersões inerentes aos resultados das análises químicas elementares”.

Bogue (1929) desenvolveu um método químico para a obtenção da composição potencial de um clínquer Portland a partir de formulações que empregam os teores de óxidos no cálculo das fases potenciais de um clínquer. Esse método apresenta uma série de limitações devido ao distanciamento das condições reais de produção observadas em clínqueres industriais. Atualmente o método de Bogue (1929) ainda é utilizado para caracterização do clínquer comercial, determinando-se a composição potencial das fases mineralógicas principais. Outras técnicas de caracterização quantitativa como difração

de raios X (DRX) associada ao método de Rietveld também estão sendo empregadas em cimenteiras e nas instituições de pesquisa.

Segundo Centurione (1993), o método de Bogue (1929) leva em consideração uma temperatura de clínquerização irreal (2000°C), despreza a existência de elementos menores como P₂O₅, TiO₂, MgO, K₂O e outros, que podem perfazer cerca de 8 a 9% de uma amostra, e restringe a composição dos clínqueres aos componentes principais das fases do clínquer.

No entanto, tanto em trabalhos acadêmicos como na indústria de cimento, ainda se empregam estas formulações e Chen (2009) utilizou as equações de Bogue (1929) adaptadas por Majling et al. (1993) para o proporcionamento de fases dos clínqueres CSAB produzidos no seu estudo, obtendo bons resultados, tendo sido estas equações também empregadas nesta pesquisa. As equações de Bogue (1929) adaptadas são utilizadas para o proporcionamento das fases do clínquer através da composição de óxidos da farinha, ver equações de 3.4 a 3.8.

$$\%C_4AF = 3,043(\%Fe_2O_3) \quad \text{(Equação 3.4)}$$

$$\%C_4A_3\bar{S} = 1,995(\%Al_2O_3) - 1,273(\%Fe_2O_3) \quad \text{(Equação 3.5)}$$

$$\%C_2S = 2,867(\%SiO_2) \quad \text{(Equação 3.6)}$$

$$\%C\bar{S} = 1,700(\%SO_3) - 0,445(\%Al_2O_3) + 0,284(\%Fe_2O_3) \quad \text{(Equação 3.7)}$$

$$\%C = 1,000(\%CaO) - 1,867(\%SiO_2) - 1,054(\%Fe_2O_3) - 0,550(\%Al_2O_3) - 0,700(\%SO_3) \quad \text{(Equação 3.8)}$$

Chen (2009) utilizou equações complementares às de Bogue (1929) para estimar o teor de periclásio e de outras impurezas, ver equações 3.9 e 3.10:

$$\%MgO = 1,00(\%MgO) \quad \text{(Equação 3.9)}$$

$$\%Outras\ Impurezas = 1,00 (\%Outras\ Impurezas) \quad \text{(Equação 3.10)}$$

3.3.1.2 Sintetização dos clínqueres

A metodologia escolhida para a produção de clínquer experimental foi a da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) descrita em detalhe por Centurione (1993) e Maringolo (2001). O procedimento busca reproduzir, da forma mais fiel possível, as

etapas do processamento industrial, incluindo a homogeneização e pré-calcinação da farinha, a sintetização e o resfriamento do clínquer. Vale ressaltar que o forno utilizado para produção do clínquer em laboratório não é rotativo e durante a clinquerização não é incorporado os contaminantes oriundos da queima de combustíveis, visto este ser elétrico. Inicialmente foram produzidos os clínqueres experimentais denominados: “CSAB I-Referência”, “CSAB II-50%Lodo” e “CSAB III-100%Lodo”.

As matérias-primas foram moídas até passar totalmente em peneira ABNT N.º 200 (75 µm). Após a pesagem e mistura dos materiais, a farinha foi homogeneizada durante uma hora em moinho de bolas (relação massa de material: esfera igual a 1:5, 60 rpm). Foram confeccionados *pelets* de farinha umidificada em molde semielipsoidal, sendo a relação água/material seco igual a 0,3, gerando *pelets* com 1,2 gramas em média. Assim obtidos foram mantidos em estufa a $100\pm 5^{\circ}\text{C}$ até o momento da queima no forno.

Os *pelets* de farinha foram levados ao forno para queima em cadinhos de alumina, com temperatura do forno chegando a 1250°C , com uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, onde se manteve nesse patamar por 30 minutos. Como as fábricas de cimento modernas utilizam pré-aquecedores para elevar a temperatura do material até aproximadamente 900°C , adotou-se um patamar de 30 minutos nesta temperatura, para a descarbonatação e melhor efetivação da clinquerização. Para evitar que as fases do clínquer se tornassem instáveis, realizou-se o resfriamento brusco dos clínqueres utilizando ventilação forçada.

A Figura 3.7 mostra os principais procedimentos adotados em laboratório para produção dos clínqueres experimentais.

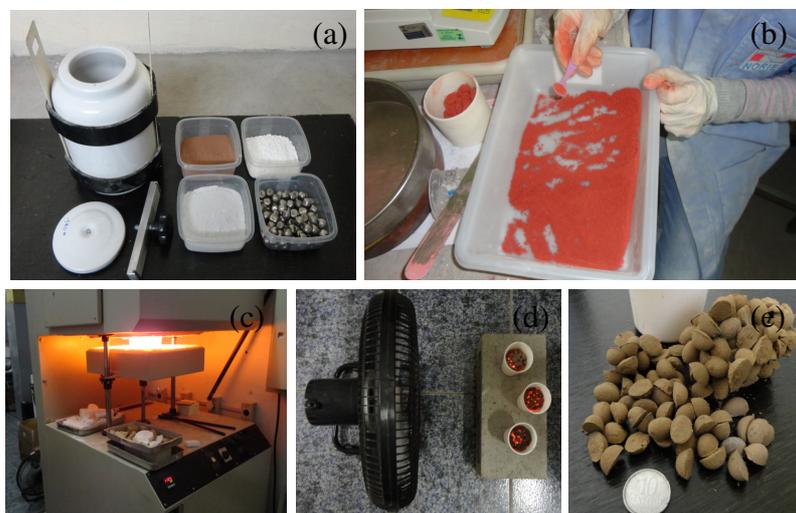


Figura 3.7: a) homogeneização das matérias-primas em moinho de bolas; b) confecção dos *pelets*; c) abertura do forno ao final da clínquerização; d) resfriamento e e) aspecto do clínquer

Após a produção dos clínqueres os mesmos foram moídos manualmente em almofariz e peneirados para obtenção dos respectivos cimentos CSAB experimentais. A peneira utilizada para passagem do pó foi a de abertura 45 μm . A moagem dos clínqueres foi realizada manualmente com auxílio de almofariz, como mostra a Figura 3.8.



Figura 3.8: procedimento de moagem dos clínqueres CSAB experimentais para obtenção do cimento

3.3.2 Caracterização dos clínqueres CSAB experimentais

3.3.2.1 Fluorescência de Raios X

Amostras em pó dos três clínqueres CSAB experimentais foram analisadas na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo. Os teores apresentados foram determinados por análise semiquantitativa sem padrões (*standardless*) com análise de elementos químicos de flúor a urânio, em espectrômetro por fluorescência de raios X Axios Advanced, marca PANalytical.

A perda ao Fogo (PF) foi efetuada a 1050°C por 1h. Os resultados da análise semiquantitativa são expressos em % de óxidos, normalizados a 100%. Além das amostras dos clínqueres CSAB também foi analisada uma amostra do CP-B.

3.3.2.2 Quantificação de fases dos clínqueres: Método de Rietveld

Através do avanço da informática, com acesso a computadores mais potentes, o método de Rietveld (1969), que tem por base a simulação do perfil difratométrico a partir das estruturas das fases componentes de uma amostra, permitiu que maiores informações

pudessem ser extraídas dos difratogramas (GOBBO, 2009). Analisando todo o padrão difratométrico e utilizando as intensidades individuais de cada passo angular, o método permitiu o refinamento de estruturas cristalinas complexas, e vem sendo aplicado para determinação da proporção de fases a partir do difratograma com precisão reconhecida (GOBBO, 2009).

As amostras dos cimentos CSAB experimentais e do CP-B foram submetidas à análise de difração de raios X para coleta dos difratogramas a serem analisados pelo método Rietveld de quantificação de fases. O equipamento utilizado, de modelo Empréan, foi disponibilizado pela empresa Panalytical. A Figura 3.9 apresenta o equipamento utilizado e a Tabela 3.3 as informações do ensaio.



Figura 3.9: equipamento utilizado para coleta dos difratogramas para análise quantitativa de fases dos clínqueres experimentais

Tabela 3.3: informações da coleta dos difratogramas utilizados para quantificação de fases dos cimentos

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

Ao contrário dos outros métodos baseados na integração da intensidade de picos característicos de fases, o método desenvolvido por Hugo Rietveld se baseia na simulação de todo o difratograma (GOBBO, 2009). O procedimento permite refinar não só os parâmetros geométricos das fases presentes (parâmetros de cela e de perfil), como nos métodos precedentes, mas também considera as características cristalográficas, dando ao método do pó aplicação semelhante à difração de monocristal (GOBBO, 2009).

A maneira encontrada por Rietveld para quantificações foi por comparação do espectro real de uma amostra com espectros teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases (GOBBO, 2009). A comparação é feita ponto a ponto e as diferenças encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados (GOBBO, 2009).

Para poder aplicar este método é necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação e possuir dados difratométricos de boa qualidade (GOBBO, 2009). Maiores informações podem ser encontrados em Carvalho (1996), Gobbo (2003), Gobbo (2009) e De la Torre e Aranda (2003). Como exemplo, a seguir será mostrada a estrutura da fase ye'elimita (Tabela 3.4, Tabela 3.5 e Figura 3.10).

Tabela 3.4: parâmetros cristalográficos (Fonte: ICDD, ficha: 00-016-0440)

Sistema cristalino	Cúbico
a (Å):	18,3920
b (Å):	18,3920
c (Å):	18,3920
Alfa (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gama (°):	90,0000

Tabela 3.5: coordenadas atômicas, ocupações e parâmetro térmico isotrópico (Biso) para a Ye'elimita¹² (SAALFELD e DEPMEIER, 1972)

Átomo	Wyck.	s.o.f.	x	y	z	Biso/ 10 ⁴ pm ²
Ca1	8c	0,500	0,330	0,330	0,330	0,500
O1	8c	1,000	0,079	0,079	0,079	0,500
O2	24g	1,000	0,337	0,337	0,056	0,500
Al1	12d	1,000	0,250	0,500	0,000	0,500
Ca2	8c	0,500	0,259	0,259	0,259	0,500
S1	2a	1,000	0,000	0,000	0,000	0,500

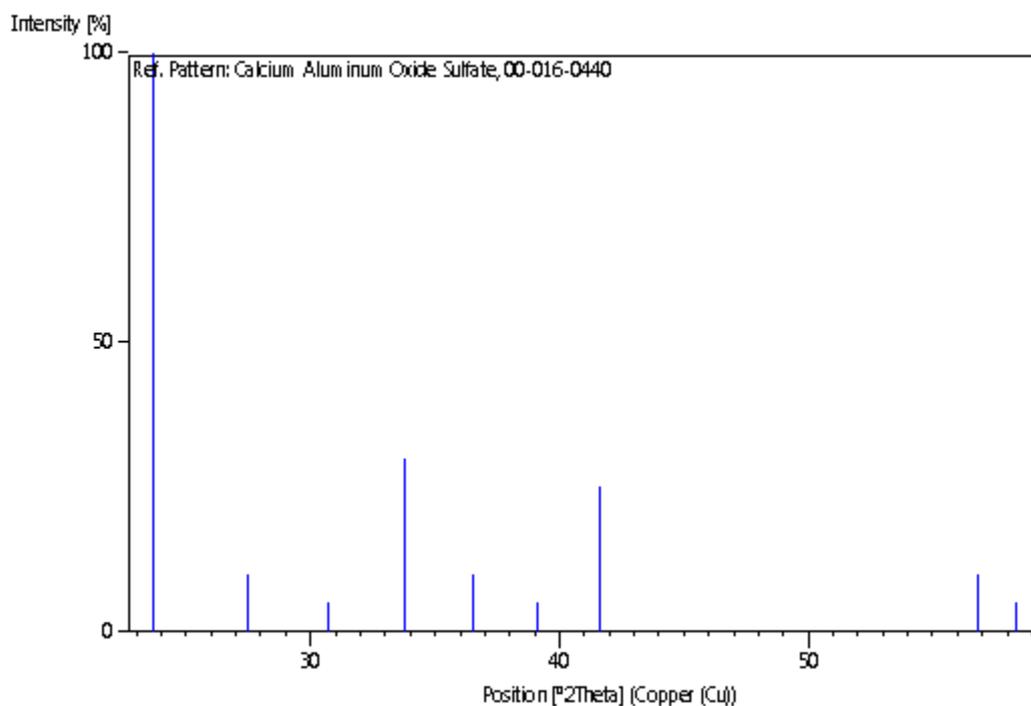


Figura 3.10: planos característicos da ye'elimita (Fonte: ICDD, ficha: 00-016-0440)

3.3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria por energia dispersiva (EDS)

Para a análise MEV-EDS foi utilizado o equipamento Hitachi TM 3000, do Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM) da UFRGS, com magnificação de até 30.000X e aceleração de voltagem variável de 5kV e 15kV. A Figura 3.11 apresenta o equipamento utilizado.

¹² Maiores detalhamentos em: <http://webmineral.com/crystal/Isometric-Gyroidal.shtml>. Acesso: 10 de junho de 2013.



Figura 3.11: análises de MEV-EDS dos clínqueres CSAB experimentais: a) equipamento; e b) colocação de amostras para análise

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) produz imagens de alta ampliação (até 300.000x) e alta resolução, através da emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. A técnica de energia dispersiva de espectroscopia de raios X (EDS) é utilizada para a análise elementar ou a caracterização química da amostra.

Através de um detector de elétrons secundários (SE) pode-se obter a imagem topográfica de amostras de clínquer, assim como, a título de exemplo, pode-se observar a análise realizada na amostra de LAA, ver Figura 3.12. Os elétrons secundários, elétrons de baixa energia, gerados pelas interações elétron-átomo da amostra têm um livre caminho médio de 2 a 20 nm, por isso, somente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemitidos e, mesmo estes, são muito vulneráveis à absorção pela topografia da superfície.

A técnica permite visualização em 3D da morfologia do composto analisado. Observa-se na Figura 3.12, a exemplo, que o LAA calcinado é um material cristalino e a concentração de alumínio é superior ao lodo apenas seco, assim como não há presença de enxofre (*Sulfur*), indicando que houve decomposição dos sais devido à calcinação. A técnica foi útil para avaliação dos clínqueres CSAB experimentais, visto que os cristais das fases sulfoaluminato possuem tamanho entre 1 e 10 μm , a ferrita está na ordem de 2 a 8 μm (ODLER, 2000).

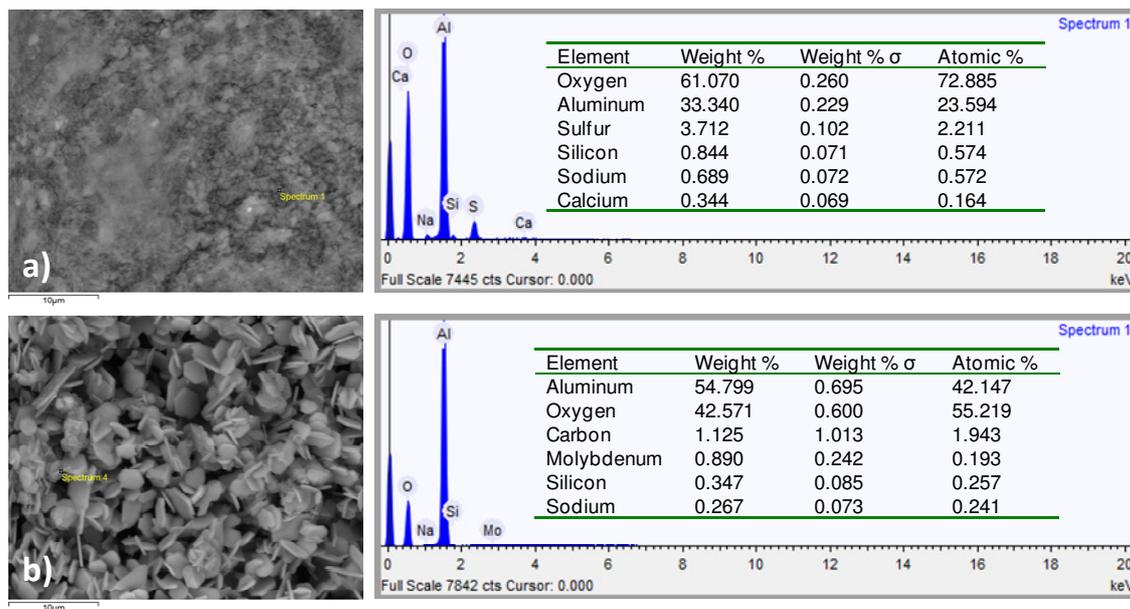


Figura 3.12: Análise MEV-EDS (imagem, espectro, composição elementar): a) lodo de anodização do alumínio seco (100°C, durante 24 horas); b) cristais de Al_2O_3 (Corundum) presentes no lodo calcinado (1200°C, durante 2 horas)

3.4 FASE 3 – CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS

3.4.1 Granulometria a Laser

Os cimentos CSAB experimentais e o CP-B comercial foram submetidos ao ensaio de granulometria a laser. O objetivo deste ensaio foi avaliar a distribuição do tamanho de partículas dos cimentos produzidos para verificar a semelhança das curvas granulométricas. A distribuição granulométrica está associada à superfície específica do cimento, quanto maior a superfície específica maior será a velocidade das reações de hidratação.

3.4.2 Resistência à compressão

O desenvolvimento da resistência à compressão depende do tipo de cimento, da classe de resistência e da idade de ruptura do corpo de prova. A avaliação da resistência à compressão de cimento é importante para verificar a conformidade com as especificações e comparar tipos de cimento para determinada aplicação e controle de qualidade. A resistência inadequada compromete o desempenho das estruturas de concreto.

O método da NBR 7215 (1993) compreende a determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos de 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura, exigindo uma

quantidade de cimento além da capacidade de produção em laboratório. Então, foram adotados corpos de prova em escala reduzida, segundo o método proposto por Mehta (1974) para avaliação da resistência de cimentos ao ataque por sulfatos. O objetivo fundamental dessa proposta foi reduzir a quantidade de material necessário à execução do ensaio. O mesmo ensaio foi realizado utilizando um cimento Portland branco (CP-B) comercial para correlação dos resultados. O CP-B foi caracterizado previamente quanto às suas propriedades físico-química e sua resistência à compressão segundo a NBR 12989 (1993) e NBR 7215 (1996), respectivamente.

Foram preparadas pastas com relação água/cimento 0,45 e moldados corpos de prova cúbicos 1,3x1,3x1,3 cm, os quais foram rompidos após 1 hora, 1 dia e aos 3, 7, 28 e 60 dias para obtenção da resistência de ruptura à compressão ao longo do tempo. Os corpos de prova foram moldados e permaneceram submersos em água, saturada de cal, em uma câmara úmida (etapa de cura) no LAMTAC-NORIE/UFRGS. Os mesmos foram rompidos no LACER/UFRGS em máquina de ensaio universal (Shimadzu UH-F2000KN). A velocidade de carregamento adotada foi de 0,2 N/mm².s, conferindo um desvio padrão adequado.

Além de ser adotado o corpo de prova de tamanho reduzido, buscou-se reduzir o desvio padrão do ensaio de resistência à compressão. Para tanto, foram identificados cuidados necessários durante o processo, sendo estes realizados desde a preparação da fôrma até o momento da ruptura (Figura 3.13). A confiança estatística atingida após o maior controle na realização do ensaio foi de 95% para um tamanho amostral de 4 corpos de prova. Cada corpo de prova de pasta (cimento + água) moldado consumiu em média 3 gramas de cimento.

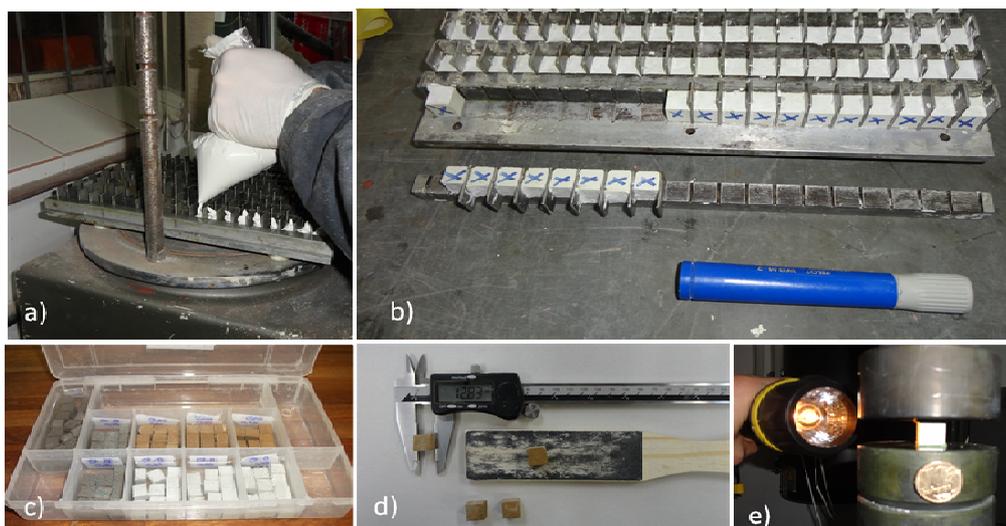


Figura 3.13: a) corpos de prova com 1,3 cm de aresta sendo moldados com pasta de cimento CP-B (Portland branco); b) corpos de prova sendo desmoldados da fôrma com identificação da face para ruptura; c) cura dos corpos de prova em água saturada com cal; d) retificação e aferição e) ruptura

3.4.3 Expansibilidade

Os principais elementos causadores de expansões em cimentos são a cal livre (CaO), o óxido de magnésio (MgO) e o sulfato de cálcio (CaSO₄). A cal livre e o periclásio hidratam formando compostos de maior volume. O sulfato de cálcio em excesso pode reagir com os aluminatos após o endurecimento do cimento, formando a etringita secundária, com aumento razoável de volume.

O ensaio de estabilidade dimensional foi realizado no LAMTAC-NORIE/UFRGS. Para realização do ensaio foi utilizada a norma NBR 11582: Cimento Portland - Determinação da expansibilidade de Le Chatelier (1991) (Figura 3.15).

A NBR 11582 (1991) recomenda a realização do ensaio de expansibilidade a frio e a quente. Devido à limitação da quantidade de cimento CSAB produzido, optou-se pela realização do ensaio de expansibilidade a quente com moldagem de apenas dois corpos de prova, sendo que o recomendando por norma seria a moldagem de três corpos de prova.

Também devido à limitação pela quantidade de cimento produzido, não foi realizado o procedimento para determinação da pasta de consistência normal, que exigia até 500g de cimento. Desta maneira, foi adotada a relação água/cimento (a/c) 0,45, a mesma utilizada para moldagem dos corpos de prova para o ensaio de resistência à compressão.

A mesma relação a/c foi utilizada também no ensaio de calorimetria dos cimentos, a ser descrito a seguir.

No ensaio de expansibilidade a quente mede-se a abertura inicial das agulhas momentos antes da colocação dos corpos de prova na água quente, ver Figura 3.14. Após três horas, mantendo-se a água sempre em ebulição, efetua-se nova medição, repetindo-a de duas em duas horas até que, após duas medições consecutivas, não se constate nenhum afastamento das extremidades das hastes. O resultado da expansibilidade a quente é a diferença entre a abertura final e inicial da agulha, representada pela média de três determinações, expressas em mm, com aproximação de 0,5 mm.



Figura 3.14: execução do ensaio de expansibilidade a quente

Observa-se na Figura 3.15 que os corpos de prova dos diferentes cimentos apresentam coloração diferente. Segundo Formosinho et al. (2000), a coloração do cimento vai depender do tipo de óxidos metálicos presentes. No cimento Portland comum, a cor acinzentada deriva da presença do óxido de ferro.

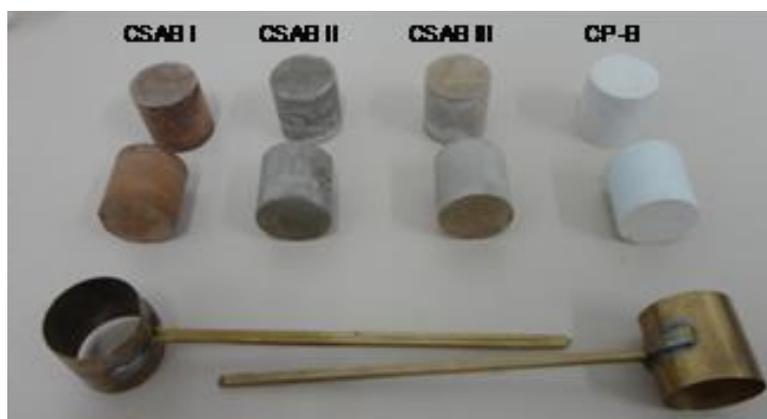


Figura 3.15: aspecto final dos corpos de prova após a realização do ensaio de expansibilidade a quente utilizando as agulhas de Le Chatelier

O cimento CSAB de referência apresenta uma cor mais avermelhada, possivelmente decorrente da utilização de óxido de ferro P.A. na composição da farinha precursora. Os cimentos produzidos com resíduo apresentam uma cor semelhante ao Portland cinza. O cimento branco apresenta teores muito baixos em óxidos de ferro.

3.4.4 Calor de hidratação

A indústria cimenteira utiliza em seus laboratórios a análise do tempo de início e fim de pega¹³ dos cimentos com o intuito de designar se o material está ou não adequado para emprego em escala real. A norma que regulamenta este ensaio é a NM 65:2003 – Cimento Portland – Determinação do tempo de pega, sendo também utilizada a definição da pasta de consistência normal (NM 43:2002) e o aparelho de Vicat para este fim. Estes ensaios são obrigatórios para o real entendimento das características do cimento frente às condições de sua utilização prática. No entanto, a quantidade necessária de materiais é bastante elevada. Como a produção de cimentos nesta pesquisa foi em escala laboratorial, não tendo sido confeccionado em grande quantidade, ensaios alternativos foram necessariamente empregados.

No ensaio de calor de hidratação podem ser determinados os tempos de início e fim de pega dos cimentos. Para esta pesquisa este ensaio foi realizado na Escola Politécnica da USP (POLI-USP) no Departamento de Engenharia Civil, na cidade de São Paulo, no Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência (LME). Foi utilizado um calorímetro isotérmico da marca TA Instruments, modelo TAM AIR, conforme a Figura 3.16. Este equipamento utiliza em média 10 gramas de material para realizar cada leitura, enquanto que no ensaio convencional de início e fim de pega da NM 65:2003 e NM 43:2002, se utiliza em média 2 kg do material.

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

¹³ Em condições de ensaio normalizadas, é o intervalo de tempo transcorrido desde a adição de água ao cimento até o momento em que a agulha de Vicat correspondente penetra na pasta até uma distância de (4 ± 1) mm da placa base. Já para o fim de pega, é momento na qual a agulha estabiliza a 0,5 mm na pasta.

foi pesado o conjunto, lacrou-se a ampola de vidro sendo esta introduzida no calorímetro isotérmico. As massas das pastas ensaiadas são anotadas para normalizar o resultado e poder comparar as intensidades do calor acumulado e fluxo de calor, sendo necessário dividir o sinal gerado pelo calorímetro pela massa de amostra ensaiada. Vale ressaltar que os 5 min ocorridos desde o início da mistura da água com o cimento foi acrescido no tempo de pega determinado pela curva de calor de hidratação.

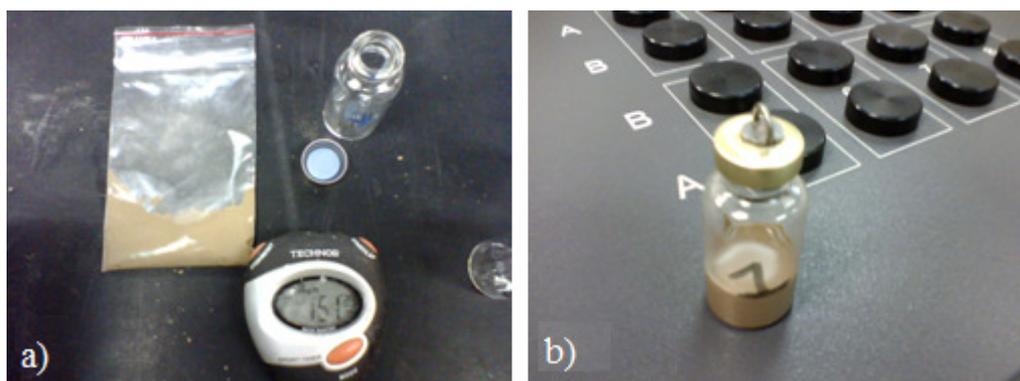


Figura 3.16: ensaio de calorimetria: a) mistura do cimento e da água dentro de saco plástico lacrado com controle do tempo de mistura; e b) recipiente com a pasta de cimento adicionada pronta para ser colocada em um dos canais do calorímetro (um recipiente vazio também é colocado no canal de referência).

A Figura 3.17 apresenta a curva de fluxo de calor obtida para o cimento “CSAB II-50% Lodo” a qual também mostra o procedimento para determinação dos parâmetros de resposta a partir do traçado de retas.

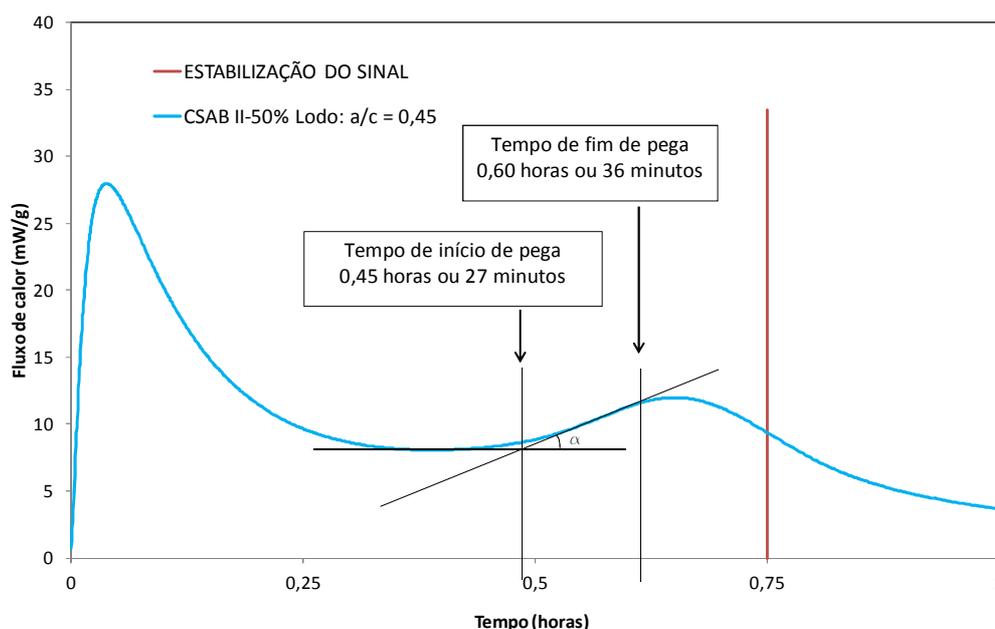


Figura 3.17: determinação dos tempos de início e fim de pega pelo traçado da curva de fluxo de calor

Na Figura 3.17, observa-se a indicação do tempo de estabilização do sinal. Nos primeiros 45 minutos de ensaio há uma grande troca de calor de toda a massa do sistema (amostra+ampola de vidro+tampa+abertura) com o meio ambiente do calorímetro, de modo que o sinal do equipamento não equivale exatamente ao calor da reação.

3.5 FASE 4 - PRODUTOS DE HIDRATAÇÃO DOS CIMENTOS CSAB

3.5.1 Difração de Raios X

As amostras de pasta de cimento nas respectivas idades foram preparadas através da moagem manual de cubos de pasta em almofariz na presença de álcool isopropílico, objetivando parar a hidratação e conservar a amostra até o momento da análise. O procedimento experimental utilizado foi o mesmo descrito no item na página 71.

3.6 FASE 5 – ANÁLISE COMPARATIVA DA EMISSÃO DE CO₂: CSAB E PORTLAND

3.6.1 Quantificação da emissão de CO₂ do cimento Portland

A emissão de CO₂ por massa de cimento Portland produzido pode variar em função do conteúdo de clínquer presente. Nas equações a seguir, considerou-se apenas a emissão pela descarbonatação da farinha precursora, considerando ainda que a calcita (CaCO₃) seja a única fonte de CaO para a formação das fases do clínquer Portland. As Equações de 3.1 a 3.9 mostram o passo a passo para encontrar a equação que foi utilizada para a quantificação de CO₂ emitida por tonelada de cimento Portland.

Uma determinada massa de cimento Portland (M_{Cimento}) é igual ao somatório da massa de clínquer ($M_{\text{Clínquer}}$), mais a quantidade de sulfato de cálcio estabelecida em relação a massa do clínquer (considerado o valor de %5), adicionado para controlar o tempo de pega, mais a massa do conteúdo de adição ($M_{\text{Adição}}$), as adições podem ser escórias granuladas de alto-forno, material carbonático e pozolânico, ver Equação 3.11:

$$M_{\text{cimento}} = M_{\text{Clínquer}} * \left(1 + \frac{\% \text{Sulfato de cálcio}}{100} \right) + M_{\text{adição}} \quad (\text{Equação 3.11})$$

A $M_{\text{Clínquer}}$ pode ser isolada do seguinte modo, ver Equação 3.12:

$$M_{Clínquer} = \frac{(M_{cimento} - M_{adição})}{\left(1 + \frac{\%Sulfato\ de\ cálcio}{100}\right)} \quad (\text{Equação 3.12})$$

Para simplificação e entendimento da Equação 3.15, ver as Equações 3.13 e 3.14 onde se considera a padronização para uma tonelada de cimento:

$$M_{Cimento} = 1\ ton = 1000\ kg = 10\ kg * 100 = 10\ kg * \%Cimento \quad (\text{Equação 3.13})$$

$$M_{Adição} \left(\frac{kg}{ton}\right) = 10\ kg * \%Adição \quad (\text{Equação 3.14})$$

Substituindo as Equações 3.13 e 3.14 na Equação 3.12, tem-se a Equação 3.15:

$$M_{Clínquer} \left(\frac{kg}{ton}\right) = \frac{10 * (100 - \%Adição)}{\left(1 + \frac{\%Sulfato\ de\ cálcio}{100}\right)} \quad (\text{Equação 3.15})$$

Considerou-se a calcita ($CaCO_3$) como única fonte de óxido de cálcio na composição do clínquer Portland. Para conversão em massa do teor de CaO presente no clínquer para emissão de CO_2 , fez-se uso da seguinte relação:

$$\frac{Massa\ molar_{CaO}}{Massa\ molar_{CO_2}} = \frac{56\ u}{44\ u}$$

Então, a emissão de CO_2 por tonelada de cimento pode ser definida do seguinte modo:

$$CO_2 \left(\frac{kg}{ton}\right) = \frac{44}{56} * \frac{\%CaO_{Clínquer}}{100} * M_{Clínquer} \left(\frac{kg}{ton}\right) \quad (\text{Equação 3.16})$$

Substituindo a Equação 3.15 na Equação 3.16, tem-se a Equação 3.17:

$$CO_2 \left(\frac{kg}{ton}\right) = \frac{10 * (100 - \%Adição)}{\left(1 + \frac{\%Sulfato\ de\ cálcio}{100}\right)} * \frac{\%CaO_{Clínquer}}{100} * \frac{44}{56} \quad \text{ou}$$

$$CO_2 \left(\frac{kg}{ton}\right) = \left[\frac{44}{56} \cdot \frac{10}{(100 + \%Sulfato\ de\ cálcio)} \right] * [.\%CaO * (100 - \%Adição)] \quad (\text{Equação 3.17})$$

Para simplificar a Equação 3.17, pode-se chamar o primeiro fator de $C_{t_{Portland}}$ (coeficiente de transformação % CaO do clínquer e do %Adição do cimento Portland em emissão de CO_2), ver Equação 4.18:

$$C_{t_{Portland}} = \left[\frac{44}{56} \cdot \frac{10}{(100 + \%Sulfato\ de\ cálcio)} \right] \quad (\text{Equação 3.18})$$

Substituindo a Equação 3.18 na Equação 3.17, chega-se a Equação 3.19 que será utilizada para obtenção dos resultados através dos limites estabelecidos (Tabelas 4.6 e 4.7).

$$CO_2 \left(\frac{kg}{ton} \right) = C_{t_{Portland}} \cdot \%CaO_{Clínquer} \cdot (100 - \%Adição) \quad (\text{Equação 3.19})$$

O percentual de sulfato de cálcio considerado sobre a massa do clínquer foi de 5%, obtendo-se o seguinte valor de $C_{t_{Portland}}$:

$$C_{t_{\%sulfato\ de\ cálcio = 5\%}} = \frac{44}{56} \cdot \frac{10}{(100 + 5)} = 0,07483$$

Tabela 3.6: variação do teor CaO no clínquer Portland (Baseado em: CENTURIONE, 1993)

Máximo	67%
Mínimo	57%

Tabela 3.7: teores de adição nos cimentos Portland compostos, pozolânico e de alto-forno

Tipo de cimento	Sigla	Teor de adição	
		Mínimo	Máximo
NBR 11578/1991: Cimento Portland composto	CP II-E	6%	44%
	CP II-Z	6%	24%
	CP II-F	6%	10%
NBR 5736-EB-758/1991: Cimento Portland pozolânico	CP IV	15%	55%
NBR 5735-EB-208/1991: Cimento Portland de alto-forno	CP III	35%	75%

3.6.2 Quantificação da emissão de CO_2 do cimento CSAB

A partir de cálculos estequiométricos e regra de três simples também foi possível encontrar uma equação para o cimento CSAB que em função do teor dos óxidos SO_3 e

CaO, além do teor de adição, determine a emissão de CO₂ pela descarbonatação da farinha precursora. As Equações de 3.20 a 3.24 mostram o passo a passo para encontrar a equação que foi utilizada para essa quantificação de CO₂ emitida por tonelada de cimento CSAB.

As equações iniciais são as mesmas do cimento Portland apresentadas no item anterior, Equações de 3.11 a 3.15. Neste caso, consideram-se a calcita (CaCO₃) e o sulfato de cálcio (CaSO₄ ou CaSO₄.xH₂O) como fontes de óxido de cálcio na composição do clínquer CSAB. Para conversão em massa do teor de CaO presente no clínquer para emissão de CO₂, fez-se uso das seguintes relações:

$$\frac{Massa\ molar_{CaO}}{Massa\ molar_{CO_2}} = \frac{56\ u}{44\ u}$$

$$\frac{Massa\ molar_{CaO}}{Massa\ molar_{SO_3}} = \frac{56\ u}{80\ u}$$

Então, a emissão de CO₂ por tonelada de cimento CSAB pode ser definida do seguinte modo:

$$CO_2 \left(\frac{kg}{ton} \right) = \frac{44}{56} * M_{Clínquer} * \left[\frac{(\%CaO_{Clínquer} - \%CaO_{Sulfato\ de\ cálcio\ Clínquer})}{100} \right] \quad (\text{Equação 3.20})$$

Substituindo a Equação 3.15 na Equação 3.20 e utilizando a relação molar, tem-se a Equação 3.21:

$$CO_2 \left(\frac{kg}{ton} \right) = \frac{44}{56} \left[\frac{10 * (100 - \%Adição)}{\left(1 + \frac{\%Sulfato\ de\ cálcio}{100}\right)} \right] * \left[\frac{\%CaO_{Clínquer} - \left(\%SO_3_{Clínquer} * \frac{56}{80}\right)}{100} \right]$$

ou

$$CO_2 \left(\frac{kg}{ton} \right) = \left[\frac{44}{(56 * 80)} * \frac{10}{(100 + \%Sulfato\ de\ cálcio)} \right] * [100 - \%Adição] * \left[80 * \%CaO_{Clínquer} - 56 * \%SO_3_{Clínquer} \right] \quad (\text{Equação 3.21})$$

Para simplificar a Equação 3.21, pode-se chamar o primeiro fator de Ct_{CSAB} (coeficiente de transformação do %CaO do clínquer e do %Adição do cimento CSAB em emissão de CO₂), ver Equação 3.22:

$$Ct_{CSAB} = \left[\frac{44}{(56 * 80)} * \frac{10}{(100 + \%Sulfato\ de\ cálcio)} \right] \quad (\text{Equação 3.22})$$

Por fim, substituindo a Equação 3.22 na Equação 3.21, chega-se a Equação 3.23.

$$CO_2 \left(\frac{kg}{ton} \right) = Ct_{CSAB} * [100 - \%Adição] * \left[80 * \%CaO_{Clínquer} - 56 * \%SO_3_{Clínquer} \right]$$

(Equação 3.23)

Foram gerados gráficos de faixa de emissão de CO₂ para o cimento CSAB. Não foram consideradas adições minerais, pozolânicas ou qualquer outro tipo para este cimento. Os dados (limites de CaO e SO₃) utilizados foram os obtidos por Jewell et al. (2009) através da caracterização de cimentos CSAB utilizando a técnica de fluorescência de raios X para obtenção da composição de óxidos, ver limites na Tabela 3.8. Vale ressaltar que não foi possível determinar o conteúdo de sulfato de cálcio adicionado a cada cimento no estudo de Jewell et al (2009), porém sabe-se que o sulfato de cálcio está representado em parte do SO₃, visto que outras fases do clínquer também possuem o óxido. Portanto, o “%Sulfato de cálcio” adicionado em função da massa do clínquer CSAB foi considerado igual a zero. Assim, apresenta-se a seguir a Equação 3.23 adaptada para este estudo:

$$CO_2 \text{ (kg/ton)} = 440. \left[\frac{\%CaO}{56} - \frac{\%SO_3}{80} \right] \quad (\text{Equação 3.24})$$

Tabela 3.8: variação dos teores de CaO e SO₃ no cimento CSAB (Baseado em: JEWELL *et al.*, 2009)

Limite	CaO	SO ₃
Máximo	50%	22%
Mínimo	40%	12%

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos sobre a influência do resíduo de anodização do alumínio nas características físico-químicas do cimento CSAB produzido com o mesmo. Antes de ser apresentado o estudo do clínquer e do cimento CSAB, será apresentada caracterização físico-química do resíduo e das farinhas precursoras dos clínqueres.

4.1 FASE 1.1 - CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE ANODIZAÇÃO

4.1.1 Caracterização inicial

A Figura 4.1 apresenta as curvas granulométricas da amostra de LAA antes e após a secagem em estufa. A pré-secagem do LAA pode reduzir os custos com transporte do mesmo para as fábricas de clínquer, visto que a redução do tamanho dos grãos é acompanhada da redução da densidade aparente como mostra a Tabela 4.1.

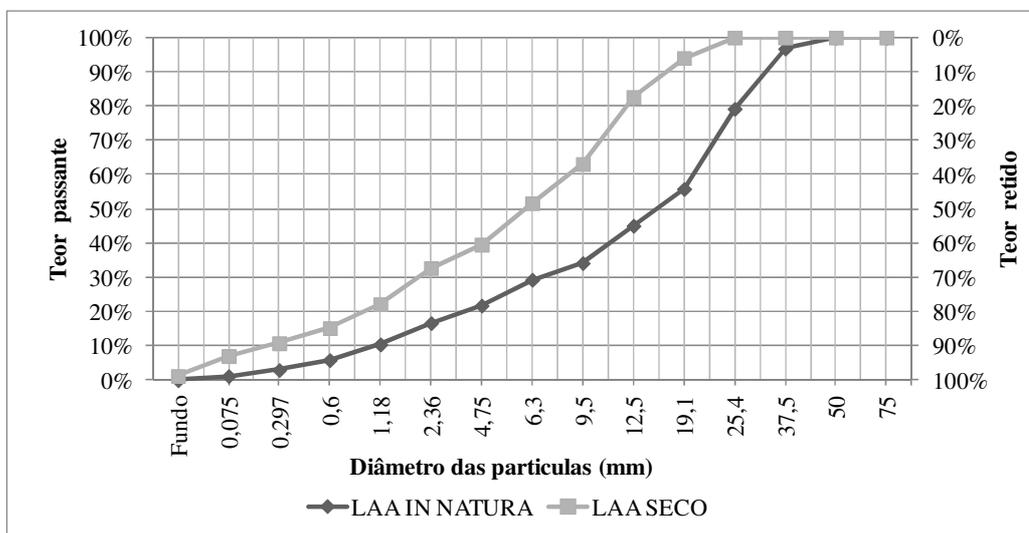


Figura 4.1: curvas granulométricas do lodo *in natura* e após secagem em estufa

Foram determinadas as densidades aparentes do lodo antes e após a secagem em estufa. Na Tabela 4.1 será observado que essa redução de tamanho dos grãos do lodo, como mostra a Figura 4.1, é acompanhada de uma redução de 70% da massa e de uma redução de 56,4% do volume aparente.

Tabela 4.1: variação da densidade aparente do lodo após a secagem em estufa

Densidade aparente do lodo <i>in natura</i>	0,73 g/cm ³
Densidade aparente do lodo seco	0,50 g/cm ³
Varição da densidade aparente	-31,5%
Varição de volume	-56,4%
Teor de umidade	70,0%

4.1.2 Granulometria a laser do resíduo: seco e calcinado

As amostras de lodo seco e calcinado foram passadas na peneira de abertura 75 μm ¹⁴. Vale ressaltar que a secagem do lodo foi realizada em estufa na temperatura de 100 \pm 5°C durante 24 horas, enquanto o processo de calcinação se deu na temperatura de 1200°C permanecendo neste patamar por 2 horas. O lodo seco foi utilizado para produção dos clínques experimentais, mas fez-se uma comparação da sua distribuição granulométrica com o lodo calcinado. Os lodos foram submetidos à análise de distribuição de tamanho de partículas via laser para que fosse verificado o tamanho médio das partículas e distribuição das mesmas, como mostra a Figura 4.2.

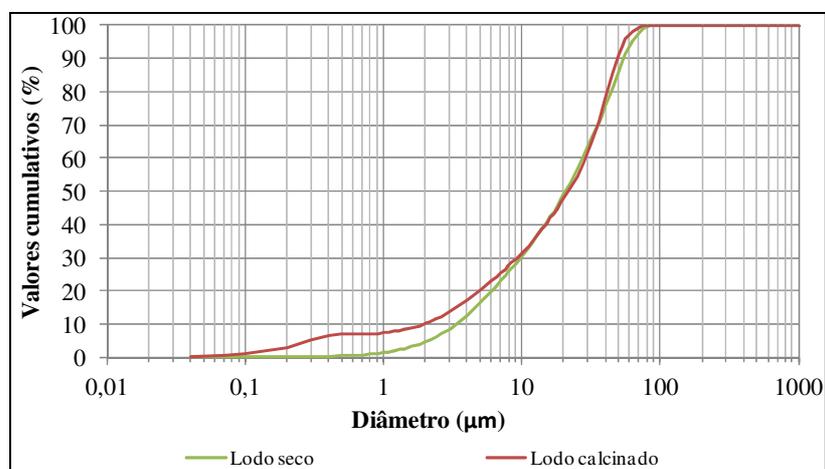


Figura 4.2: distribuição granulométrica das partículas dos lodos seco e calcinado

A Tabela 4.2 resume os valores da análise de distribuição de tamanho de partículas via laser, para uma avaliação do tamanho de partículas do lodo seco e utilizado neste estudo para a produção do cimento CSAB.

¹⁴ Diâmetro máximo dos grãos estabelecido para a farinha precursora dos clínques experimentais.

Tabela 4.2: distribuição de tamanho de partículas dos lodos seco e calcinado (μm)

	Seco	Calcinado
Diâmetro a 10%	3,34	1,98
Diâmetro a 50%	20,53	21,58
Diâmetro a 90%	54,42	48,80
Diâmetro médio	25,26	23,85

Segundo Sartor (2006), que estudou a utilização de lodo de anodização do alumínio na produção de produtos cerâmicos, lodos que apresentam faixa estreita de tamanho de partículas proporciona maior facilidade no controle da temperatura de sintetização e também no processo de compactação, dispensando eventuais moagens. Tanto o lodo seco em estufa quanto o lodo calcinado apresentam faixa de distribuição de tamanho de partícula considerada estreita.

4.1.3 Análise térmica

A Figura 4.3 apresenta o gráfico resultante da análise térmica da amostra do lodo de anodização do alumínio (LAA) *in natura*. O pico a 100°C indica desidratação. A perda de massa total do LAA foi de 73,84%. A massa residual é de apenas 27,16%. Através da curva TG pode-se verificar que até 180°C houve uma perda de massa de 64,6% ocasionada por desidratação do lodo.

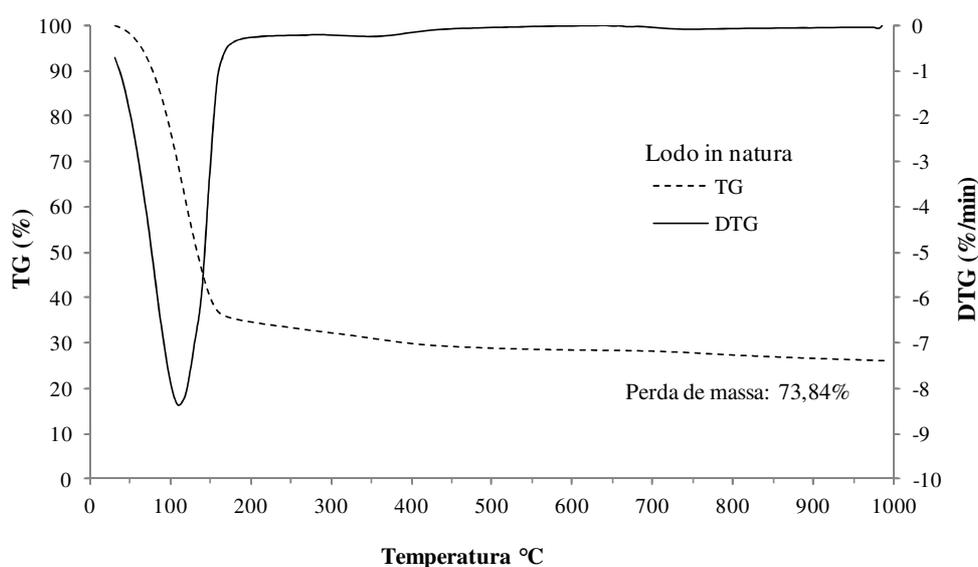


Figura 4.3: curvas DTG do lodo de anodização do alumínio sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C/min

4.1.4 Composição química

A Tabela 4.3 apresenta a composição química por FRX da amostra de lodo seco e calcinado. Observa-se que tanto o lodo seco quanto o calcinado apresentam elevado teor de alumina. A principal diferença na composição de óxidos dos lodos seco e calcinado é a redução do percentual de trióxido de enxofre (SO_3). Vale ressaltar que o lodo foi calcinado a 1200°C durante duas horas, o que permitiu a decomposição dos sais. O lodo apenas seco em estufa poderá ser utilizado para composição da farinha precursora do clínquer CSAB para aproveitamento do SO_3 .

Tabela 4.3: composição de óxidos do lodo seco e calcinado

Óxidos	Lodo seco	Lodo calcinado
Al_2O_3	73,59%	89,80%
SO_3	20,53%	4,87%
SiO_2	1,88%	1,40%
CaO	0,64%	0,55%
Fe_2O_3	0,46%	0,42%
SnO_2	0,58%	0,58%
Na_2O	1,16%	0,68%
P_2O_5	0,46%	0,42%
MgO	0,25%	0,20%
K_2O	0,17%	0,15%
NiO	0,11%	0,10%
Cl	0,11%	-
MnO	0,03%	0,017%
ZnO	0,015%	-
CuO	0,013%	-
Ga_2O_3	0,014%	0,01%

Sartor (2006) ressalta que apesar do processo de anodização ser realizado de forma padrão, cada indústria anodizadora possui parâmetros próprios, o que gera variações na composição do produto final. Sartor (2006) ainda comenta que embora esta análise identifique os elementos na forma de óxidos, estes estão presentes no lodo também na forma de sais e bases. Centurione (1993) ressalta que a presença de sulfatos alcalinos reduz consideravelmente a resistência mecânica do cimento ao longo do tempo. Portanto, a caracterização ao longo do tempo do cimento produzido com LAA é

fundamental para avaliar a influência dos contaminantes do resíduo na qualidade do produto final.

4.1.5 Difração de Raios X

A Figura 4.4 apresenta os difratogramas dos lodos nos estados seco e calcinado. No lodo seco existe a predominância do hidróxido de alumínio $[\text{Al}(\text{OH})_3]$. No difratograma do lodo calcinado, verifica-se após o processo de calcinação a formação de alumina (Al_2O_3 , Corundum) e de outras fases secundárias, tais como aluminato de sódio (NaAlO_2) e sulfato de sódio (Na_2SO_4). Chen (2006) destaca que a presença de metais alcalinos nos resíduos utilizados para a produção do clínquer sulfoaluminato de cálcio belítico (um tipo de cimento que contém a fase $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$) aceleram as reações de hidratação.

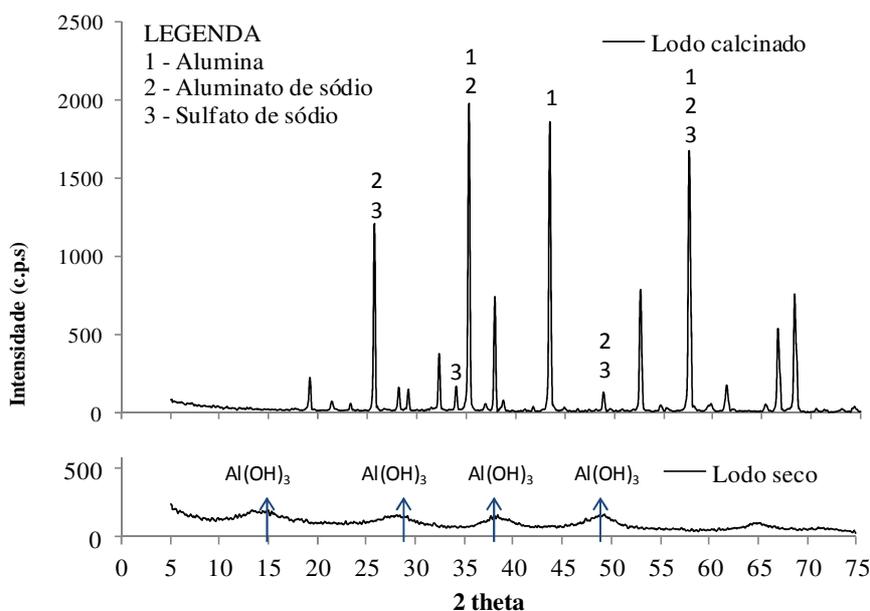


Figura 4.4: difratogramas de raios X dos lodos seco e calcinado

Utilizar o LAA sem a necessidade de calcinação é uma vantagem do aproveitamento desse resíduo na produção do cimento CSAB, visto que, na produção de cimentos Portland, o resíduo teria que ser calcinado para decomposição dos sais. A presença de álcalis no lodo pode prejudicar a qualidade do cimento em diversos aspectos, tais como aceleração do tempo de pega e redução da resistência mecânica ao longo do tempo. Portanto, a redução do teor de lodo na farinha precursora implicará menor quantidade de álcalis na mesma. Assim a substituição parcial da bauxita pelo LAA na composição da

farinha precursora do clínquer CSAB poderá ser uma alternativa para reduzir o efeito negativo do resíduo na qualidade do cimento produzido.

4.2 FASE 1.2 - CARACTERIZAÇÃO DAS FARINHAS PRECURSORAS

4.2.1 Composição química

As equações de Bogue (1929) adaptado por Majling et al. (1993) permitem o cálculo das principais fases do clínquer CSAB a partir da composição de óxidos da farinha precursora. Foi necessário ter o conhecimento prévio da composição química das matérias-primas. Portanto, foram realizadas análises de fluorescência de raios X (FRX). A Tabela 4.4 mostra a composição de óxidos de todas as matérias-primas utilizadas.

Tabela 4.4: composição de óxidos da matérias-primas utilizadas na composição da farinha precursora

Matérias-primas	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Outras impurezas
Sulfato de cálcio P.A.	-	-	-	46,40	32,47	-	-
Óxido de silício P.A.	83,61	-	-	-	-	-	-
Óxido de Ferro P.A.	0,00	-	96,53	-	-	-	-
Óxido de Alumínio P.A.	-	96,45	-	-	-	-	-
Carbonato de cálcio P.A.	-	-	-	-	55,96	-	-
Calcário	17,60	3,07	1,80	0,28	58,96	5,37	1,31
Bauxita	10,00	75,00	12,70	-	0,03	0,05	1,99
Lodo de anodização seco	1,88	73,59	0,46	20,53	0,64	0,25	2,65

Inicialmente foi fixado o proporcionamento do clínquer CSAB referência em: 40% de belita (C₂S), 20% de ye'elimita (C₄A₃ \bar{S}), 10% de ferrita (C₄AF) e 10% de anidrita (CaSO₄) com base nos resultados obtidos previamente no estudo de Chen (2009). O clínquer referência foi sinterizado a partir de reagentes químicos P.A, o mesmo foi denominado de “CSAB I-Referência”. Foram também compostas as farinhas precursoras dos clínqueres CSAB com substituição parcial e total da bauxita pelo lodo de anodização do alumínio seco, os quais foram denominados respectivamente de “CSAB II-50% Lodo” e “CSAB III-100% Lodo”.

Partindo da composição de fases definidas anteriormente, utilizando a composição de óxidos apresentada na Tabela 4.4, resolveu-se o sistema linear das equações de Bogue

(1929) adaptado por Majling et al. (1993), para determinação do percentual em massa de cada matéria-prima na farinha precursora do respectivo clínquer, como mostra a Tabela 4.5. Salienta-se que não foi composto um proporcionamento de matérias-primas apenas com bauxita como fonte principal de óxido de alumínio, visto que, com a bauxita disponibilizada para o desenvolvimento deste estudo, não se alcançaria a composição de fases do clínquer desejada. Assim, a farinha CSAB II-50% Lodo além de visar a substituição parcial da bauxita também é complementar a esta no alcance da composição desejada.

Tabela 4.5: proporcionamento das matérias-primas das farinhas precursoras

Matérias-primas	CSAB I - Referência	CSAB II – 50% Lodo	CSAB III – 100% Lodo
Carbonato de cálcio P.A.	51,12%	1,09%	
Sulfato de cálcio P.A.	17,48%	11,86%	7,32%
Óxido de Alumínio P.A.	16,75%		
Óxido de silício P.A.	12,17%		0,19%
Óxido de Ferro P.A.	2,48%		1,10%
Calcário alto		68,58%	72,93%
Bauxita		9,24%	
Lodo de anodização seco		9,24%	18,45%

Na Tabela 4.5, observa-se que na farinha “CSAB III – 100% Lodo” foram necessárias adições complementares de óxidos de silício e de ferro o que não foi necessário na composição da farinha “CSAB II – 50% Lodo”. No entanto, para a composição da farinha “CSAB II – 50% Lodo” foi necessária adição de carbonato de cálcio devido à presença considerável de sílica na bauxita, o que faz reduzir o teor de calcário na mistura.

O calcário utilizado tem alto teor de CaO, mesmo assim foi necessária a correção da farinha “CSAB II-50% Lodo” com carbonato de cálcio P.A.. Assim, a farinha “CSAB III-100%” cuja fonte de alumina é predominantemente o lodo de anodização permite um maior aproveitamento de calcários médios e de baixo teor, os quais apresentam conteúdo maior de sílica e de outras impurezas. A farinha “CSAB III – 100% Lodo” poderia ter sido regulada com matérias-primas de baixo custo, tais como argilas que são fonte de óxido sílica e ferro, ou até com outros resíduos industriais, no entanto estas outras misturas gerariam, neste estudo, outros fatores não controláveis o que dificultaria

a análise dos resultados. A Tabela 4.6 apresenta as respectivas composições de óxidos para cada farinha precursora. Devido à presença de impurezas nas farinhas “CSAB II-50% Lodo” e “CSAB III-100% Lodo” a composição óxidos não ficou exatamente igual à da farinha composta apenas com reagentes químicos P.A, mas próximo.

Vale ressaltar que a principal fonte de CaO no clínquer Portland é proveniente da descarbonatação da calcita (CaCO_3) presente no calcário, com liberação de CO_2 , além da emissão pela queima de combustível, enquanto no cimento CSAB possui uma contribuição importante de CaO oriundo do sulfato de cálcio (CaSO_4). Na Tabela 4.6, dos 47,01% de CaO presente na composição do clínquer CSAB I-Referência, 7,78% foi oriundo do sulfato de cálcio. Portanto, ao incorporar materiais ricos em CaO em vez de calcita (CaCO_3), reduz-se ainda mais as emissões de CO_2 , tornando ainda mais atraente a fabricação deste cimento.

Tabela 4.6: composição de óxidos das farinhas precursoras

Óxidos	CSAB I – Referência (%)	CSAB II – 50% Lodo (%)	CSAB III – 100% Lodo (%)
CaO	47,01	44,72	44,54
Al_2O_3	22,16	20,85	20,85
SiO_2	13,95	13,59	13,59
SO_3	11,12	10,16	9,91
Fe_2O_3	3,29	2,93	2,93
MgO	0,00	3,78	4,05
Outras impurezas	0,00	1,65	1,80

Na Tabela 4.7 são apresentados os valores dos módulos químicos da farinha “CSAB I-Referência” em comparação a uma farinha de cimento Portland.

Tabela 4.7: comparação dos módulos químicos entre farinhas Portland e CSAB

MÓDULOS QUÍMICOS	Limites do Portland (CENTURIONE, 1993)	CSAB I-Referência (CHEN, 2009)
Fator de saturação da cal (FSC)	88 - 98%	69,80%
Módulo de sílica (MS)	1,9 - 3,2	0,55
Módulo de alumínio (MA)	≈ 1,63	6,74

O fator de saturação da cal (FSC) da farinha CSAB é aproximadamente 70% face aos 90% da farinha de cimento Portland. Observa-se que o Módulo de sílica (MS) da farinha de cimento Portland é aproximadamente 4 (quatro) vezes superior ao da farinha “CSAB I-Referência”, enquanto o Módulo de alumina (MA) da farinha “CSAB I-Referência” é aproximadamente 4 (quatro) vezes superior a de um cimento Portland característico.

A Tabela 4.8 apresenta as composições de fases dos clínqueres experimentais calculadas pelo método de Bogue (1929) adaptado, a partir da composição de óxidos da farinha.

Tabela 4.8: composição teórica de fases dos clínqueres CSAB experimentais

Fases	CSAB I - Referência	CSAB II – 50% Lodo	CSAB III – 100% Lodo
Ferrita - C_4AF	10,00 %	8,92 %	8,92 %
Ye'elimita - $C_4A_3\bar{S}$	40,00 %	37,85 %	37,85 %
Belita - C_2S	40,00 %	38,96 %	38,96 %
Anidrita - $C\bar{S}$	10,00 %	8,84 %	8,41 %
Cal livre - C	0,00 %	0,00 %	0,00 %
Periclásio - MgO	0,00 %	3,78 %	4,05 %
Outras impurezas	0,00 %	1,65 %	1,80 %

4.2.2 Granulometria a laser

As farinhas precursoras dos clínqueres CSAB experimentais foram submetidas à análise de distribuição de tamanho de partículas por granulometria a laser a fim de verificar o tamanho médio das partículas e distribuição das mesmas (Figura 4.5).

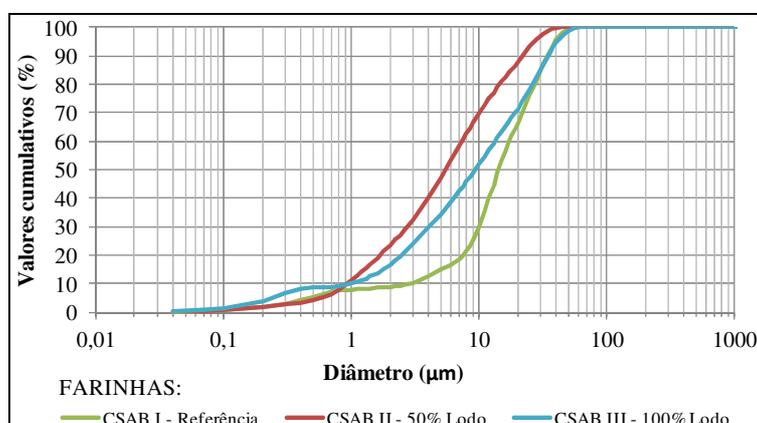


Figura 4.5: distribuição granulométrica das partículas das farinhas precursoras

Observa-se na Figura 4.5 que as farinhas que contém o lodo de anodização em sua composição possuem uma granulometria maior. Segundo Centurione (1993), para que os constituintes da matéria-prima possam reagir adequadamente no processo de clínquerização, um requisito básico é a obtenção de uma granulometria que possa garantir a reação completa desses constituintes. Desta forma, possivelmente a utilização do lodo favoreceu a reação completa dos constituintes da farinha precursora.

A Tabela 4.9 resume os valores da análise de distribuição de tamanho de partículas via granulometria à laser, para uma avaliação do tamanho de partículas das farinhas precursoras.

Tabela 4.9: distribuição de tamanho de partículas das farinhas precursoras(μm)

Diâmetro	CSAB I (Referência)	CSAB II (50% Lodo)	CSAB III (100% Lodo)
Diâmetro a 10%	2,75	0,93	0,96
Diâmetro a 50%	14,23	5,43	9,35
Diâmetro a 90%	34,27	21,96	34,69
Diâmetro médio	16,95	8,54	14,07

4.2.3 Termogravimetria

A Figura 4.6 compara os termogramas (TG) das três farinhas precursoras.

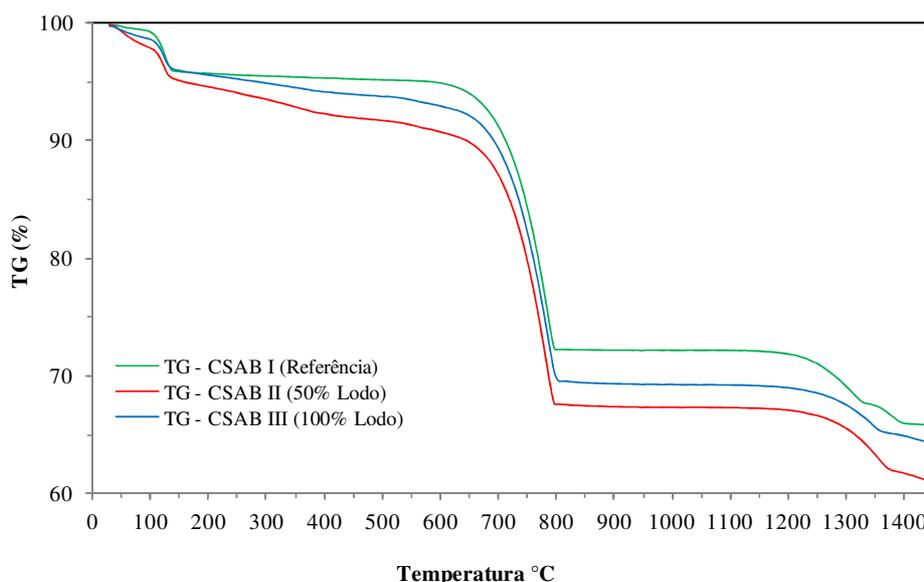


Figura 4.6: curva TG para as farinhas precursoras sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C/min

A Tabela 4.10 apresenta o valor da perda de massa para cada farinha precursora nas temperaturas de 1250°C e 1450°C. Verifica-se que diferença da perda de massa média é de 5% aproximadamente. Além do consumo energético ser maior quando se utiliza a temperatura máxima de queima de 1450°C, tem-se também perda do produto por decomposição das fases. A perda de massa de 1250°C a 1450°C indica redução do percentual de decomposição de compostos sulfatados, como o $C_4A_3\bar{S}$, que é estável até cerca de 1350°C.

Tabela 4.10: perda de massa total das farinhas precursoras

Farinha precursora	Até 1250°C (Temperatura de clinquerização)	Até 1450°C (Temperatura de extrapolação)
CSAB I - Referência	28,90%	34,16%
CSAB II - 50% Lodo	33,30%	39,04%
CSAB III - 100% Lodo	31,45%	35,18%

A Figura 4.7 compara as derivadas da curva de TG (DTG) das três farinhas precursoras.

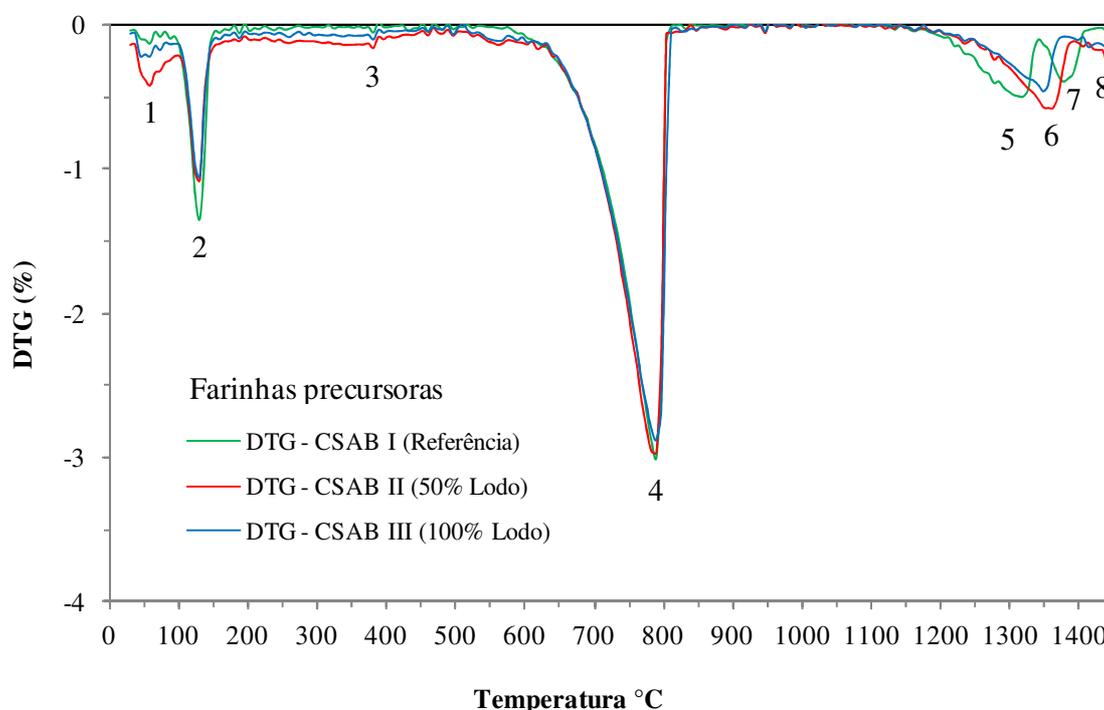


Figura 4.7: curvas DTG para as farinhas precursoras dos clínques CSAB sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10°C/min

A Tabela 4.11 apresenta a tradução dos picos endotérmicos identificados na Figura 4.7. Centurione (1993) comenta que o excesso de enxofre na matéria-prima do cimento Portland pode ocasionar a elevação da emissão de SO₂ com os gases de saída, abafando a suspensão do pré-aquecedor, além de provocar a formação de anéis de colagem no forno. Portanto, recomenda-se que a temperatura de clinquerização do CSAB fique próxima a 1250°C para evitar decomposição de fases e emissão de SO₂.

Tabela 4.11: eventos determinados na TG/DTG para as farinhas precursoras dos clínqueres CSAB

Evento	Farinha CSAB	Fenômeno	Temperatura de pico	*Tp.(°C)	Perda de massa (%)
1	I	Perda de umidade	30 - 100	50	0,83
	II				2,15
	III				1,34
2	I	Desidratação: Gipsita – CaSO ₄ .2H ₂ O	100 - 260	130	3,66
	II				3,88
	III				3,41
3	I	Desidratação: Al(OH) ₃ ; FeO.OH; MgCO ₃ .3H ₂ O e outras fases não identificadas	260 - 580	375	0,69
	II				3,63
	III				2,42
4)	I	Decomposição: Carbonato de cálcio – CaCO ₃	580-990	790	22,83
	II				23,83
	III				24,11
5; 7 e 8	I	Decomposição dos compostos sulfatados: C ₄ A ₃ S̄; CaSO ₄	1200-1450	1300; 1370; 1440	6,29
6 e 8	II			1350; 1440	6,34
6 e 8	III			1350; 1440	4,96

* temperatura no pico na curva DTG.

4.3 FASE 2 - CARACTERIZAÇÃO DOS CLÍNQUERES

4.3.1 Composição química

Após a sintetização dos clínqueres CSAB experimentais, os grãos cominuídos dos mesmos foram submetidos à análise de perda ao fogo e FRX. A Tabela 4.12 apresenta a composição de óxidos dos clínqueres experimentais. Observa-se que o teor de Na₂O é diretamente proporcional à quantidade de lodo de anodização na composição da farinha precursora. O teor do mineralizador/fundente TiO₂ no clínquer “CSAB II-50% Lodo” é

aproximadamente 4 (quatro) vezes superior ao do clínquer “CSAB III-100% Lodo” devido à presença de bauxita na composição da farinha precursora “CSAB II-50% Lodo”.

Tabela 4.12 composição de óxidos e perda ao fogo dos clínqueres CSAB experimentais

Óxido	CSAB I-Referência (%)	CSAB II-50% Lodo (%)	CSAB-100% Lodo (%)
CaO	48,90	49,80	51,20
Al ₂ O ₃	16,90	16,00	15,10
SiO ₂	16,80	11,10	9,66
SO ₃	12,40	10,90	12,1
Fe ₂ O ₃	3,73	3,71	3,29
MgO	0,07	5,55	5,14
Na ₂ O	0,38	0,47	0,85
K ₂ O	0,02	0,74	0,72
TiO ₂	0,00	0,42	0,10
Outras impurezas	0,25	0,50	0,39
Perda ao fogo	0,56	0,78	1,54

4.3.2 Composição de fases dos clínqueres experimentais

Os resultados quantitativos de difração de raios X obtidos através da análise de Rietveld para as amostras dos clínqueres CSAB são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: composição de fases dos clínqueres CSAB experimentais

Fases sintéticas do cimento	CSAB I – Referência (%)	CSAB II-50% Lodo (%)	CSAB III-100% Lodo (%)
Ye'elimita - C ₄ A ₃ S̄	45,8	52,1	52,9
Belita - C ₂ S	28,2	25,8	27,1
Ternesite – C ₅ S ₂ S̄	15,9	-	-
Alita - C ₃ S	-	8,0	4,9
Ferrita - C ₄ AF	6,2	7,0	4,9
Periclásio – M	-	5,0	4,4
Andrita – C̄S	3,3	2,2	3,1
Portlandita - CH	-	-	2,4
Aluminato tricálcico - C ₃ A	0,7	-	0,3

No refinamento pelo método Rietveld, os gráficos obtidos (Figura 4.8, Figura 4.9 e Figura 4.10) para os clínqueres experimentais apresentam difratogramas calculados e observados bastante próximos à linearidade, mostrando indicadores estatísticos GOF (X^2 , *goodness of fit*) entre 2,89 e 3,23, sendo considerado um refinamento otimizado por apresentar valores inferiores a 5, como mencionado em trabalhos de diversos autores (GOBBO, 2009; ANTONIASSI, 2010).

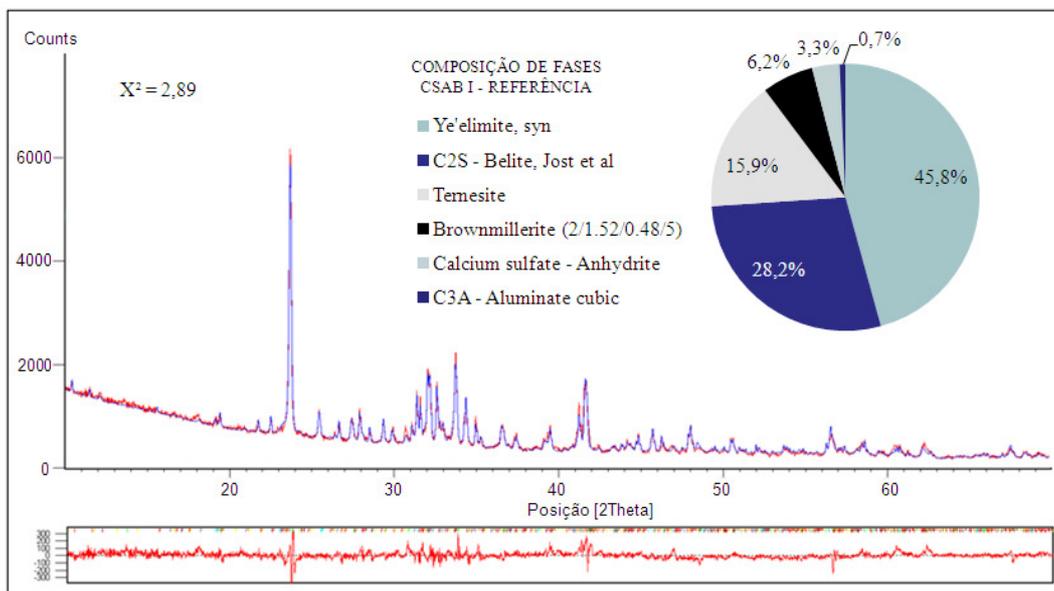


Figura 4.8: difratograma da amostra “CSAB I – Referência” refinado pelo método Rietveld

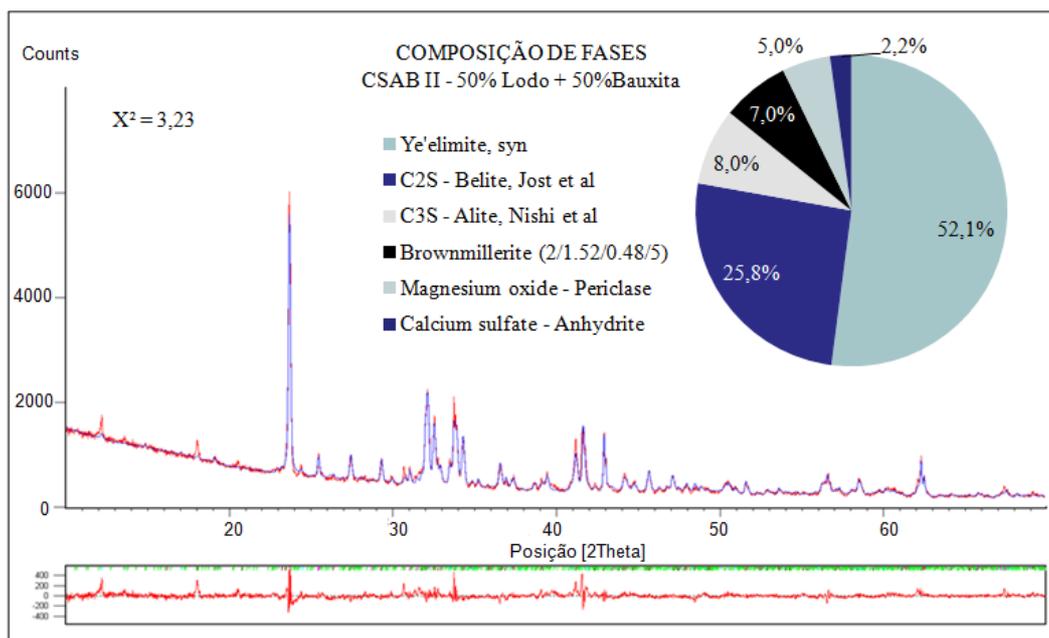


Figura 4.9: difratograma da amostra “CSAB II – 50% Lodo” refinado pelo método Rietveld

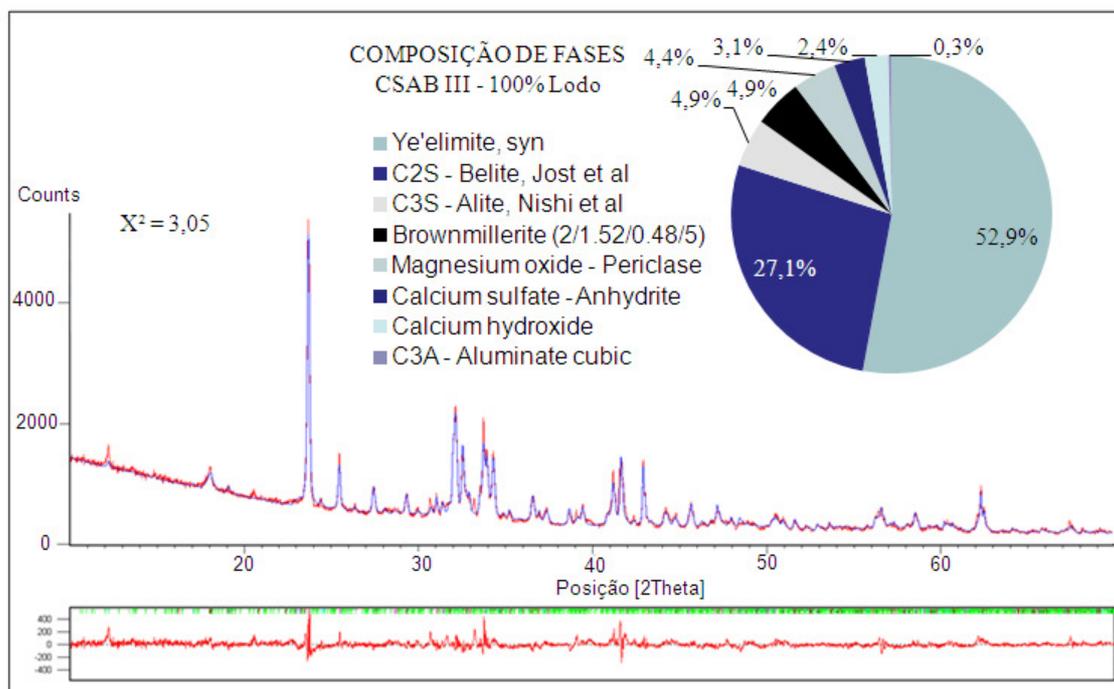


Figura 4.10: difratograma da amostra “CSAB III – 100% Lodo” refinado pelo método Rietveld

A Figura 4.11 mostra dos difratogramas sobrepostos com a identificação dos picos principais de cada fase dos respectivos clínqueres experimentais.

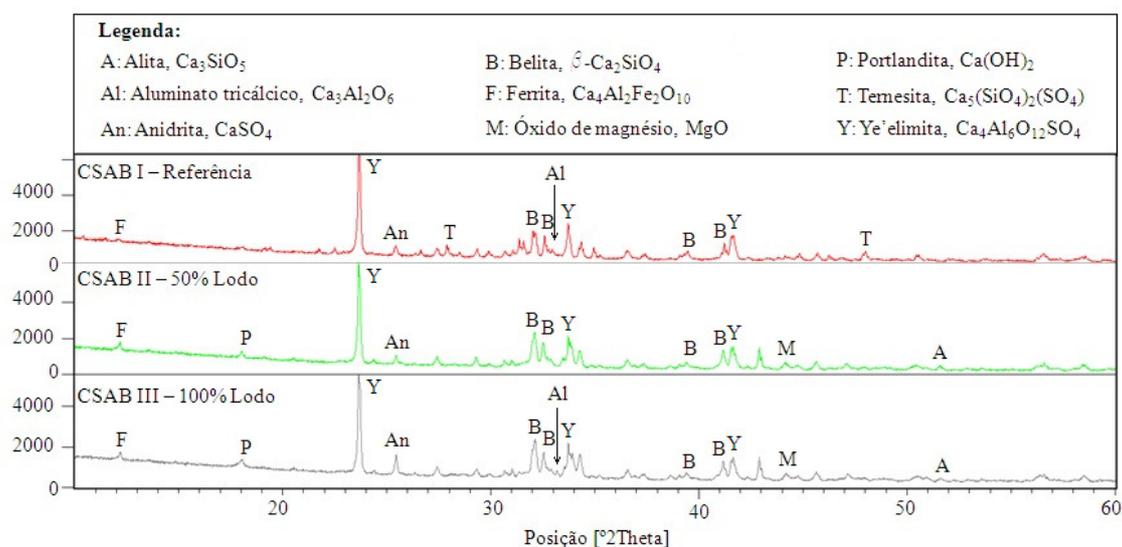


Figura 4.11: comparação dos difratogramas dos clínqueres CSAB experimentais

Os resultados da análise mostram que as quatro fases principais de cimento CSAB foram formadas, sendo elas: ye'elimite, belita, ferrita e anidrita. As composições de fases dos clínqueres CSAB experimentais distanciaram-se da composição desejada,

porém ainda se mantiveram no intervalo dos cimentos considerados como CSAB indicado por Odler (2000), ver Tabela 4.14. Portanto, existe a necessidade da continuação de estudos de proporcionamentos das matérias-primas para alcance da composição de fases desejada.

Tabela 4.14: comparação quantitativa das principais fases dos clínqueres produzidos

Fases	Porcentagem em massa (%)				
	Desejada (BOGUE*, 1929)	Limites (ODLER 2000)	Método Rietveld		
			CSAB I	CSAB II	CSAB III
$C_4A_3\bar{S}$	40,0	10-55	45,8	52,1	52,9
C_2S	40,0	10-60	28,2	25,8	27,1
C_4AF	10,0	0-40	6,2	7,0	4,9
$C\bar{S}$	10,0	0-25	3,3	2,2	3,1

* Cálculo pelo método de Bogue adaptado por Majling et al. (1993)

As diferenças podem ser atribuídas a erros (ou falta de calibração para este estudo) no método de Bogue (1929) adaptado por Majling et al. (1993) utilizado para a proporcionamento de matérias-primas. O cálculo pelo método de Bogue (1929) adaptado por Majling et al. (1993) é um método utilizado para estimar a quantidade das quatro fases principais no clínquer a partir conteúdo do óxido da farinha precursora utilizando o conhecimento de equilíbrio de fases e pela resolução de equações lineares. Este método assume as principais fases do clínquer nas suas formas estequiométricas, o que normalmente não é realista porque estas fases podem acomodar uma grande quantidade de íons de substituição. Além disso, o ambiente de síntese não está sempre em um estado de equilíbrio.

Segundo Odler (2000) o cimento CSAB não contém alita ou aluminato tricálcico. Porém essas fases foram formadas nos clínqueres sintetizados. Nos clínqueres CSAB II e III observa-se a formação da fase alita (8,2 e 4,9%, respectivamente). Na Tabela 4.12 foi verificado a presença do mineralidar/fundente TiO_2 nos clínqueres sinterizados a partir do resíduo e de matérias-primas convencionais (bauxita e calcário), os respectivos valores foram 0,42% e 0,1%. Liu et al. (2009) mostraram que uma quantidade adequada de TiO_2 pode melhorar a queimabilidade da farinha precursora, acelerando a absorção da cal livre e promovendo a formação de C_3S e $C_4A_3\bar{S}$.

Portanto, a combinação do resíduo de anodização do alumínio com a bauxita na composição de farinha precursora CSAB é recomendada. Tem-se uma melhora da queimabilidade da farinha, reduzindo o teor de cal livre, inclusive com formação da fase C_3S tida como a principal fase responsável pela resistência mecânica nas primeiras idades do cimento Portland, sendo que neste trabalho essa fase formou-se em uma temperatura 200°C inferior.

4.3.3 Análises MEV-EDS

A seguir, apresenta-se a composição elementar de fases dos clínqueres CSAB obtida por EDS a partir de lâminas examinadas em MEV. Na Figura 4.12 são identificados cristais de belita cuja composição elementar pode ser avaliada na Tabela 4.15.

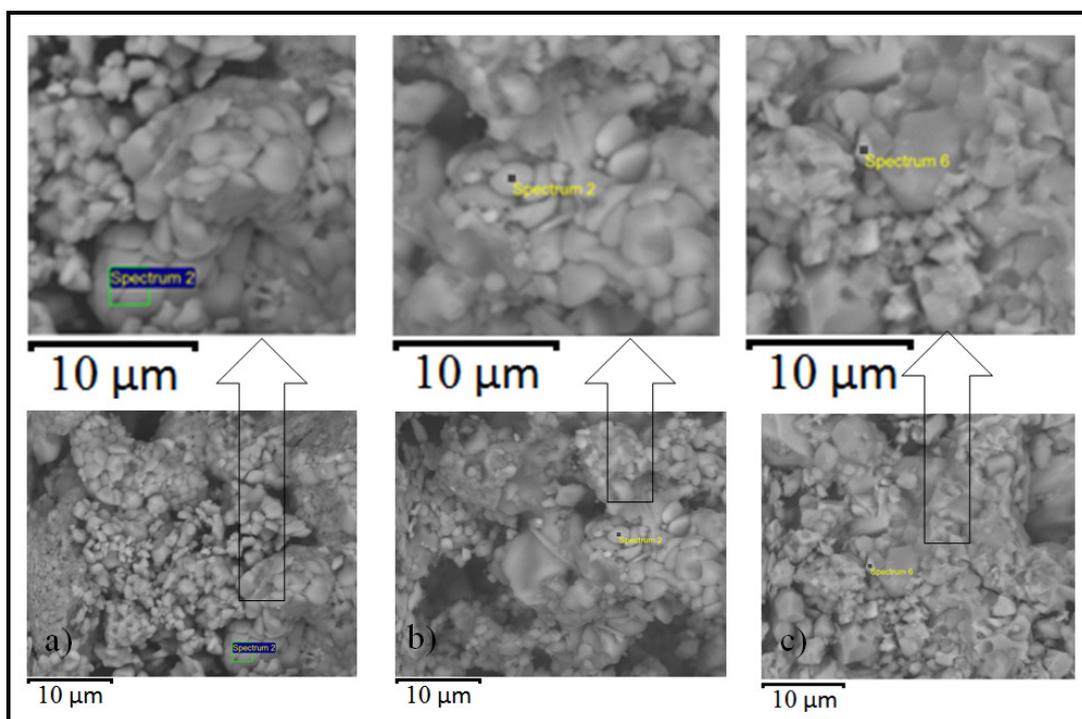


Figura 4.12:clínqueres CSAB experimentais - imagem de MEV de cristais de belita - a) “CSAB I-Referência”; b) “CSAB II-50% Lodo”; e c) “CSAB-100% Lodo”

Na Tabela 4.15, observa-se que a incorporação de contaminantes na estrutura cristalina do C_2S (cristais com formato arredondado, ver Figura 3.12) presente nos clínqueres produzidos com resíduo (II e III). Verifica-se a presença de magnésio no interior da estrutura cristalina da belita, oriundo do calcário utilizado na produção dos clínqueres experimentais. Isto também é observado na composição elementar da ye’elimita, ver Tabela 4.16. Devido ao fato de uma parcela do magnésio concentrar-se dentro da

estrutura cristalina das fases, o teor de periclásio livre foi reduzido em relação ao teor de óxido de magnésio presente na farinha, ver Tabela 4.12 e Tabela 4.13.

Tabela 4.15: composição elemental de cristais de belita identificados nos clínqueres experimentais

Elemento	CSAB I-Referência (%)	CSAB II-50% Lodo (%)	CSAB III - 100% Lodo (%)
Oxigênio	50,8	51,1	40,3
Cálcio	30,8	31,0	37,6
Silício	12,2	10,9	8,1
Carbono	4,1	-	0,3
Ferro	0,8	0,5	1,2
Alumínio	0,6	1,7	6,2
Titânio	0,5	1,0	1,0
Enxofre	0,3	1,2	3,1
Magnésio	-	1,8	1,3
Potássio	-	0,4	0,5
Sódio	-	-	0,5

Na Figura 4.13 são identificados cristais de ye'elimita cuja composição elemental pode ser avaliada na Tabela 4.16.

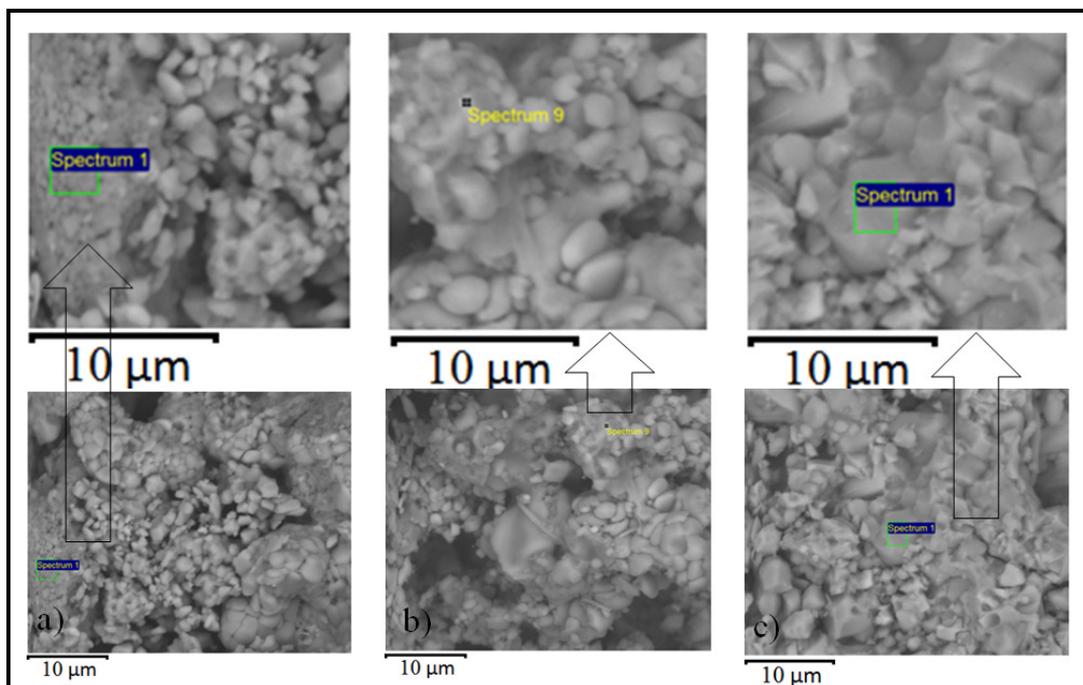


Figura 4.13: clínqueres CSAB experimentais - imagem de MEV de cristais de ye'elimita ($C_4A_3\bar{S}$) - a) "CSAB I-Referência"; b) "CSAB II-50% Lodo"; e c) "CSAB-100% Lodo"

Tabela 4.16: composição elementar de cristais de ye'elimita identificados nos clínqueres experimentais

Elemento	CSAB I-Referência (%)	CSAB II-50% Lodo (%)	CSAB III - 100% Lodo (%)
Oxigênio	47,0	33,3	49,1
Cálcio	24,3	39,3	23,5
Alumínio	16,6	12,6	18,1
Enxofre	5,0	7,0	4,6
Carbono	3,5	-	0,6
Silício	1,8	2,5	1,2
Ferro	1,8	3,1	0,9
Magnésio	-	0,9	0,7
Potássio	-	1,0	0,3
Sódio	-	0,3	0,3
Titânio	-	-	0,8

Na Tabela 4.16, verifica-se a presença de álcalis na estrutura cristalina do $C_4A_3\bar{S}$ nos clínqueres sinterizados a partir do resíduo de anodização e de matérias-primas convencionais. Chen (2006) conclui que a presença de metais alcalinos nos resíduos utilizados para a produção do clínquer CSAB aceleram as reações de hidratação, outros ensaios foram realizados para verificação destes dados. Odler (2000) comenta que a substituição de íons Al^{+3} por Fe^{+3} na estrutura cristalina do composto $C_4A_3\bar{S}$ reduz a sua reatividade. Assim, essa fase no “CSAB II-50% Lodo”, por apresentar um teor maior de ferro em sua composição elementar, ver Tabela 4.16, pode exibir uma hidratação mais lenta em relação ao “CSAB III-100% Lodo”.

4.4 FASE 3 - CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS

Os clínqueres CSAB experimentais foram moídos manualmente em almofariz e passados na peneira de abertura 45 μm para obtenção dos respectivos cimentos, ou seja, o cimento CSAB neste trabalho corresponde apenas ao clínquer moído, visto que na indústria do cimento Portland o clínquer é misturado a até 5% de sulfato de cálcio na forma de gipsita ou anidrita para garantir os tempos adequados de início e fim de pega, no cimento CSAB o sulfato de cálcio necessário para este propósito já está aderido à molécula da ye'elimita. A seguir será apresentada a caracterização dos cimentos CSAB

sinterizados bem como do cimento Portland Branco (CP-B) comercial utilizado neste trabalho para comparação de resultados.

4.4.1 Comparação da composição química e de fases: CSAB e CP-B

A Tabela 4.17 apresenta a composição de óxidos dos cimentos CSAB experimentais em comparação à do cimento CP-B, os resultados foram obtidos por FRX e análise de perda ao fogo.

Tabela 4.17: comparação da composição de óxidos dos cimentos CSAB experimentais com o cimento Portland Branco (CP-B)

Óxido	CSAB I-Referência (%)	CSAB II-50% Lodo (%)	CSAB-100% Lodo (%)	CP-B (Portland) (%)
CaO	48,9	49,8	51,2	69,3
Al ₂ O ₃	16,9	16,0	15,1	1,71
SiO ₂	16,8	11,1	9,7	20,3
SO ₃	12,4	10,9	12,1	3,1
Fe ₂ O ₃	3,7	3,7	3,3	0,2
MgO	0,1	5,6	5,1	0,3
Na ₂ O	0,4	0,4	0,8	0,1
K ₂ O	0,0	0,7	0,7	0,4
TiO ₂	0,0	0,4	0,10	0,2
Outras impurezas	0,2	0,5	0,4	0,3
Perda ao fogo	0,6	0,8	1,5	4,1

Verifica-se que o teor de Al₂O₃ nos cimentos CSAB é aproximadamente 9 (nove) vezes superior ao do CP-B. Isto demonstra a importância de fontes ricas em Al₂O₃ para sua sintetização. O teor de Al₂O₃ apresentado no CP-B foi reduzido, o que implicou menor formação da fase C₃A, como pode ser observado na quantificação de fases obtida pelo método Rietveld, ver Tabela 4.18. A perda ao fogo do CP-B correspondente a 4,7% é considerada adequada, visto que a NBR 12989 (1993), que fixa as condições exigíveis para o recebimento dos cimentos Portland brancos, exige que a perda ao fogo máxima seja de 12% em massa para cimentos estruturais. A perda ao fogo tão elevada se deve a adição de materiais carbonáticos que podem representar em massa até 25% do cimento (clínquer + sulfato de cálcio). Nos cimentos CSAB experimentais, a perda ao fogo também é considerada adequada, pois os valores são inferiores a 2% em massa, limite

este estabelecido pela NBR 5732 (1991), que fixa as condições exigíveis para o recebimento do cimento Portland comum (CP I).

A Tabela 4.18 apresenta a quantificação de fases obtidas pelo método Rietveld dos cimentos CSAB sinterizados em comparação com o cimento Portland Branco comercial. Observa-se que o teor de alita no CP-B é elevado, sendo uma das principais fases deste cimento. O teor de belita no CP-B é semelhante ao dos cimentos CSAB sinterizados, o que implica no ganho significativo de resistência mecânica em idades mais avançadas (após os 28 dias). A ausência da fase ferrita no CP-B está relacionado ao controle do teor de Fe_2O_3 para conferir ao cimento a cor branca. Já a presença de calcita no CP-B corresponde à adição de *filler* calcário para redução do conteúdo de clínquer (fator clínquer), mantendo o aspecto estético desejado das peças moldadas com este material.

Tabela 4.18: composição de fases dos cimentos CSAB em comparação com o CP-B

Fases do cimento	CSAB I- Referência (%)	CSAB II-50% Lodo (%)	CSAB III-100% Lodo (%)	CP-B (Portland) (%)
Ye'elimite - C_4A_3	45,8	52,1	52,9	
Belita - C_2S	28,2	25,8	27,1	28,0
Ternesite - $C_5S_2\bar{S}$	15,9	-	-	-
Ferrita - C_4AF	6,2	7,0	4,9	-
Andrita - $C\bar{S}$	3,3	2,2	3,1	-
Aluminato tricálcico - C_3A	0,7	-	0,3	0,5
Alita - C_3S	-	8,0	4,9	60,8
Portlandita - CH	-	-	2,4	1,8
Periclásio - M	-	5,0	4,4	-
Gipsita - $C\bar{S}H$	-	-	-	1,0
Calcita	-	-	-	7,5
Óxido aluminato de cálcio - CA	-	-	-	0,4
Cal livre - CaO	-	-	-	0,1

4.4.2 Granulometria a laser

Chen (2009) obteve uma boa aproximação da superfície específica de um cimento Portland comercial e CSAB's produzidos a partir da moagem de clínqueres com passagem na peneira de abertura 45 μm . O valor da superfície específica média de três

cimentos CSAB obtida por Chen (2009) utilizando o aparelho de Blaine foi de 3233 cm^2/g . Portanto, acredita-se que os cimentos CSAB experimentais apresentem superfície específica próxima ao do CP-B devido à semelhança das curvas de distribuição granulométrica. O cimento CP-B comercial apresenta uma superfície específica medida pelo permeabilímetro de Blaine da ordem de 3820 cm^2/g . Quanto maior a superfície específica do cimento, maior será a velocidade de hidratação e o desenvolvimento das propriedades mecânicas.

As amostras dos cimentos foram submetidas à análise de distribuição de tamanho de partículas via granulometria à laser para que fosse verificado o tamanho médio das partículas e distribuição das mesmas, como mostram a Figura 4.14 e a Tabela 4.19.

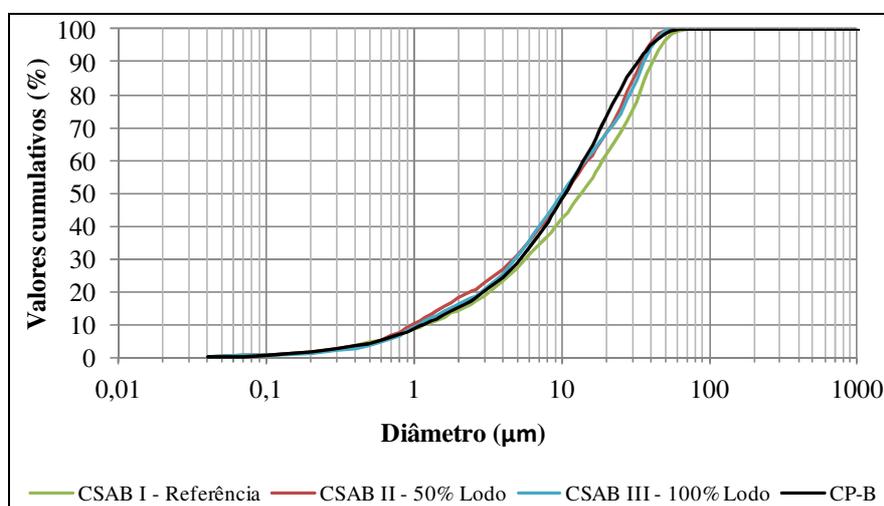


Figura 4.14: curvas de distribuição granulométrica dos cimentos CSAB experimentais e do cimento Portland Branco comercial

A Tabela 4.19 resume os valores da análise de distribuição de tamanho de partículas via granulometria à laser, para uma avaliação do tamanho de partículas dos cimentos CSAB experimentais e do cimento Portland Branco comercial.

Tabela 4.19: distribuição de tamanho de partículas dos cimentos (μm)

	CSAB I- Referência	CSAB II- 50% Lodo	CSAB III- 100% Lodo	CP-B (Portland)
Diâmetro a 10%	1,21	0,98	1,09	1,18
Diâmetro a 50%	13,71	10,67	10,14	10,65
Diâmetro a 90%	41,38	34,37	36,09	32,88
Diâmetro médio	18,10	14,71	15,11	14,26

4.4.3 Análise do calor de hidratação

A Figura 4.15 apresenta as curvas de fluxo de calor dos respectivos cimentos. Observa-se a ocorrência de eventos anteriores ao período de estabilização do sinal. Como esta sequência de ensaios foi realizada no mesmo dia, sob mesma condição de umidade e temperatura, considera-se que os erros incorporados em todas as amostras sejam iguais, sendo possível a comparação dos resultados nestes minutos iniciais de ensaio.

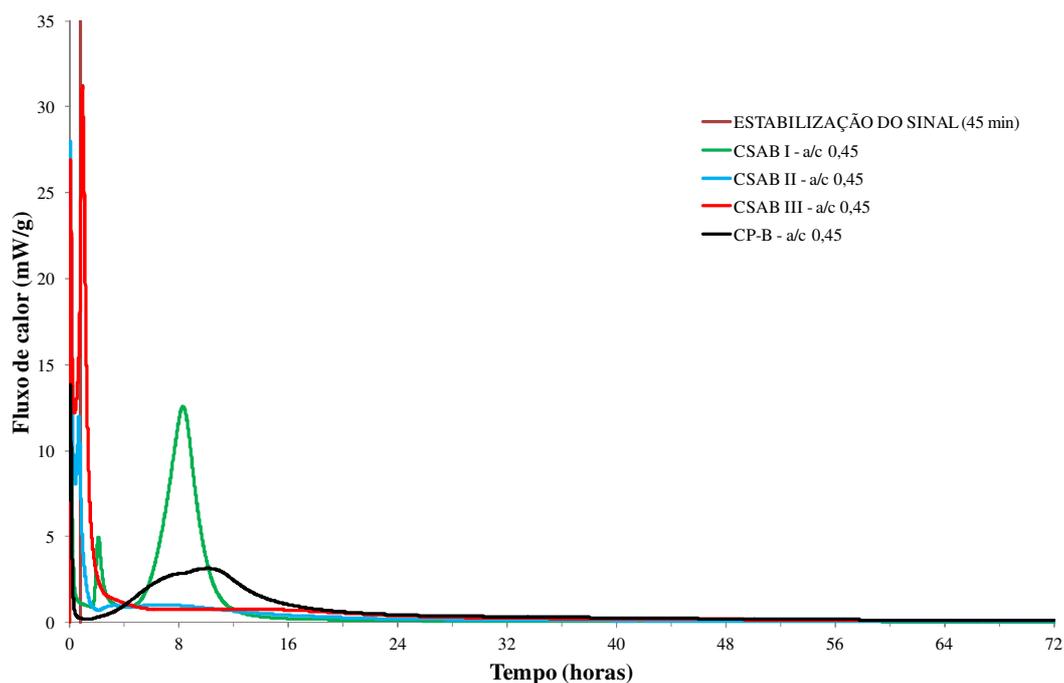


Figura 4.15: fluxo de calor dos cimentos hidratados ao longo de 72 horas (relação em massa água/cimento = 0,45)

A Figura 4.16 apresenta as curvas de fluxo de calor dos cimentos analisados. Observa-se, assim como na Figura 4.15, que a velocidade de hidratação dos cimentos produzidos com resíduo é elevada já nos primeiros minutos.

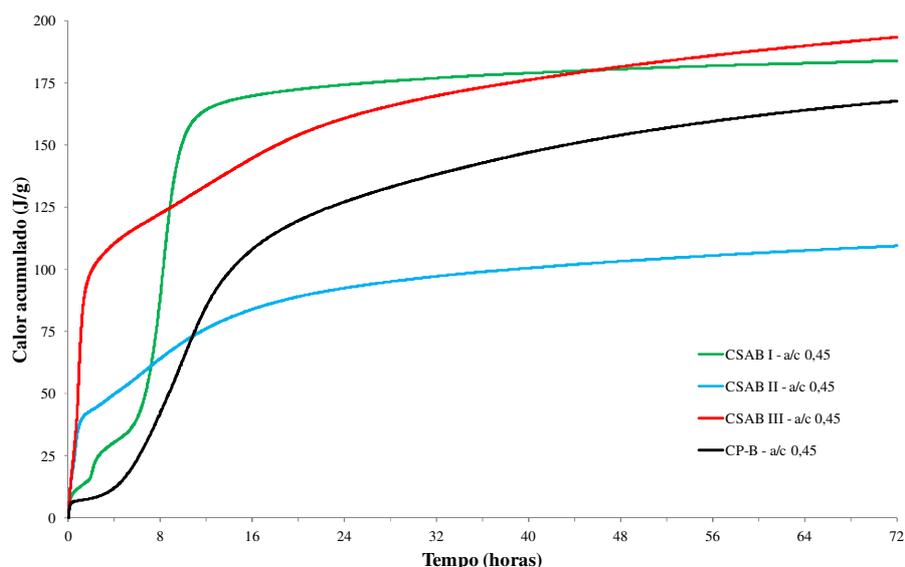


Figura 4.16: calor acumulado dos cimentos hidratados ao longo de 72 horas (relação em massa água/cimento = 0,45)

Na Tabela 4.20 é apresentado o calor de hidratação acumulado na primeira hora para todos os cimentos analisados. Verifica-se que o parâmetro avaliado nos cimentos “CSAB II-50% Lodo” e “CSAB III-100% Lodo” é de 3 e 5 vezes superior ao “CSAB I-Referência”, respectivamente. Os cimentos CSAB I, II e III apresentam valor de calor de hidratação acumulado, respectivamente, de 2, 5 e 9 vezes superior ao CP-B, aproximadamente.

Tabela 4.20: comparação do calor de hidratação acumulado na primeira hora (J/g)

CSAB I - Referência	CSAB II – 50% Lodo	CSAB III – 100% Lodo	CP-B (Portland)
12	38	66	7

A Figura 4.17 apresenta as curvas de fluxo de calor para os cimentos CSAB experimentais até as primeiras 3 (três) horas. Observa-se que o fluxo de calor dos cimentos sintetizados a partir do lodo de anodização do alumínio é mais elevado que o produzido apenas com reagentes químicos puros, assim como, o teor do resíduo na respectiva farinha precursora é diretamente proporcional ao fluxo de calor da hidratação. Desta maneira, o resíduo acelerou as reações de hidratação dos cimentos “CSAB-50% Lodo” e “CSAB-100% Lodo”, antecipando os tempos de início e fim de pega.

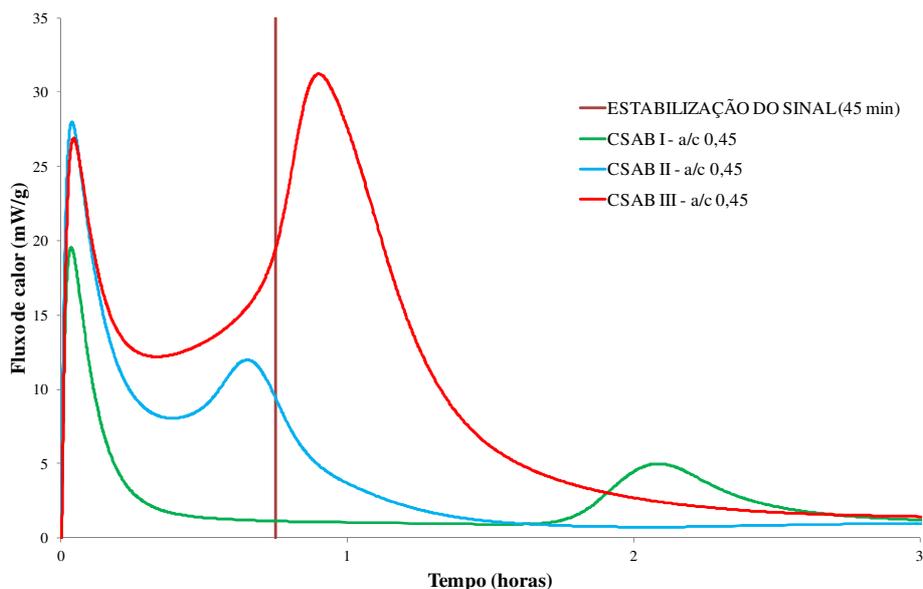


Figura 4.17: fluxo de calor dos cimentos hidratados ao longo de 3 horas (relação em massa água/cimento = 0,45)

A Tabela 4.21 apresenta os tempos de início e fim de pega dos cimentos CSAB experimentais e CP-B comercial. Esses parâmetros permitem avaliar os tempos possíveis para misturar, transportar, lançar e adensar argamassas e concretos. O tempo de início de pega dos cimentos “CSAB II-50% Lodo” e “CSAB III-100% Lodo” foi de 32 e 30 minutos, respectivamente. A NBR 5732 (1991) estabelece o tempo mínimo de 1 hora para o início da pega do cimento Portland comum, a NBR 12989 (1993) para cimento Portland branco também fixa esse valor mínimo.

Portanto, o cimento “CSAB II-50% Lodo” e “CSAB III-100% Lodo” não apresentará tempo suficiente para sua utilização de modo convencional sem utilização de retardadores de pega. Chen (2009) utilizou 1% de ácido cítrico sobre a massa do cimento CSAB para retardar o tempo de pega. A redução da área superficial poderá ajudar no aumento do tempo de início de pega, o que levaria também à redução de energia no processo de moagem. Pode-se também compor misturas precursoras para uma menor formação da fase $C_4A_3\bar{S}$. A gipsita também pode ajudar no controle do tempo de pega, mas um estudo específico de estabilidade dimensional e de durabilidade deve ser realizado para este fim.

O tempo de fim de pega dos cimentos “CSAB II-50% Lodo” e “CSAB III-100% Lodo” foi de 41 e 40 minutos, respectivamente. As normas nacionais estabelecem tempo máximo de 10 horas para o fim da pega do cimento Portland, no entanto os valores

obtidos pelos cimentos produzidos podem ser considerados insuficientes para a utilização de qualquer cimento.

O cimento CSAB I está adequado ao tempo de início de pega, no entanto atingiu o tempo de fim de pega em menos de 12 minutos após o início, diferente do que mostrou o cimento comercial comparado (CP-B).

Tabela 4.21: tempos de início e fim de pega dos cimentos obtidos a partir das curvas de fluxo de calor

Tempo	CSAB I - Referência	CSAB II – 50% Lodo	CSAB III – 100% Lodo	CP-B (Portland)
Início de pega (h:min)	01:53	00:32	00:30	02:05
Fim de pega (h:min)	02:05	00:41	00:40	06:41

4.4.4 Estabilidade dimensional

A expansibilidade é medida com agulhas de Le Chatelier. A ocorrência de expansões (hidratação da cal livre e do periclásio) posteriormente ao endurecimento da argamassa e ou do concreto pode gerar fissuras as quais podem permitir a entrada de agentes agressivos, comprometendo a durabilidade das estruturas.

Para reduzir o conteúdo de clínquer no cimento CSAB pode ser adicionado sulfato de cálcio, o qual reagirá com a fase $C_4A_3\bar{S}$ na presença de água para formar etringita, porém o teor adequado de adição deve ser avaliado também pelo ensaio de expansibilidade.

A Tabela 4.22 apresenta os resultados do ensaio de expansibilidade a quente realizado nos cimentos CSAB produzidos e no CP-B comercial. Verifica-se que os cimentos atendem a exigência de norma, a qual indica que a expansibilidade deve ser inferior a 5 mm.

Tabela 4.22: resultado da expansibilidade a quente (exigência das normas nacionais para cimento Portland < 5,0 mm)

CSAB I – Referência	CSAB II – 50% Lodo	CSAB III – 100% Lodo	CP-B
0,35 mm	0,5 mm	0,0 mm	0,0 mm

4.4.5 Resistência à compressão

Os resultados de resistência à compressão obtidos a partir do ensaio em escala reduzida dos cimentos CSAB e do CP-B comercial são apresentados na Tabela 4.23.

Tabela 4.23: resultados de resistência à compressão dos cimentos obtidos a partir do ensaio em escala reduzida ($f_c = 0,45$)

Idades	Cimentos	Resistência à compressão axial (MPa)				Média	Variância
		1	2	3	4		
1 hora	CSAB II	4,1	4,2	4,2	4,2	4,2	0,012
	CSAB III	14,0	15,1	16,3	16,4	15,9	0,044
	CSAB III	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	CP-B	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1 dia	CSAB I	18,3	18,6	19,3	20,5	19,2	0,050
	CSAB II	11,1	11,7	14,1	14,7	12,9	0,032
	CSAB III	18,5	19,1	19,7	20,2	19,4	0,020
	CP-B	12,8	13,1	13,3	13,6	13,2	0,018
3 dias	CSAB I	27	27,8	26,9	29,4	27,8	0,041
	CSAB II	21,1	21,8	21,9	23,2	22,3	0,033
	CSAB III	31,3	32,2	32,5	34,3	33,0	0,034
	CP-B	35,5	36,1	38,9	40,1*	36,8	0,050
7 dias	CSAB I	30,1	29,8	29,8	28,6	29,6	0,023
	CSAB II	24,2	25,0	25,1	26,5	25,2	0,034
	CSAB III	30,9*	32,3	34,2	34,7	33,7	0,039
	CP-B	45,8*	48,3	50,2	52,6	50,4	0,044
28 dias	CSAB I	30,7	30,8	30,7	48,1*	30,7	0,002
	CSAB II	44,4	55,0	58,3	61,1*	52,6	0,045
	CSAB III	37,6*	40,6	44,1	44,3	43,0	0,048
	CP-B	49,6*	54,9	54,8	57,1	55,6	0,023
60 dias	CSAB I	31,8	33,9	34,4	35,2	33,8	0,043
	CSAB II	56,1*	62,8	64,1	65,1	64,0	0,018
	CSAB III	34,3*	40,7	46,0	46,8	44,5	0,075
	CP-B	58,0*	65,2	65,3	72,6	67,7	0,063

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

A Figura 4.18 apresenta graficamente as médias de resistência à compressão dos respectivos cimentos apresentadas na Tabela 4.23.

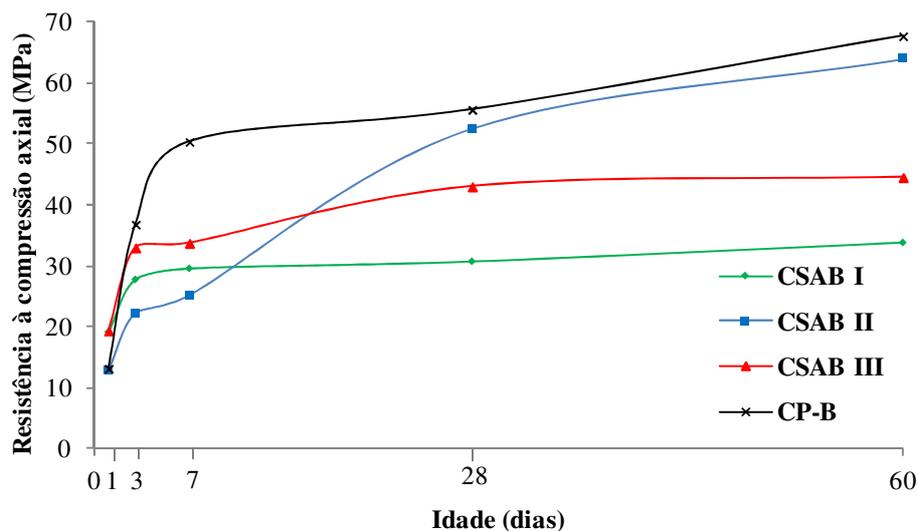


Figura 4.18: resultados de resistência à compressão dos cimentos obtidos a partir do ensaio em escala reduzida

Os cimentos CSAB produzidos com resíduo apresentam desenvolvimento da resistência mecânica considerado adequado, com aumento da resistência ao longo do tempo, com destaque para o “CSAB II-50% Lodo” que após o sétimo dia percebe-se o aumento da taxa de crescimento da resistência, alcançando resistência próxima à do CP-B aos 28 dias, acompanhando-o até os 60 dias. Mesmo sendo formada em quantidades relativamente baixas a fase alita foi importante na obtenção de resistência dos clínques “CSAB II-50% Lodo” (8,0%) e “CSAB III-100% Lodo” (4,9%).

A fase alita é a principal responsável pela resistência mecânica do cimento Portland, pelo menos até os 28 dias, como pode ser observado na Figura 4.18 pela evolução apresentada pelo CP-B. A fase belita formada nos clínques com resíduo é mais reativa pela presença de contaminantes em sua composição elementar, contribuindo para o aumento da resistência em idades mais avançadas.

O ensaio de resistência à compressão em escala reduzida realizado neste trabalho não corresponde ao ensaio normalizado pela NBR 7215 (1996), o qual exige uma quantidade de cimento além da capacidade de produção em laboratório. O cimento Portland branco utilizado para comparação dos resultados foi caracterizado segundo a NBR 7215 (1996), cujos corpos de prova são cilíndrico (5x10 cm, diâmetro x altura) moldados com argamassa (cimento+areia padrão+água), a Tabela 4.24 apresenta os resultados desse ensaio.

Tabela 4.24: resultados de resistência à compressão do cimento Portland branco segundo o procedimento estabelecido pela norma NBR 7215 (1996)

Idade (dias)	Resistência à compressão (MPa)					Desvio relativo máximo (%)
	1	2	3	4	Média	
01	15,7	15,7	15,1	15,1	15,4	1,9
03	31,3	31,3	31,5	31,5	31,4	0,3
07	40,0	41,3	40,2	40,6	40,5	2,0
28	53,2	53,2	52,2	51,6	52,6	1,9

Os corpos de prova em escala reduzida utilizados foram cúbicos (1,3 cm de aresta) e moldados com pasta (cimento+água). Utilizando os dados do cimento Portland branco, foi realizado um ajuste exponencial para correlação dos resultados. O indicador estatístico R^2 igual a 0,9883, próximo a 1, indicando bom ajuste, ver Figura 4.19.

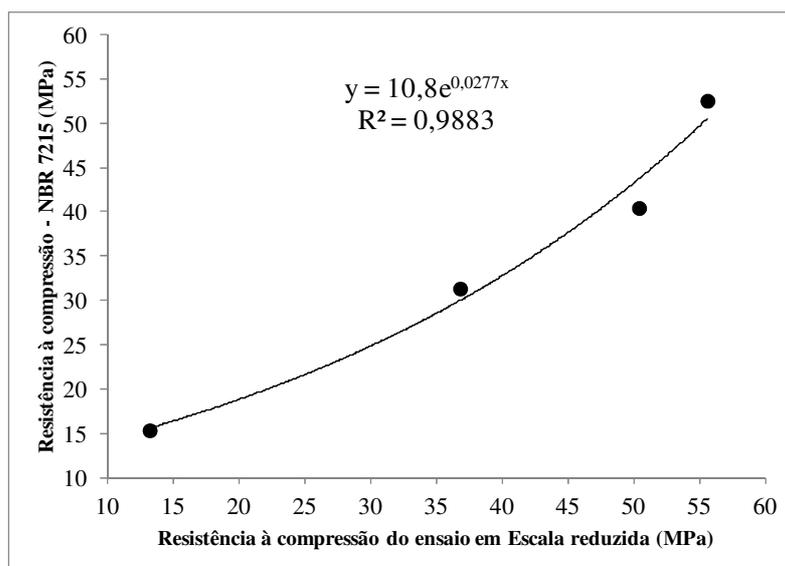


Figura 4.19: correlação dos resultados de resistência à compressão do cimento Portland branco comercial

A Tabela 4.25 apresenta a comparação dos resultados com cimentos Portland brancos normalizados. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra em resumo essa comparação.

Tabela 4.25: comparação da resistência à compressão entre cimentos Portland brancos normalizados e os cimentos CSAB experimentais e CP-B comercial

Resistência à compressão (MPa)	Siglas		3 dias	7 dias	28 dias
Exigências para o cimento Portland branco (NBR 12989, 1993)	Estrutural	CPB-25	8,0	15,0	25,0
		CPB-32	10,0	20,0	32,0
		CPB-40	15,0	25,0	40,0
	Não estrutural	CPB	5,0	7,0	10,0
Resultados obtidos com os cimentos CSAB experimentais e CP-B comercial	CSAB I		23,3	24,5	25,3
	CSAB II		20,0	21,7	46,4
	CSAB III		26,9	27,5	35,5
	CP-B		31,4	40,5	52,6

Analisando os resultados apresentados, pode-se avaliar que a fase $C_4A_3\bar{S}$ nos cimentos produzidos com o resíduo apresentaram em sua composição elementar contaminantes presentes no mesmo. Vale ressaltar que o resultado obtido por FRX dos cimentos mostrou que o teor de N_2O no “CSAB II- 50%” Lodo foi de 0,47%, enquanto no “CSAB III – 100% Lodo” o teor foi de 0,85%. Desta maneira, a presença de sódio na estrutura cristalina do $C_4A_3\bar{S}$ possivelmente aumentou a velocidade de hidratação desta fase, o qual acelerou o desenvolvimento da resistência mecânica dos cimentos produzidos com o resíduo LAA.

A Figura 4.20 apresenta os valores de resistência à compressão dos cimentos produzidos com resíduo após a primeira hora de hidratação, enquanto o “CSAB I-Referência” e o CP-B apresentavam resistência nula.

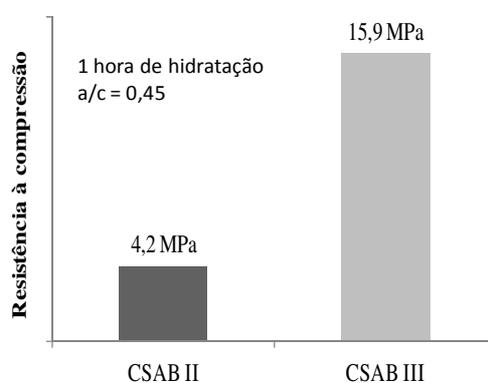


Figura 4.20: resistência à compressão dos cimentos CSAB sinterizados a partir do lodo de anodização do alumínio após uma hora de hidratação ($a/c = 0,45$)

Os cimentos CSAB experimentais e Portland (compostos, pozolânicos e de alto forno) foram comparados quanto à resistência mecânica, ver Tabela 4.26. Verifica-se que todos os cimentos CSAB experimentais apresentam resistência superior ao limite de norma na idade de 3 dias. Aos 7 dias, apenas o CSAB III-50% não atingiu o limite para a classe de resistência 40, assim como na comparação com o cimento Portland branco, isto implicou no seu rebaixamento para classe 32 de apresentar resistência superior ao limite de norma para classe 40 aos 28 dias.

Tabela 4.26: comparação da resistência à compressão entre os cimentos CSAB experimentais e Portland (compostos, pozolânicos e de alto-forno)

Cimentos	Classe de resistência	Unidade	3 dias	7 dias	28 dias	
NBR 11578 (1991) - Portland composto: CP II (E; F e Z)	25	MPa	≥ 8	≥ 15	≥ 25	
	32		≥ 10	≥ 20	≥ 32	
	40		≥ 15	≥ 25	≥ 40	
NBR 5735 (1991) - Portland de alto-forno: CP III	25		≥ 8	≥ 15	≥ 25	
	32		≥ 10	≥ 20	≥ 32	
	40		≥ 12	≥ 23	≥ 40	
NBR 5736 (1991) - Portland pozolânico: CP IV	25		≥ 8	≥ 15	≥ 25	
	32		≥ 10	≥ 20	≥ 32	
CSAB I - Referência				24,4	25,6	26,3
CSAB II-50% Lodo				21,2	22,9	46,2
CSAB III-100% Lodo			27,9	28,5	36,1	

4.5 FASE 4 - PRODUTOS DE HIDRATAÇÃO DOS CIMENTOS CSAB

4.5.1 Difração de Raios X

O elevado desenvolvimento da resistência mecânicas dos cimentos CSAB produzidos com resíduo na primeira hora deve-se à formação de etringita a partir da acelerada hidratação da ye'elimita que se mostrou mais reativa nestes cimentos pela possível presença de contaminantes em sua composição elementar. Foi verificada a formação do pico principal da etringita (obtido por difração de raios X) a partir da hidratação dos cimentos CSAB produzidos, como mostra a Figura 4.21.

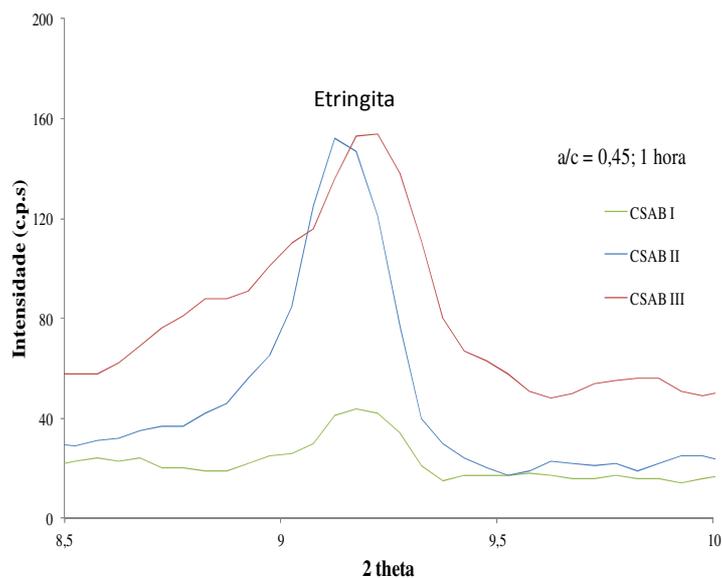


Figura 4.21: difratogramas - pico principal da etringita nas pastas de cimento CSAB após 1 hora de hidratação

A fim de estudar a evolução dos produtos de hidratação e consumo das fases anidras dos cimentos CSAB experimentais, amostras anidras e hidratadas foram analisadas por DRX. Os cimentos sinterizados mostraram produtos de hidratação semelhantes, porém o consumo das fases anidras ao longo do tempo difere, inclusive com a presença de resquícios de belita, ye'elimita e anidrita.

A formação de monossulfato (monossulfoaluminato de cálcio hidratado, $3\text{C}_4\text{A}\overline{\text{S}}\text{H}_{18}$) é decorrente da decomposição da etringita (trisulfoaluminato de cálcio hidratado, $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$). A stratlingita (silicato bicálcico de alumínio hidratado, C_2ASH_8) aparece a partir dos 7 dias. Essa fase é formada a partir da belita como fonte de silício e $\text{C}_4\text{A}_3\overline{\text{S}}$ e/ou AH_3 como fonte de alumínio (LI *et al.*, 2007).

A Figura 4.22 apresenta os difratogramas para o “CSAB I-Referência”. Observa-se que na idade de 1 hora os picos de etringita possuem baixa intensidade, como mostrado também na Figura 4.21. Aos 28 dias se verifica a presença de fases anidras, tais como belita e ye'elimita.

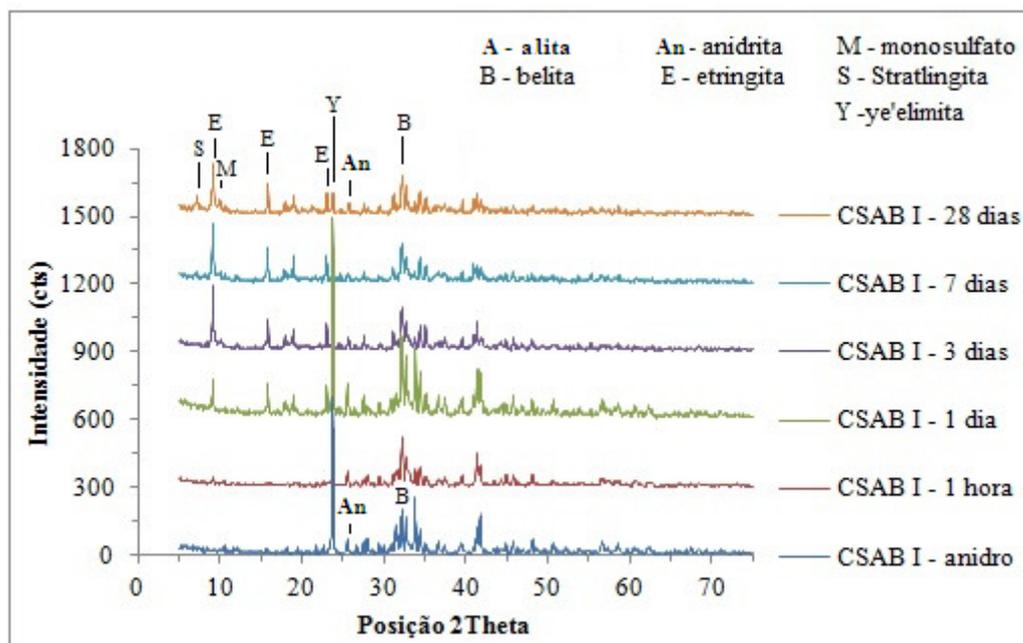


Figura 4.22: difratogramas do cimento “CSAB I-Referência” anidro e hidratado nas respectivas idades

A fase belita também está presente aos 28 dias com intensidade de pico alta em relação ao cimento anidro “CSAB I-Referência”. Correlacionado a isso, o estudo de resistência à compressão mostrou que esse cimento CSAB experimental não aumentou consideravelmente sua resistência após os 7 dias. Segundo Odler (2000), a belita contribui muito pouco para a resistência mecânica do cimento após a hidratação nas primeiras idades, mas essa fase é a principal responsável pelo desenvolvimento da resistência mecânica em idades mais avançadas.

Nos cimentos produzidos com resíduo, ver Figura 4.23 e Figura 4.24, observa-se que a fase ye'elimita foi totalmente consumida até os 28 dias. Correlacionado a isso, o estudo anterior mostrou que esses cimentos aumentam consideravelmente a resistência após os 7 dias, mostrando que mesmo sendo formada em quantidades relativamente baixas a fase alita foi importante para isto. As quantidades formadas dessa fase foram: 8,0% no clínquer “CSAB II-50% Lodo” e 4,9% no “CSAB III-100% Lodo”.

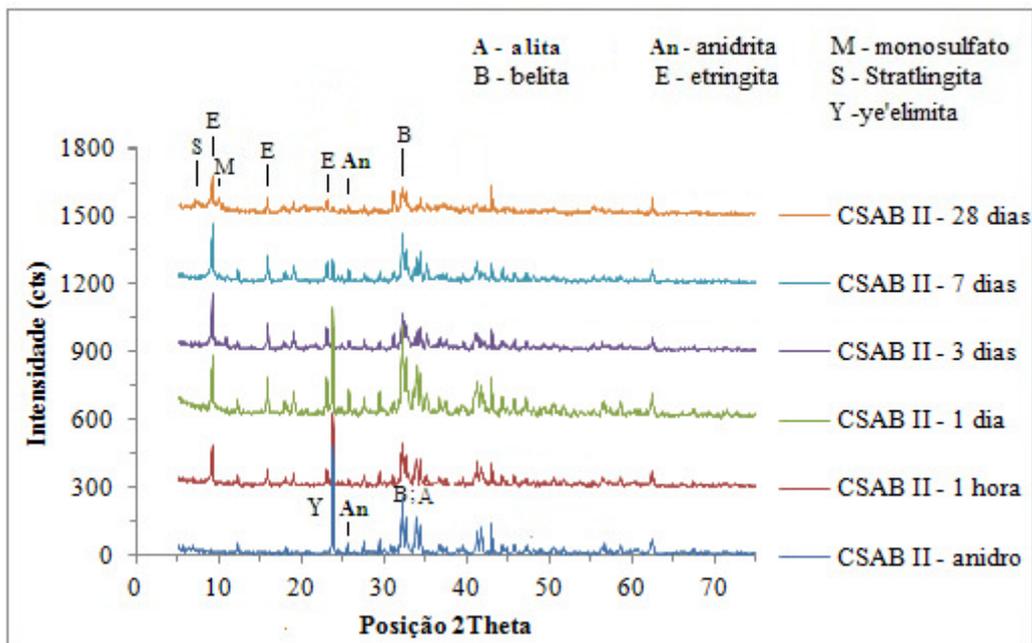


Figura 4.23: difratogramas do cimento “CSAB II-50%” anidro e hidratado nas respectivas idades

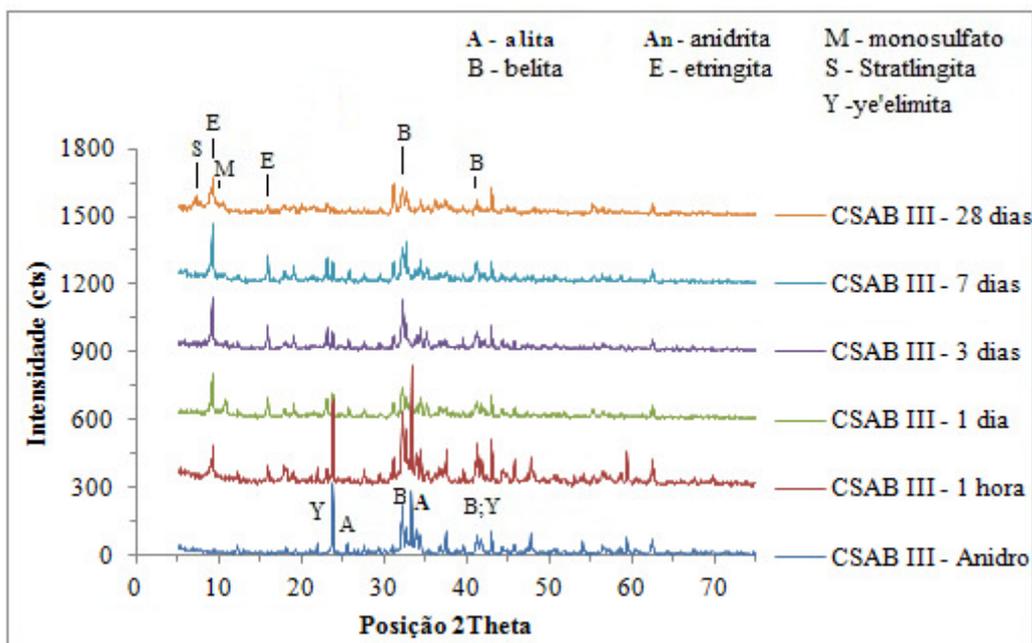


Figura 4.24: difratogramas do cimento “CSAB III-100% Lodo” anidro e hidratado nas respectivas idades

Para comparação dos resultados, podem-se mostrar os obtidos por Chen (2009). O pesquisador sintetizou clínqueres CSAB em laboratório, sendo esses: a partir de reagentes químicos puros (MS), de cinzas volantes (MC), e cinzas de leito fluidizado (MF). O clínquer MS possui composição de fases semelhantes ao “CSAB I-Referência”. Chen (2009) acompanhou o consumo das fases anidras e formação dos produtos de hidratação utilizando a técnica de difração de raios X com método Rietveld.

A Figura 4.25 mostra um gráfico obtido a partir dos dados apresentados por Chen (2009) sobre a quantificação da fase belita (C_2S) ao longo do tempo em pastas dos respectivos cimentos produzidos pelo pesquisador. Verifica-se que o C_2S no CSAB MS (reagentes químicos puros) possui baixa atividade hidráulica. Os cimentos MC e MF apresentam reatividade maior, porém não mais que 25% dessa fase foi hidratada até os 28 dias.

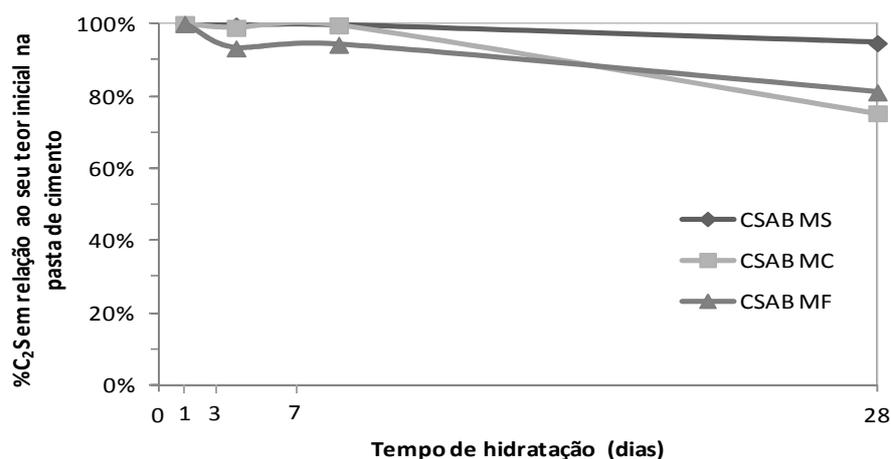


Figura 4.25: consumo da fase belita (C_2S) em clínteres CSAB produzidos por Chen (2009) sinterizados a partir de: reagentes químicos puros (MS); cinza volante (MC); e cinzas de leito fluidizado (MF) (Fonte: adaptado de CHEN, 2009)

A Figura 4.26 apresenta o mesmo estudo para a fase ye'elimita ($C_4A_3\bar{S}$). Verifica-se que aproximadamente 80% dessa fase é consumida até os 28 dias após o início da hidratação.

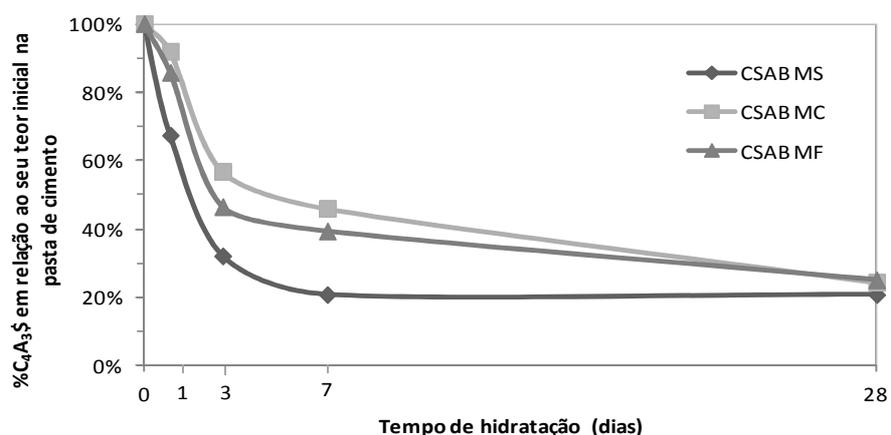


Figura 4.26: consumo da fase ye'elimita ($C_4A_3\bar{S}$) em clínteres CSAB produzidos por Chen (2009) sinterizados a partir de: reagentes químicos puros (MS); cinza volante (MC); e cinzas de leito fluidizado (MF) (Fonte: adaptado de CHEN, 2009)

4.6 FASE 5- COMPARAÇÃO DA EMISSÃO DE CO₂: CSAB E PORTLAND

A Figura 4.27 apresenta a comparação da emissão de CO₂ pela descarbonatação da farinha precursora dos cimentos CSAB e Portland, mostrando as faixas de emissão delimitadas pelo teor de óxido de cálcio do clínquer, considerando ainda o teor de adição no Portland ou de SO₃ no CSAB. Na Figura 4.28 a comparação é realizada pelo limite de adição no Portland: compostos (série CP II); pozolânico (IV) e de alto forno (CP III). Os cimentos CP II-Z e CP II-F apresentam maior emissão de CO₂ que o CSAB; o CP II-E e CP IV possuem a mesma emissão que o CSAB a partir de 35% de adição; e a partir de 55% o cimento CP III apresenta menor emissão.

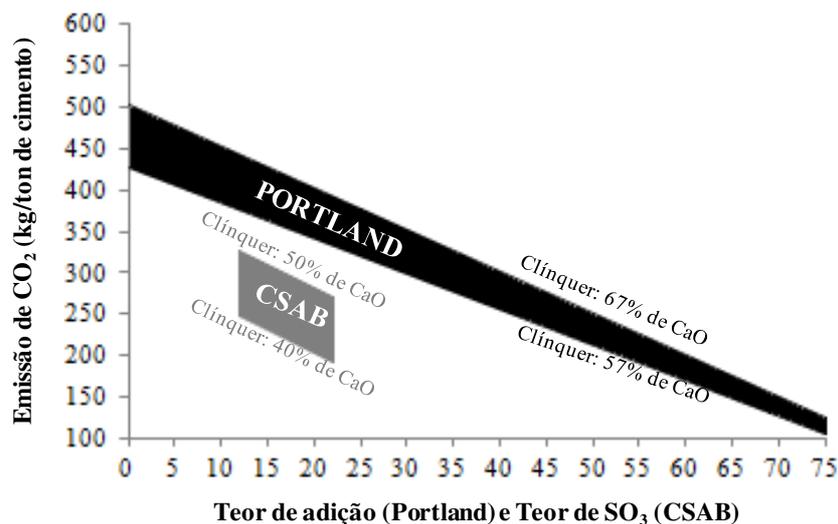


Figura 4.27: faixa de emissão de CO₂ por descarbonatação da farinha

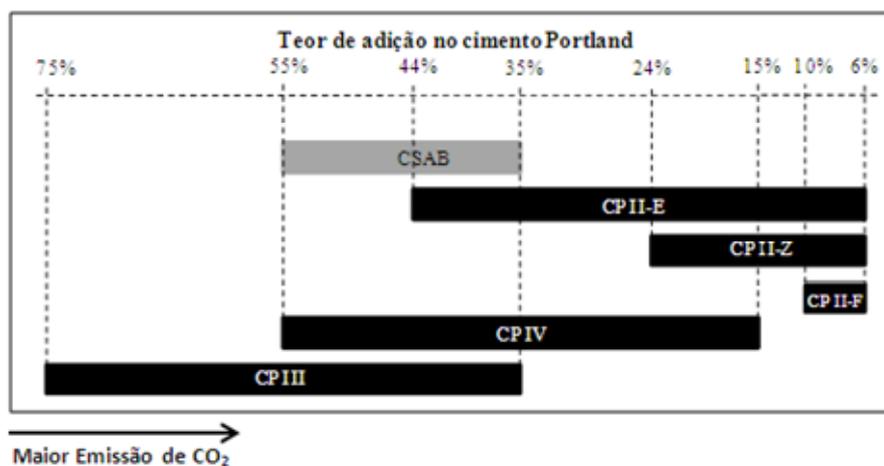


Figura 4.28: comparação qualitativa da emissão de CO₂ pela descarbonatação da farinha precursora considerando o teor de adição no cimento Portland

4.7 RESUMO DA CARACTERIZAÇÃO DOS CIMENTOS

Por fim se apresenta a Tabela 4.27 de forma a resumir a caracterização dos cimentos aqui produzidos com o CP comparado.

Tabela 4.27: caracterização físico-mecânica e química dos cimentos produzidos e analisados

Composição química	Percentual em massa (%)				
	CSAB I	CSAB II	CSAB III	CP-B	
Perda ao fogo (PF)	0,56	0,78	1,54	4,07	
Dióxido de silício (SiO ₂)	16,80	11,10	9,66	20,3	
Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	16,90	16,00	15,10	1,710	
Óxido de ferro (Fe ₂ O ₃)	3,73	3,71	3,29	0,23	
Óxido de cálcio (CaO)	48,90	49,80	51,20	69,30	
Óxido de magnésio (MgO)	0,07	5,55	5,14	0,28	
Trióxido de enxofre (SO ₃)	12,40	10,90	12,10	3,14	
Óxido de sódio (Na ₂ O)	0,38	0,47	0,85	0,10	
Óxido de potássio (K ₂ O)	0,02	0,74	0,72	0,35	
Dióxido de titânio (TiO ₂)	0,00	0,42	0,10	0,24	
Outras impurezas	0,25	0,50	0,39	0,28	
Óxido de cálcio livre (CaO _l)	-	-	-	0,10	
Ye'elimito - C ₄ A ₃ S̄	45,8	52,1	52,9	-	
Belita - C ₂ S	28,2	25,8	27,1	28,0	
Ternesite - C ₅ S ₂ S̄	15,9	-	-	-	
Ferrita - C ₄ AF	6,2	7,0	4,9	-	
Andrita - C ₃ S̄	3,3	2,2	3,1	-	
Aluminato tricálcico - C ₃ A	0,7	-	0,3	0,5	
Alita - C ₃ S	-	8,0	4,9	60,8	
Portlandita - CH	-	-	2,4	1,8	
Periclásio - M	-	5,0	4,4	-	
Gipsita - C ₂ S̄H	-	-	-	1	
Calcita	-	-	-	7,5	
Óxido aluminato de cálcio - CA	-	-	-	0,4	
Superfície Específica (cm ² /g)-Blaine	*	*	*	3200	
Início de pega (h:min)	01:53	00:32	00:30	02:05	
Fim de pega (h:min)	02:05	00:41	00:40	06:41	
Expansibilidade de Le Chatelier - a Quente (mm)	0,35	0,5	0,0	0,0	
Resistência à compressão (MPa)	1 hora**	0,0	4,2	15,9	0,0
	1 dia**	19,2	12,9	19,4	13,2
	3 dias	23,3	20,0	26,9	31,4
	7 dias	24,5	21,7	27,5	40,5
	28 dias	25,3	46,4	35,5	52,6

*Fixada a distribuição granulométrica dos cimentos (Figura 4.14); **Resultados obtidos com CP's de escala reduzida.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar as características físico-químicas do cimento CSAB produzido com o resíduo de anodização do alumínio. Para tal, foram produzidos três tipos de cimento CSAB, sendo um deles sintetizado a partir de reagentes químicos P.A., o segundo com substituição parcial da bauxita pelo resíduo de anodização e o terceiro com substituição total. Após a caracterização dos materiais, dosagem das farinhas e sintetização dos clínqueres os resultados foram analisados frente a ensaios de calor de hidratação, estabilidade dimensional e resistência à compressão, tendo sido estes comparados a um cimento comercial.

A seguir serão apresentadas as conclusões do estudo realizado, vale ressaltar que apesar de estarem em conformidade com a maior parte da bibliografia existente, não devem ser tomadas de forma absoluta, visto que se referem somente aos dados obtidos de pastas de cimento que utilizaram tipos, quantidades e qualidades específicas de materiais e técnicas de execução. Novas pesquisas devem ser realizadas para que possam complementar e confirmar os resultados obtidos neste estudo.

Ao final deste trabalho, vários apontamentos foram feitos e percebeu-se a necessidade de diversos outros estudos que corroborem para a evolução do conhecimento na área de química do cimento CSAB. Algumas considerações serão apresentadas a seguir.

5.1 CONCLUSÕES

5.1.1 Quanto à caracterização do resíduo de anodização

O lodo *in natura* apresentou elevado teor de umidade indicando que a pré-secagem do resíduo na indústria anodizadora seria uma alternativa para redução do custo com transporte e fornecimento de um subproduto com maior valor agregado. As amostras de lodo seco e calcinado apresentaram elevado teor de alumina. A principal diferença na composição de óxidos foi a redução do percentual de trióxido de enxofre. O lodo seco foi adequado para a composição da farinha precursora do clínquer CSAB, sendo aproveitado o teor de sulfato presente no resíduo. Na análise cristalográfica do lodo

calcinado foram identificadas fases secundárias tais como aluminato de sódio (NaAlO_2) e sulfato de sódio (Na_2SO_4). Esses compostos possuem efeito acelerador do tempo de pega, mas não foram encontrados livres nos cimentos CSAB produzidos com o resíduo.

5.1.2 Quanto à caracterização das farinhas precursoras dos clínqueres

A farinha precursora cuja fonte de alumina é predominantemente lodo de anodização permite um maior aproveitamento de calcário com teor mais elevado de sílica. As farinhas que possuem o lodo de anodização em sua composição possuem uma finura maior. Desta forma, a utilização do lodo favoreceu a reação completa dos constituintes da farinha precursora.

5.1.3 Quanto à caracterização dos clínqueres produzidos em escala laboratorial

Os resultados das análises realizadas mostraram que as quatro fases principais de cimento CSAB foram formadas: ye'elimita, belita, ferrita e anidrita. As composições de fases dos clínqueres CSAB experimentais distanciaram-se da composição desejada, porém ainda se mantiveram no intervalo de clínqueres CSAB. Portanto, existe a necessidade do estudo de proporcionamentos das matérias-primas para alcance da composição de fases desejada.

A combinação do resíduo de anodização do alumínio com a bauxita na composição de farinha precursora CSAB é recomendada. Tem-se uma melhora da queimabilidade da farinha, reduzindo o teor de cal livre, inclusive com formação da fase alita (C_3S) considerada como a principal fase responsável pela resistência mecânica nas primeiras idades do cimento Portland, sendo que neste trabalho essa fase formou-se numa temperatura 200°C inferior.

Nos clínqueres produzidos com resíduo, foram identificados contaminantes na estrutura cristalina do C_2S , esses (possivelmente) tiveram efeito considerável sobre a atividade hidráulica desta fase contribuindo para o desenvolvimento da resistência mecânica em idades mais avançadas. Nesses clínqueres, também foi identificada a presença de álcalis na estrutura cristalina do $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$. Isto teve efeito sobre a aceleração do tempo de pega.

5.1.4 FASE 3 - Caracterização dos cimentos

- Quanto ao tempo de pega

O tempo de início e fim de pega dos cimentos CSAB produzidos com o resíduo ficaram em torno de 25 e 35 minutos, respectivamente, quando as normas nacionais para cimento Portland exigem 1 e 10 horas, respectivamente. Portanto, não há tempo suficiente para atividades necessárias de mistura, transporte e aplicação se utilizado em argamassa ou concreto produzidos com esses cimentos em obras convencionais. Devido à elevada resistência mecânica do cimento produzido apenas com resíduo, após uma hora de hidratação, sugere-se aplicação do mesmo em obras especiais. Pode-se também compor misturas precursoras para uma menor formação da fase $C_4A_3\bar{S}$ e/ou utilizar retardador de tempo de pega, ou até mesmo reduzir a superfície específica dos cimentos.

- Quanto à estabilidade dimensional

Todos os cimentos submetidos ao ensaio de expansibilidade a quente atendem a exigência de norma. Para reduzir o conteúdo de clínquer no cimento CSAB pode ser adicionado sulfato de cálcio, o qual reagirá com a fase $C_4A_3\bar{S}$ na presença de água para formar etringita, porém o teor adequado de uma possível adição deve ser avaliado também pelo ensaio de expansibilidade.

- Quanto à resistência à compressão

Os cimentos CSAB experimentais apresentaram desempenho mecânico semelhante aos cimentos Portland brancos normalizados. Sendo que o CSAB produzido com reagentes químicos P.A. poderia ser um cimento de classe de resistência 25, os produzidos com resíduo de classe 32, e o CP-B comercial utilizado para comparação dos resultados como CPB-40, todos da classe estrutural.

5.1.5 Quanto aos produtos de hidratação dos cimentos produzidos

Os cimentos sinterizados apresentaram produtos de hidratação semelhantes, porém os consumos das fases anidras ao longo do tempo diferem entre si, inclusive com a presença de resquícios de ye'elimita ($C_4A_3\bar{S}$) e belita (C_2S) aos 28 dias, o que é considerado normal. A fase alita (C_3S) presente nos cimentos produzidos com resíduo foi totalmente consumida até os 28 dias, contribuindo para o aumento da resistência.

5.1.6 Quanto à comparação da emissão de CO₂: CSAB e Portland

Quanto à comparação da emissão de CO₂ pela descarbonatação da matéria-prima entre os cimentos Portland [compostos (série CP II); pozolânico (IV) e de alto forno (CP III)] e CSAB, pode-se concluir que os cimentos CP II-Z e CP II-F apresentam maior emissão de CO₂ que o CSAB; que o CP II-E e CP IV possuem a mesma emissão que o CSAB a partir de 35% de adição; e a partir de 55% o CP III apresenta menor emissão.

5.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

O cimento CSAB é um material relativamente novo, ainda em desenvolvimento nos laboratórios de grandes indústrias cimenteiras e universidades no mundo, sendo que estudos relacionados à sua composição química, características físico-mecânicas e de durabilidade são incipientes. No desenvolvimento do trabalho surgiram muitos assuntos que necessitam ser estudados, e que devido às limitações do programa experimental, relacionados à falta de tempo e recursos, não puderam ser abrangidos. Desta maneira, são sugeridos temas para continuidade e aprofundamento do estudo:

- avaliação de retardadores de pega para o cimento sulfoaluminato de cálcio belítico (CSAB);
- estudo do teor de Na₂O na farinha precursora do clínquer CSAB e sua influência no calor de hidratação;
- estudo de farinhas precursora do cimento CSAB e quantificação de fases sintéticas pelo método Rietveld;
- avaliação da expansibilidade de cimentos CSAB produzidos a partir do resíduo de anodização do alumínio na presença de vários teores e tipos de sulfato de cálcio;
- avaliação do ataque de sulfatos em cimentos CSAB produzidos a partir do resíduo de anodização do alumínio;
- avaliação da resistência à compressão do cimento CSAB em temperaturas críticas;
- avaliação da composição de cimentos Portland com adição e CSAB.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAL. Associação Brasileira do Alumínio. 2006. Disponível em: http://www.abal.org.br/noticias/lista_noticia.asp?id=314. Acesso em: 28 de março de 2012.
- ÁLVAREZ-PINAZO, A.; CUESTA, M.; GARCÍA-MATÉ, I.; SANTACRUZ, E.R.; LOSILLA, A.G.; DE LA TORRE, L.; LEÓN-REINA, M.A.G. Aranda, Rietveld quantitative phase analysis of Yeelimite-containing cements, **Cement and Concrete Research**, Volume 42, Issue 7, July 2012, Pages 960-971, ISSN 0008-8846, 10.1016/j.cemconres.2012.03.018. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884612000713>)
- AMBROISE, J.; GEORGIN, J. F.; PEYSSON, S.; PÉRA, J. (2009). Influence of polyether polyol on the hydration and engineering properties of calcium sulfoaluminate cement. **Cement and Concrete Composites**, 31(7), 474–482.
- ANDAC, M.; GLASSER, F.P. (1995) Microstructure and microchemistry of calcium sulfoaluminate. *Materials Research Society Proceedings* 370, 135-142.
- ANTONIASSI, J. L. **A difração de raios-X com Método de Rietveld aplicada a Bauxitas do Proto de Trombetas, PA**. 2010. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- ARJUNAN, P.; SILSBEE, M. R. (1999). Sulfoaluminate-belite cement from low-calcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by-products. **Cement and Concrete Research**, 29(8), 1305–1311.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C150/C150M - 11**: Standard Specification for Portland Cement. United States, 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11582**: Cimento Portland - determinação da expansibilidade de Le Chatelier. Rio de Janeiro, 1991.
- _____. **NBR 11578**: cimento portland composto. Rio de Janeiro, 1991 .
- _____. **NBR 12989**: cimento portland branco. Rio de Janeiro, 1993.
- _____. **NBR 5732**: cimento portland comum. Rio de Janeiro, 1991.
- _____. **NBR 5735**: cimento portland de alto-forno. Rio de Janeiro, 1991.
- _____. **NBR 5736**: cimento portland de porzolânico. Rio de Janeiro, 1991.
- _____. **NBR 7215**: cimento portland - determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.
- _____. **NBR NM 43 - 2002** - cimento portland - determinação da pasta de consistência normal

_____**NBR NM 65**: cimento portland - determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro, 2003.

_____**NBR NM 45**: agregados – determinação da massa unitária e do volume de vazios. Rio de Janeiro, 2006.

BARNES, P.; FENTIMAN, C. H.; JEFFERY, J. W. – 1980 – Structurally related dicalcium silicate phases. *Acta Cryst.*, A36: 353-6.

BERETKA, J.; SANTORO, L.; SHERMAN, N.; VALENTI, G.L. (1992). “Synthesis and properties of Low Energy Cements Based on C4A3 S.” in **Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement**, New Delhi, India, 1992.

BOGUE, R. H., **Calculation of the Compounds in Portland Cement**. Analytical Edition, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 1, No. 4, page 192. October 15, 1929.

BRASIL. Balanço Energético Nacional (2005). Ministério de Minas e Energia. Brasília, 2005. Disponível em: <http://www.mme.gov.br>.

BRASIL. RESOLUÇÃO CONAMA nº 307, de 5 de julho de 2002. Estabelece diretrizes, critérios e procedimentos para a gestão dos resíduos da construção civil. Disponível em: http://www.cuiaba.mt.gov.br/upload/arquivo/2002_res_conama_307.pdf. Acesso em: 1 set. 2011.

CAMPBELL, D. H. **Microscopical examination and interpretation of Portland cement and clinker**. (2. ed.). USA: Portland Cement Association, 1999.

CANUT, M. M. C. **Estudo da viabilidade do uso do resíduo fosfogesso como material de construção**. 2006. Dissertação (Mestrado)-Escola de Engenharia, Universidade de Minas Gerais, Belo Horizonte.

CARPIO, R. C. **“Otimização no Co-Processamento de Resíduos na Indústria do Cimento Envolvendo Custo, Qualidade e Impacto Ambiental”**. Tese de Doutorado – UNIFEI. Itajubá- MG, 2005.

CARVALHO, F. M. S. **Refinamento da Estrutura Cristalina de Quartzo, Coríndon e Criptomelana Utilizando o Método de Rietveld**. São Paulo. 73 p. (Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo), 1996.

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

CHATTERJEE, A. K. – 1979 – **Phase composition, microstructure, quality and burning of Portland cement clinkers; a review phenomenological interrelations**, part 1. *World Cement*, London, v. 10, nº4, p. 165 – 173, June.

CHEN, I. A. **Synthesis of Portland Cement and Calcium Sulfoaluminate-Belite Cement for Sustainable Development and Performance**. PhD dissertation. Department of Civil Engineering of The University of Texas at Austin, 2009. 174 p.

CHEN, Y. L.; LIN, C. J.; KO, M.S.; LAI, Y. C.; CHANG, J. E. (2011). Characterization of mortars from belite-rich clinkers produced from inorganic wastes. **Cement and Concrete Composites**, 33(2), 261–266.

CHOTOLI, F. F. **Obtenção de clínquer de cimento a partir de escória de aciaria a oxigênio: estudo em escala laboratorial**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), São Paulo, 2006.

COSTA, E. B; NOBRE, T. R. S.; TAKIMI, A. S.; MANCIO, M.; KIRCHHEIM, A. P. “Utilização da cinza volante para a produção do clínquer sulfoaluminato de cálcio belítico”. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, **CBECIMAT**. Joinville - SC – Brasil, 2012. p.9.

DE LA TORRE, A.G.; CUBEROS, A.J.M.; ALVAREZ-PINAZO, G.; CUESTA, A., ARANDA, M.A.G. In-Situ Clinkering Study of Belite Sulfoaluminate Clinkers by Synchrotron X-Ray Powder Diffraction. Disponível em: <http://www.uma.es/publicadores/mgd/wwwuma/13iccc.pdf>. Acesso em: 22 de março de 2013.

DE LA TORRE, A.G.; ARANDA, M.A.G.: Accuracy in Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements, *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 1169–1176.

DE LA TORRE, A. G.; LLORENTE, H. A.; ARANDA, M. A. G.; REINA, L. L. Últimas novedades en la aplicación del método de Rietveld en el control de calidad de cementos. ISSN: 0008-8919.PP.:16-27. Revista Técnica CEMENTO HORMIGÓN - Nº 944 - Maio - Junho 2011.

DELMAS, F.; GONÇALVES, L.; NATÁRIO, A. Produção de alumina a partir de lamas de anodização de alumínio. **8º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Materiais**. Marinha Grande, Portugal, Jun., 1997.

EIA. International Energy Annual 2004. US Energy Information Administration. 2006. Disponível em: <http://www.eia.doe.gov/iea/>.

EPA. US Emissions Inventory 2006. Environmental Protection Agency. 2006. (USEPA #430-R-06-002). Disponível em: <http://yosemite.epa.gov/oar/globalwarming.nsf/content/ResourceCenterPublicationsGHEmissionsUSEmissionsInventory2006.html>.

EPA. Emission Facts: Average Carbon Dioxide Emissions Resulting from Gasoline and Diesel Fuel. U.S. Environmental Protection Agency. 2005. Disponível em: <http://www.epa.gov/otaq/climate/420f05001.htm>.

FERREIRA, J.M.F.; OLHERO, S.M. Al-rich sludge treatments towards recycling. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, 2002, p. 2243-49.

FORMOSINHO, S. J.; PIO, C. A.; BARROS, J. H.; CAVALHEIRO, J. R.: **Parecer relativo ao tratamento de resíduos industriais perigosos**. Aveiro, 2000. Disponível

em:

http://netresiduos.com/resources/docs/estudos_pareceres/parecer_ri_perigosos/parecerrelativotratamentoresiduosindustriaisperigosos.pdf. Acesso em: 26 de março de 2013.

GASTALDI, D.; CANONICO, F.; CAPELLI, L.; BOCCALERI, E.; MILANESIO, M.; PALIN, L., CROCE, G. (2012). In situ tomographic investigation on the early hydration behaviors of cementing systems. **Construction and Building Materials**, 29, 284–290.

GLASSER, F. P.; ZHANG, L. (2001). High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate–belite compositions. **Cement and Concrete Research**, 31(12), 1881–1886.

GOBBO, L. A. Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld. São Paulo, 2003. 157p. Dissertação (mestrado): IG/USP - 2003.

GOBBO, L. A.. **Aplicação da difração de raios-X e métodos de Rietveld no estudo de Cimento Portland**.. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2009.

GOBBO, L.,L. SANT'AGOSTINHO, et al. C₃A polymorphs related to industrial clinker alkalies content. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n.4, p.657-664.2004.

GOMES, V. **Desenvolvimento e caracterização de pigmentos cerâmicos baseados em alumina e mulita obtidos a partir de lama de anodização de alumínio**. Florianópolis, SC, 2005. Tese [Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais]. Universidade Federal de Santa Catarina. 2005. 116p.

GRANDINI, J. A. Contramarco & Companhia, ano 1, n. 11, Dez., 2004, p.28-33. Disponível em: <http://www.anobril.com.br>

HAVLICA, J.; SAHU, S. “Thermodynamics and Kinetics in the system Ca₄(Al₆O₁₂).(SO₄)-CaSO₄.2H₂O-H₂O up to 75 °C. Proceedings 9th ICCG, New Delhi, Vol. 4, p.157-163 (1992).

IDRISSI, M.; DIOURI, A.; DAMIDOT, D.; GRENECHE, J. M.; TALBI, M. A.; TAIBI, M. (2010). Characterisation of iron inclusion during the formation of calcium sulfoaluminate phase. **Cement and Concrete Research**, 40(8), 1314–1319.

JEWELL, R. B.; RATHBONE, R. F.; ROBL, T. L.; HENKE, KEVIN R. Fabrication and Testing of CSAB Cements in Mortar and Concrete that Utilize Circulating Fluidized Bed Combustion Byproducts. 2009 World of Coal Ash (WOCA) Conference - May 4-7, 2009 in Lexing, KY, USA. Disponível em: <http://www.flyash.info/2009/108-jewell2009.pdf>. Acesso em: 12/10/2012.

LABRINCHA, J. A.; PEREIRA, D. A.; BOÍÁ, C. Materiais à base de alumina obtidos por sintetização de lamelas de anodização e lacagem de alumínio, **Patente**. PN nº 102 573, Aveiro. Mar., 2001.

KACIMI, L.; CYR, M.; CLASTRES, P. (2010). Synthesis of alpha’L-C₂S cement from fly-ash using the hydrothermal method at low temperature and atmospheric pressure. **Journal of hazardous materials**, 181(1-3), 593–601.

KACIMI, L.; SIMON-MASSERON, A.; GHOMARI, A.; DERRICHE, Z.: (2006). Reduction of clinkerization temperature by using phosphogypsum. **Journal of hazardous materials**, 137(1), 129–37.

KIHARA, Y. Associação Brasileira de cimento Portland. Entrevista. 2012. **Coprocessamento de resíduos em fornos de cimento é contribuição da indústria para a sustentabilidade**. Disponível em: <http://www.abcp.org.br/conteudo/imprensa/coprocessamento-de-residuos-em-fornos-de-cimento-e-contribuicao-da-industria-para-a-sustentabilidade>. Acesso em: 26 de março de 2013.

KIHARA, Y. Impacto da normalização do co-processamento de resíduos em fornos de clínquer. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO**, 5, São Paulo, Novembro de 1999. Anais...São Paulo, 1999.

KIHARA, Y.; MARCIANO JR, E. 1995. Qualidade e produtividade na Indústria de Cimento. Informativo ABESC, p. 14-20. Disponível em: <http://www.asocem.org.pe/bivi/sa/dit/icem/qualidade2.pdf>. Acesso em: 24 de março de 2013.

KIRCHHEIM, A. P. **Concretos de cimento Portland branco estrutural: avaliação da carbonatação e absorção capilar**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

KIRCHHEIM, A. P. **C₃A cúbico e ortorrômbico: análise da hidratação in situ e produtos formados**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre.

KLEIN, A. (1966). “Expansive and Shrinkage-Compensated Cements.” US Patent 3251701.

KOHLHAAS, A.; LABAN, AO. (1983). *Cement Handbook* (2nd Edn). Bauverlag GmbH. Wiesbaden und Berlin, Germany.

LABRINCHA, J. A.; PEREIRA, D. A.; BOÍÁ, C. Materiais à base de alumina obtidos por sinterização de lamelas de anodização e lacagem de alumínio, Patente. PN nº 102 573, Aveiro. Mar., 2001b.

LEA, F. M. **The Chemistry of Cement and Concrete**. Ed. Edward Arnold. Great Britain, 1970.

LI, G.S.; WALENTA, G.; GARTNER, E.M.: Formation and hydration of low CO₂ cements based on belite, calcium sulfoaluminate and calcium aluminoferrite, **12th International Congress on the Chemistry of Cement**, Montreal, Canada, paper TH3-15.3, July 8–13, 2007, 12 pp.

LIAO, Y.; WEI, X.; LI, G. (2011). Early hydration of calcium sulfoaluminate cement through electrical resistivity measurement and microstructure investigations. **Construction and Building Materials**, 25(4), 1572–1579.

LIMA, J. A. R. **Avaliação das consequências da produção de concreto no Brasil para mudanças climáticas**. - ed.rev. - São Paulo, 2010. 129 p. Tese (Doutorado) -

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

LIU, X. C.; Li, B. L.; Qi, T.; Liu, X. L.; Li, Y. J.. Effect of TiO₂ on mineral formation and properties of alite-sulphoaluminate cement. **Materials Research Innovations**. 2009. vol 13. p. 6.

LUZ, C. A.; PERA, J.; CHERIAF, M.; ROCHA, J. C. (2007). Behaviour of calcium sulfoaluminate cement in presence of high concentrations of chromium salts. **Cement and Concrete Research**, 37(4), 624–629.

MAJLING, J.; ROY, D.M. The potential of flyash for cement manufacture, Am. Ceram. Soc. Bull. 72 (10) (1993) 77–80.

MALHOTRA, V. M. Making concrete "greener" with fly-ash. *Concrete International*, v.21, n.5, p.61-66. 1999.

MARCHI, M.; COSTA, U. Influence of the calcium sulphate and W/C ratio on the hydration of calcium sulfoaluminate cement. In: **Proceedings of the 13th international congress on the chemistry of cement**. Madrid, Spain; 2011.

MARCIANO, E. Estudo comparativo entre dos resultados obtidos microscopicamente e pelo método de Bogue e suas implicações Boletim informativo de microscopia São Paulo, 1983.

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

MARTÍN-SEDEÑO, M. C.; CUBEROS, A. J. M.; DE LA TORRE, Á. G.; ÁLVAREZ-PINAZO, G.; ORDÓNEZ, L. M., GATESHKI, M.; ARANDA, M. A. G. (2010). Aluminum-rich belite sulfoaluminate cements: Clinkering and early age hydration. **Cement and Concrete Research**, 40(3), 359–369.

MAZZILLI, B. P.; V. SAUEIA; C. NISTI, M.B. Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum. Elsevier: **Journal of Environmental Radioactivity**, n. 49, p. 113-122, 2000.

MEHTA, P. K.; GJTCRV, O. E., "A New Test for Sulfate Resistance of Cements," **Journal of Testing and Evaluation**, JTEVA, Vol. 2, No. 6, Nov. 1974, pp. 510-514.

MEHTA, P. K. Greening of the Concrete Industry for Sustainable Development. **Concrete International**, v.24, n.7. 2002.

MEHTA, P.K. (1980). "Investigation on Energy-Saving Cements." *World Cement Technology*, 11, 167-177.

MEHTA, P. K, MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 2008. São Paulo: IBRACON, 1ª Edição, p. 289-307.

- MICHEL, M.; GEORGIN, J.-F.; AMBROISE, J.; PÉRA, J. (2011). The influence of gypsum ratio on the mechanical performance of slag cement accelerated by calcium sulfoaluminate cement. **Construction and Building Materials**, 25(3), 1298–1304.
- MUNHOZ, F.C.; RENOFIO, A. Uso da gipsita na construção civil e adequação para a P+L. **XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção**. Foz do Iguaçu, PR, 09 a 11 de outubro de 2007.
- NEVILLE, A.M. **Propriedades do concreto**. São Paulo: PINI, 1997, 2ª ed. 828p. (Tradução da 4ª ed. em inglês).
- NOCUŃ-WCZELIK, W.; STOK, A.; KONIK, Z. (2010). Heat evolution in hydrating expansive cement systems. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 101(2), 527–532.
- ODLER, I. **Special inorganic cements, Modern Concrete Technology**, E & FN SPON Editor, 2000.
- OLIVEIRA, H. M. **Materiais para concreto armado**. São Paulo: Grêmio Politécnico, 1971. 1 v. (várias paginações). Bibliografia: p. 3.4 - 3.13.
- OLIVEIRA, M. E. D., B. E. VAUGHAN, et al. Ethanol as fuel: energy, carbon dioxide balances and ecological footprints. **BioScience**, v.55, n.7, p.593-602. 2005.
- PÉRA, J.; AMBROISE, J. (2004). New applications of calcium sulfoaluminate cement. **Cement and Concrete Research**, 34(4), 671–676.
- PEREIRA, F. R.; SEGADÃES, A. M ; LABRINCHA, J. A . **Cimento belítico fabricado exclusivamente a partir de lamas de anodização de alumínio, lamas de estações de tratamento de água potável, lamas de corte de mármore e areia de fundição** (PN-Portugal 103631 - 29/12/2006). 2006.
- PEREIRA, F.R. (2006) - **Valorização de resíduos industriais como fonte alternativa mineral: composições cerâmicas e cimentíceas**. Tese de doutoramento. Aveiro, Universidade de Aveiro, Portugal.
- PETRUCCI, E. G. R. **Materiais de construção**. 4. ed. Porto Alegre: Globo, 1979.
- PHAIR, J.W. (2006). “Green Chemistry for Sustainable Cement Production and Use.” **Green Chemistry**, 8, 763-780.
- POPESCU, C. D.; MUNTEAN, M.; SHARP, J. H. (2003). Industrial trial production of low energy belite cement. **Cement and Concrete Composites**, 25(7), 689–693. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946502000975>
- POTGIETER, H. J.: An Overview of Cement production: How .“green.” And sustainable is the industry? *Environmental Management and Sustainable Development*. ISSN 2164-7682. 2012, Vol. 1, No. 2
- PUERTAS, F.; BLANCO-VARELA, M.T.; GIMÉNEZ-MOLINA, S. 1995. Kinetics of the thermal decomposition of C4A3S in air, **Cem Concr Res** 25(3), 572-580.

QUILLIN, K. (2001). Performance of belite–sulfoaluminate cements. **Cement and Concrete Research**, 31(9), 1341–1349.

RAY, A.; MOJUMDAR, S. C. (2007). The hydration phase and pore structure formation in the blends of sulfoaluminate-belite cement with Portland cement. **Cement and Concrete Research**, 33 (2003) 489–497

Resolução 71/2009-CEMA. Secretaria de Estado do Meio ambiente e Recursos Hídricos do Conselho Estadual do Meio Ambiente do Paraná. Brasil. 2009. **Exigências e os critérios na solicitação e emissão de Autorizações Ambientais para coprocessamento de resíduos em fornos de cimento**. Disponível em: http://www.cema.pr.gov.br/arquivos/File/resolucao_071_site.pdf. Acesso em: 26 de março de 2013.

RIBEIRO, M.J.; TULYAGANOV, D.U.; et al. Recycling of Al-rich industrial sludge in refractory ceramic pressed bodies. *Ceramics International*, v.28, 2002, p. 319–326.
FERREIRA, J.M.F.; OLHERO, S.M. Al-rich sludge treatments towards recycling. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, 2002, p. 2243-49.

RICHARDSON, K.; STEFFEN, W.; SCHELLNHUBER, H.J.; ALCAMO, J.; BARKER, T.; KAMMEN, D.M.; LEEMANS, R.; LIVERMAN, D.; MUNASINGHE, M.; OSMAN-ELASHA, B.; STERN, N.; WAEVER, O., 2009. Synthesis Report from Climate Change: Global Risks, Challenges & Decisions. University of Copenhagen, 10–12 March 2009, Copenhagen, Denmark. Disponível em: <http://climatecongress.ku.dk/pdf/synthesisreport>. Acesso em: 05 de março de 2010

ROCHA, S. D. F.; LINS, V. F. C.; ESPIRITO SANTO, B. C. **Revisão da Literatura: aspectos do coprocessamento de resíduos em fornos de clínquer**. *Rev. Eng. Sanit. Ambient.*, v.16, n.1, jan/mar 2011, 10p. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/esa/v16n1/a03v16n1.pdf>. Acesso em: 29 de julho de 2012.

SAALFELD, H.; DEPMEIER, W. *Kristall und Technik*, 7 (1972) p.229-233, Silicon-free compounds with sodalite structure, Note: Very short S-O bondlength of 1.26 angstroms, Locality: synthetic.

SAHU, S; HAVLIKA, J.; TOMKOVA, V.; MAJLING, J. Hydration behaviour of sulphoaluminate belite cement in the presence of various calcium sulphates, *Termochim. 1991. Acta*, 172 (1), 45-52

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M., 2009. Calcário e Dolomito – Capítulo 16, in *Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações*, Ed. Adão Benvindo da Luz e Fernando A. Freitas Lins. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/agrominerais/livros/16-agrominerais-calcario-dolomito.pdf>. Acesso em: 24 de fevereiro de 2013.

SANTORO, L.; GAROFANO, R.; VALENTI, G.K., “Calcium sulphoaluminate made from phosphogypsum and its hydration properties”. *Proceedings 8th ICCG*, Rio de Janeiro, Vol. 4, p. 389-394 (1986).

SARTOR, M. N. **Caracterização do resíduo de anodização do alumínio como matéria-prima para o desenvolvimento de produtos cerâmicos**, 2006, xi, 61 p. Dissertação: Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais (Área: Materiais Particulados)

SENFF, A.; CASTELA, W.; HAJJAJI, D.; HOTZA, J.A.; LABRINCHA, Formulations of sulfoelite cement through design of experiments, **Construction and Building Materials**, Volume 25, Issue 8, August 2011, Pages 3410-3416, ISSN 0950-0618, 10.1016/j.conbuildmat.2011.03.032.
(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006181100078X>)

SHARP, J.H., C.D. Lawrence and R. Yang, "Calcium sulfoaluminate cements low-energy cements, special cements or what". **Advance in Cement Research**, 11, p. 3-13 (1999).

SILVA, D. A. D. **Efeito dos polímeros HEC e EVA na microestrutura de pastas de cimento Portland**. (Tese de doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001. 263 p.

SILVA, M. R. **Materiais de construção**. 2. ed. rev. São Paulo: PINI, 1991. 267 p., 23 cm. Bibliografia: p. 21-31.

SILVA, P. F. **Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas**, Belo Horizonte, Imprensa Universitária UFMG, 1981.

SNIC - Sindicato Nacional das Indústrias de Cimento. 2010. Relatório Anual 2010. Disponível em: http://www.snic.org.br/pdf/snic-relatorio2010-11_web.pdf. Acesso em: Acesso em 29 de novembro de 2011.

SOUZA, A. C. **"Otimização Global Estocástica Multi-Objetivos na Produção de Cimento com Co-Processamento de Resíduos e Adição de Mineralizadores"**. Exame de Qualificação. Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI – Itajubá-MG, 2007.

STOIBER W. (2003). Communiton technology and energy consumption, part 1. *Cement International* 1(2), 45 - 52

TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. British Library, 1992.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**, London: Thomas Telford, 2ed, 1997, 459 p.

THEISEN, K. (1993). Estimation of cement clinker grindability. Proceedings of the fifteenth International conference on Cement Microscopy, 17-20

TOSTA. L. I.; SOUZA, A. C.; ROGÉRIO, J. S. (2007). Gestão da energia na produção de cimento portland com uso de mineralizadores e combustíveis alternativos. **XXVII ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO**, p. 10.

USGS. U.S. Geological Survey Minerals Yearbook. Volume I - Metals and Minerals. Cement Statistics and Information. 2004. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/myb.html>. Acesso em: 10 de março de 2013.

USGS. U.S. Geological Survey Minerals Yearbook. Volume I - Metals and Minerals. Cement Statistics and Information. 2013. Disponível em: <http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cement/mcs-2013-cemen.pdf>. Acesso em: 08 de julho de 2013.

WANG, Y. M.; SU, M. Z.; ZHANG, L. Sulphoaluminate Cement, Beijing University of Technology Press, Beijing, 1999 (in Chinese).

WINNEFELD, F.; BARLAG, S. (2009). Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 101(3), 949–957.

WINNEFELD, F.; LOTHENBACH, B. Hydration of calcium sulfoaluminate cements - experimental findings and thermodynamic modelling, **Cem. Concr. Res.** 40 (8). (2010) 1239–1247. (2010) 1239–1247.

ZHANG, L.; GLASSER, F.P. Hydration of sulfoaluminate cement at less than 24h. 1999. **Adv. Cem. Res.**, 11(1) 141-155.

ZHANG, P. et al., “The crystal structure of C4A3Š”. Proceedings 9th ICCG, New Delhi, Vol. 3, p. 201-208 (1992).

ZHOU, Q., MILESTONE, N. B.; HAYES, M. (2006). An alternative to Portland Cement for waste encapsulation--the calcium sulfoaluminate cement system. **Journal of hazardous materials**, 136(1), 120–9.

ŽIVICA, V. (2000). Properties of blended sulfoaluminate belite cement. **Construction and Building Materials**, 14(8), 433–437.

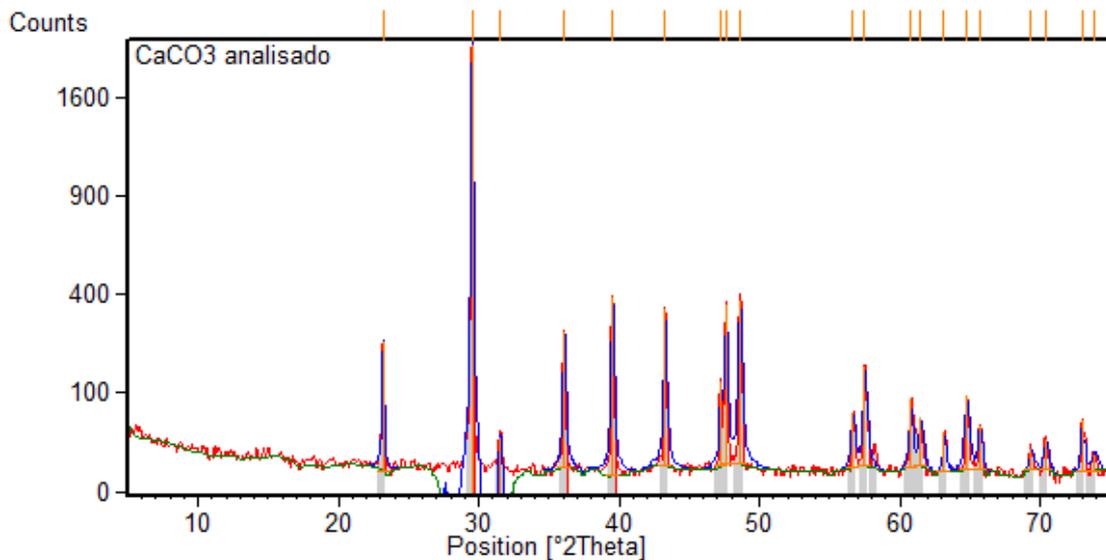
ANEXO I – Resultados da caracterização dos materiais

CaCO₃ carbonato de cálcio P.A.

Measurement Conditions:

Measurement Date / Time:	02/07/2012 12:02:00
Raw Data Origin:	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis:	Gonio
Start Position [°2Th.]:	5,0250
End Position [°2Th.]:	74,9750
Step Size [°2Th.]:	0,0500
Scan Step Time [s]:	1,0000
Scan Type:	Continuous
Offset [°2Th.]:	0,0000
Divergence Slit Type:	Fixed
Divergence Slit Size [°]:	1,0000
Specimen Length [mm]:	10,00
Receiving Slit Size [mm]:	0,1000
Measurement Temperature [°C]:	0,00
Anode Material:	Cu
K-Alpha1 [Å]:	1,54060
K-Alpha2 [Å]:	1,54443
K-Beta [Å]:	1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio:	0,50000
Generator Settings:	40 mA, 40 kV
Diffractometer Type:	XPert MPD
Diffractometer Number:	1
Goniometer Radius [mm]:	200,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]:	91,00
Incident Beam Monochromator:	No
Spinning:	Yes

Main Graphic, Analyze View:



Pattern List:

Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	Scale Factor	Displ. [°Th]
*	01-072-1937	Calcite	CaCO ₃	85	0,907	0,140

Results:

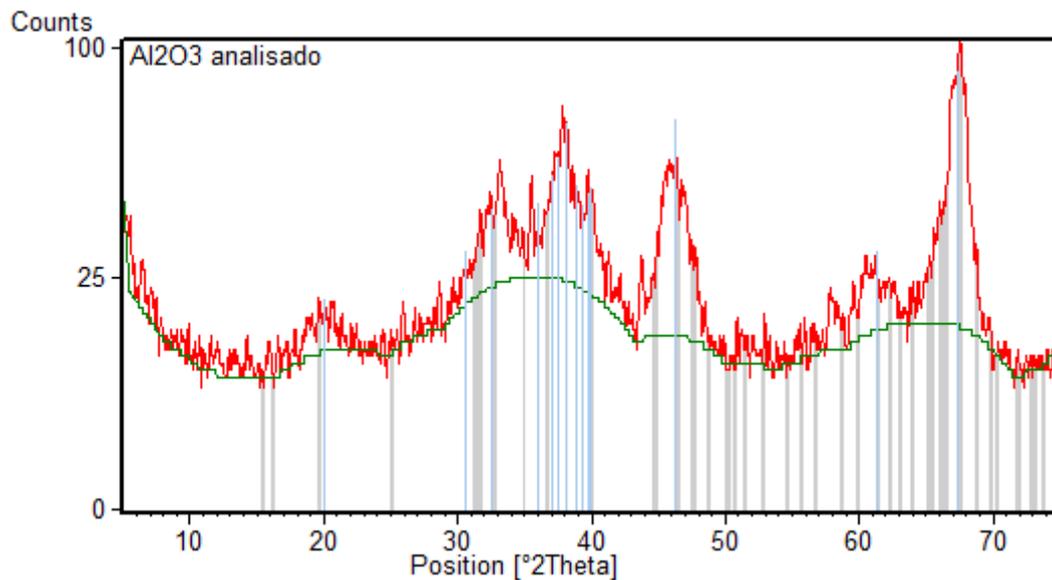
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
23,1658	232,48	0,1476	3,8396	11,04	01-072-1937
29,5112	2105	0,1968	3,02689	100	01-072-1937
31,528	39,11	0,1968	2,83771	1,86	01-072-1937
36,0779	263,19	0,1968	2,4896	12,5	01-072-1937
39,5156	388,22	0,1968	2,28058	18,44	01-072-1937
43,2615	339,3	0,1968	2,09139	16,12	01-072-1937
47,2139	122,22	0,1476	1,92513	5,81	01-072-1937
47,5999	356,38	0,1968	1,91041	16,93	01-072-1937
48,5952	374,12	0,246	1,87359	17,77	01-072-1937
56,641	59,35	0,246	1,62507	2,82	01-072-1937
57,4859	160,14	0,246	1,60318	7,61	01-072-1937
60,7572	84,83	0,1968	1,52446	4,03	01-072-1937
61,4691	50,08	0,2952	1,5085	2,38	01-072-1937
63,1418	34,34	0,1968	1,47251	1,63	01-072-1937
64,7441	91,53	0,2952	1,43989	4,35	01-072-1937
65,6711	41,19	0,246	1,42179	1,96	01-072-1937
69,3459	15,12	0,2952	1,35516	0,72	01-072-1937
70,3839	24,43	0,2952	1,33769	1,16	01-072-1937
72,9669	50,46	0,1968	1,29658	2,4	01-072-1937
73,8467	10,29	0,36	1,28224	0,49	01-072-1937

Al₂O₃ óxido de alumínio P.A.

Measurement Conditions

Measurement Date / Time:	11/07/2012 15:09:00
Raw Data Origin:	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis:	Gonio
Start Position [°2Th.]:	5,0250
End Position [°2Th.]:	74,9750
Step Size [°2Th.]:	0,0500
Scan Step Time [s]:	1,0000
Scan Type:	Continuous
Offset [°2Th.]:	0,0000
Divergence Slit Type:	Fixed
Divergence Slit Size [°]:	1,0000
Specimen Length [mm]:	10,00
Receiving Slit Size [mm]:	0,1000
Measurement Temperature [°C]:	0,00
Anode Material:	Cu
K-Alpha1 [Å]:	1,54060
K-Alpha2 [Å]:	1,54443
K-Beta [Å]:	1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio:	0,50000
Generator Settings:	40 mA, 40 kV
Diffractometer Type:	XPert MPD
Diffractometer Number:	1
Goniometer Radius [mm]:	200,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]:	91,00
Incident Beam Monochromator:	No
Spinning:	Yes

Main Graphic, Analyze View:



Pattern List:

Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	Scale Factor	Displ. [°Th]
*	01-086-1410	Aluminum Oxide	Al ₂ O ₃	38	0,536	0,140

Results:

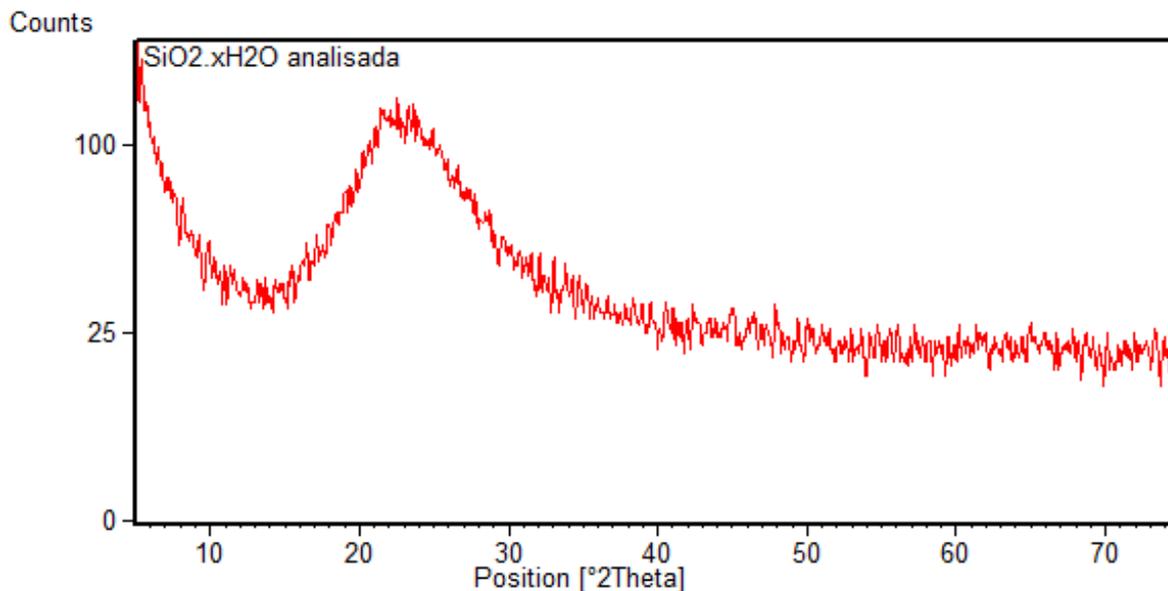
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
-	-	-	-	-	-

SiO₂.xH₂O sílica sintética amorfa P.A.

Measurement Conditions

Measurement Date / Time:	02/07/2012 10:59:00
Raw Data Origin:	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis:	Gonio
Start Position [°2Th.]:	5,0250
End Position [°2Th.]:	74,9750
Step Size [°2Th.]:	0,0500
Scan Step Time [s]:	1,0000
Scan Type:	Continuous
Offset [°2Th.]:	0,0000
Divergence Slit Type:	Fixed
Divergence Slit Size [°]:	1,0000
Specimen Length [mm]:	10,00
Receiving Slit Size [mm]:	0,1000
Measurement Temperature [°C]:	0,00
Anode Material:	Cu
K-Alpha1 [Å]:	1,54060
K-Alpha2 [Å]:	1,54443
K-Beta [Å]:	1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio:	0,50000
Generator Settings:	40 mA, 40 kV
Diffraction Type:	XPert MPD
Diffraction Number:	1
Goniometer Radius [mm]:	200,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]:	91,00
Incident Beam Monochromator:	No
Spinning:	Yes

Main Graphic, Analyze View:

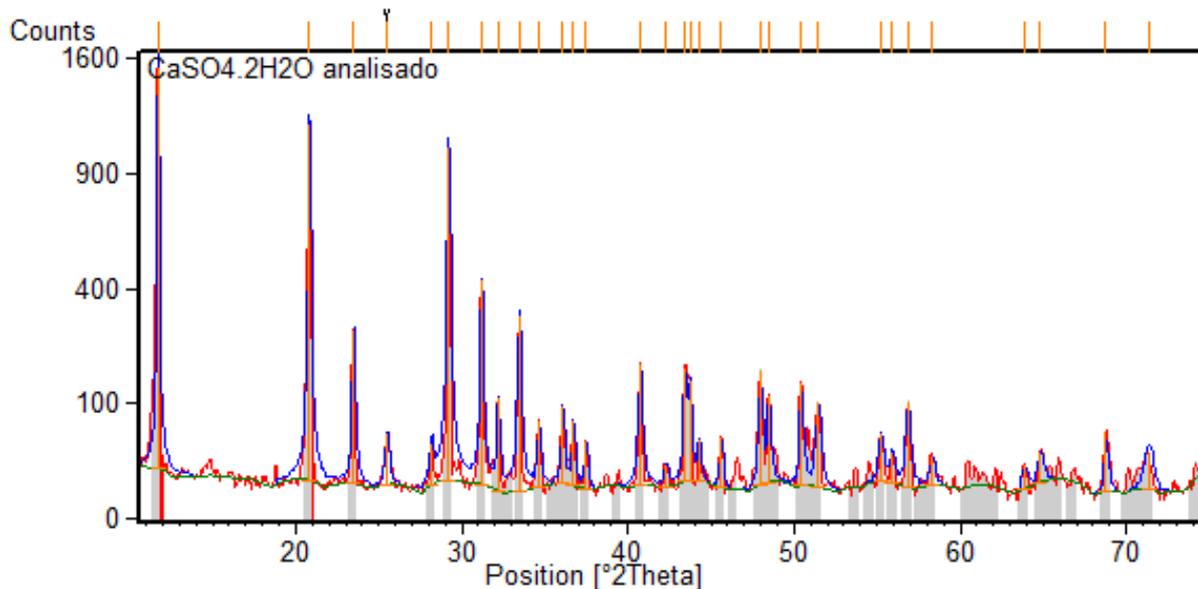


CaSO₄.2H₂O sulfato de cálcio dihidratado P.A.

Measurement Conditions

Measurement Date / Time:	02/07/2012 11:31:00
Raw Data Origin:	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis:	Gonio
Start Position [°2Th.]:	5,0250
End Position [°2Th.]:	74,9750
Step Size [°2Th.]:	0,0500
Scan Step Time [s]:	1,0000
Scan Type:	Continuous
Offset [°2Th.]:	0,0000
Divergence Slit Type:	Fixed
Divergence Slit Size [°]:	1,0000
Specimen Length [mm]:	10,00
Receiving Slit Size [mm]:	0,1000
Measurement Temperature [°C]:	0,00
Anode Material:	Cu
K-Alpha1 [Å]:	1,54060
K-Alpha2 [Å]:	1,54443
K-Beta [Å]:	1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio:	0,50000
Generator Settings:	40 mA, 40 kV
Diffraction Type:	XPert MPD
Diffraction Number:	1
Goniometer Radius [mm]:	200,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]:	91,00
Incident Beam Monochromator:	No
Spinning:	Yes

Main Graphic, Analyze View:



Pattern List:

Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	Scale Factor	Displ. [°Th]
*	00-033-0311	Gypsum, syn	CaSO ₄ .xH ₂ O	76	0,853	0,086

Results:

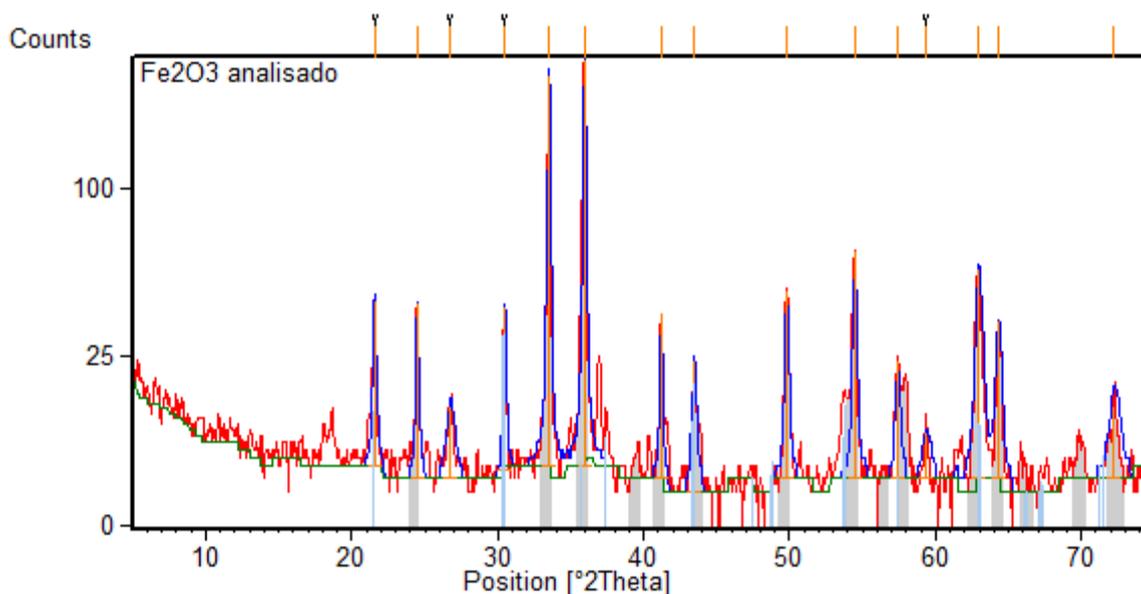
Pos. [°Th.]	Height [cts]	FWHM [°Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
11,7256	1525,23	0,1476	7,54738	100	00-033-0311
20,8271	1171,16	0,1968	4,26518	76,79	00-033-0311
23,4916	258,72	0,1968	3,78708	16,96	00-033-0311
25,5025	48,55	0,246	3,49284	3,18	
28,1976	35,11	0,1968	3,16484	2,3	00-033-0311
29,204	1037,52	0,246	3,05803	68,02	00-033-0311
31,1937	424,78	0,1968	2,86736	27,85	00-033-0311
32,1826	106,09	0,1968	2,78147	6,96	00-033-0311
33,4562	311,9	0,246	2,67844	20,45	00-033-0311
34,6294	65,65	0,1968	2,59034	4,3	00-033-0311
36,0678	88,67	0,1968	2,49027	5,81	00-033-0311
36,7172	66,21	0,1968	2,4477	4,34	00-033-0311
37,4808	39,08	0,1968	2,39958	2,56	00-033-0311
40,7307	174,3	0,246	2,2153	11,43	00-033-0311
42,2774	14,79	0,2952	2,13777	0,97	00-033-0311
43,4142	160,8	0,1968	2,08439	10,54	00-033-0311
43,7247	136,12	0,1968	2,07031	8,92	00-033-0311
44,2845	37,96	0,1968	2,04543	2,49	00-033-0311
45,6129	43,85	0,1968	1,9889	2,87	00-033-0311
47,9588	161,52	0,1968	1,89695	10,59	00-033-0311
48,4728	105,98	0,1968	1,87803	6,95	00-033-0311
50,4122	133,18	0,1968	1,81024	8,73	00-033-0311
51,4537	97,17	0,2952	1,77602	6,37	00-033-0311
55,2067	45,81	0,2952	1,66384	3	00-033-0311
55,9032	24,12	0,2952	1,64475	1,58	00-033-0311
56,8377	97,8	0,2952	1,61991	6,41	00-033-0311
58,3	21,49	0,2952	1,58271	1,41	00-033-0311
63,8456	15,07	0,2952	1,45797	0,99	00-033-0311
64,8249	24,33	0,3444	1,43829	1,59	00-033-0311
68,7643	51,92	0,1968	1,36519	3,4	00-033-0311
71,318	26,65	0,48	1,32136	1,75	00-033-0311

Fe₂O₃ óxido de ferro III (ICO) P.A.

Measurement Conditions

Measurement Date / Time:	11/07/2012 16:28:00
Raw Data Origin:	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis:	Gonio
Start Position [°2Th.]:	5,0250
End Position [°2Th.]:	74,9750
Step Size [°2Th.]:	0,0500
Scan Step Time [s]:	1,0000
Scan Type:	Continuous
Offset [°2Th.]:	0,0000
Divergence Slit Type:	Fixed
Divergence Slit Size [°]:	1,0000
Specimen Length [mm]:	10,00
Receiving Slit Size [mm]:	0,1000
Measurement Temperature [°C]:	0,00
Anode Material:	Cu
K-Alpha1 [Å]:	1,54060
K-Alpha2 [Å]:	1,54443
K-Beta [Å]:	1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio:	0,50000
Generator Settings:	40 mA, 40 kV
Diffraction Type:	XPert MPD
Diffraction Number:	1
Goniometer Radius [mm]:	200,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]:	91,00
Incident Beam Monochromator:	No
Spinning:	Yes

Main Graphic, Analyze View:



Pattern List:

Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	Scale Factor	Displ. [°Th]
*	01-089-8103	Hematite, syn	Fe ₂ O ₃	68	0,691	0,140

Results:

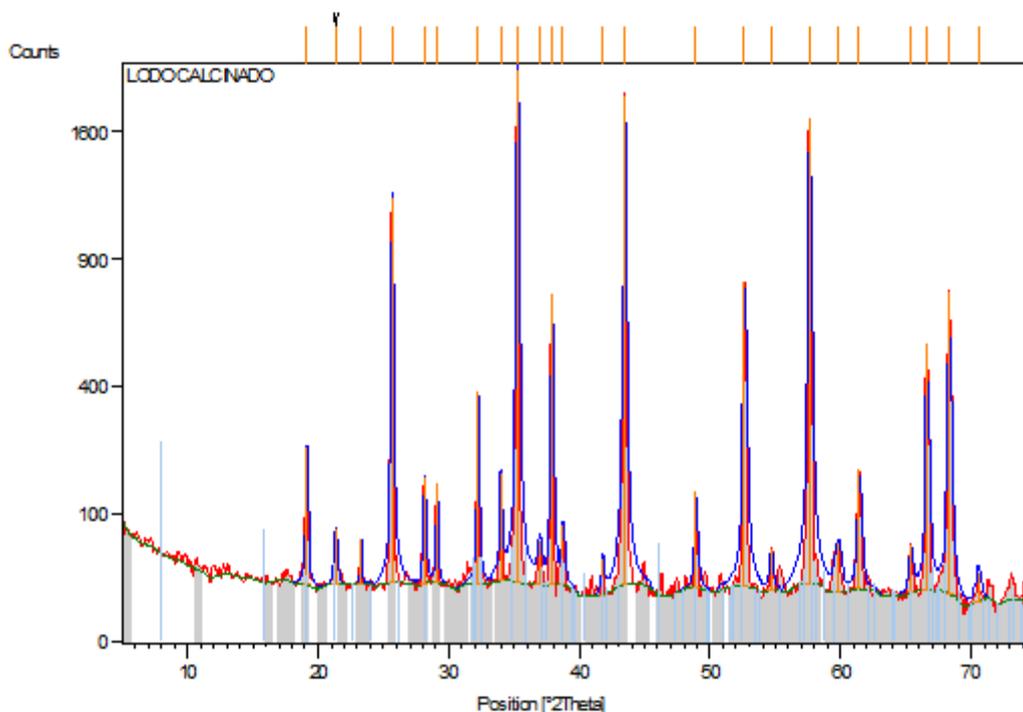
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
21,5565	41,28	0,246	4,12247	21,85	
24,4792	42,02	0,1968	3,63649	22,24	01-089-8103
26,7763	10,44	0,5904	3,3295	5,53	
30,4579	39,61	0,1968	2,93493	20,96	
33,4884	176,34	0,246	2,67594	93,32	01-089-8103
35,9285	188,97	0,246	2,4996	100	01-089-8103
41,1793	37,69	0,1968	2,1922	19,95	01-089-8103
43,4485	22,9	0,2952	2,08283	12,12	01-089-8103
49,7807	46,49	0,246	1,83171	24,6	01-089-8103
54,4294	64,19	0,246	1,68575	33,97	01-089-8103
57,3706	21,88	0,2952	1,60612	11,58	01-089-8103
59,3535	5,73	0,5904	1,55711	3,03	
62,9338	56,4	0,492	1,47687	29,84	01-089-8103
64,2986	34,72	0,3936	1,44878	18,37	01-089-8103
72,2396	10,62	0,72	1,30675	5,62	01-089-8103

Lodo de anodização do alumínio calcinado

Measurement Conditions

Measurement Date / Time:	10/01/2013 11:12:00
Raw Data Origin:	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis:	Gonio
Start Position [$^{\circ}2\theta$.]:	5,0250
End Position [$^{\circ}2\theta$.]:	74,9750
Step Size [$^{\circ}2\theta$.]:	0,0500
Scan Step Time [s]:	1,0000
Scan Type:	Continuous
Offset [$^{\circ}2\theta$.]:	0,0000
Divergence Slit Type:	Fixed
Divergence Slit Size [$^{\circ}$]:	1,0000
Specimen Length [mm]:	10,00
Receiving Slit Size [mm]:	0,1000
Measurement Temperature [$^{\circ}C$]:	0,00
Anode Material:	Cu
K-Alpha1 [\AA]:	1,54060
K-Alpha2 [\AA]:	1,54443
K-Beta [\AA]:	1,39225
K-A2 / K-A1 Ratio:	0,50000
Generator Settings:	40 mA, 40 kV
Diffractometer Type:	XPert MPD
Diffractometer Number:	1
Goniometer Radius [mm]:	200,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]:	91,00
Incident Beam Monochromator:	No
Spinning:	Yes

Main Graphic, Analyze View:



Pattern List:

Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	Scale Factor	Displ. [°Th]
*	01-084-0658	Sodium Aluminum Oxide	Na ₁₇ Al ₅ O ₁₆	11	0,105	0,255
*	01-084-0378	Magnesium Aluminum Oxide	Mg _{0,4} Al _{2,4} O ₄	12	0,009	0,289
*	01-074-2036	Thenardite	Na ₂ SO ₄	70	0,161	0,088
*	01-075-0782	Corundum	Al ₂ O ₃	85	0,912	0,129

Results:

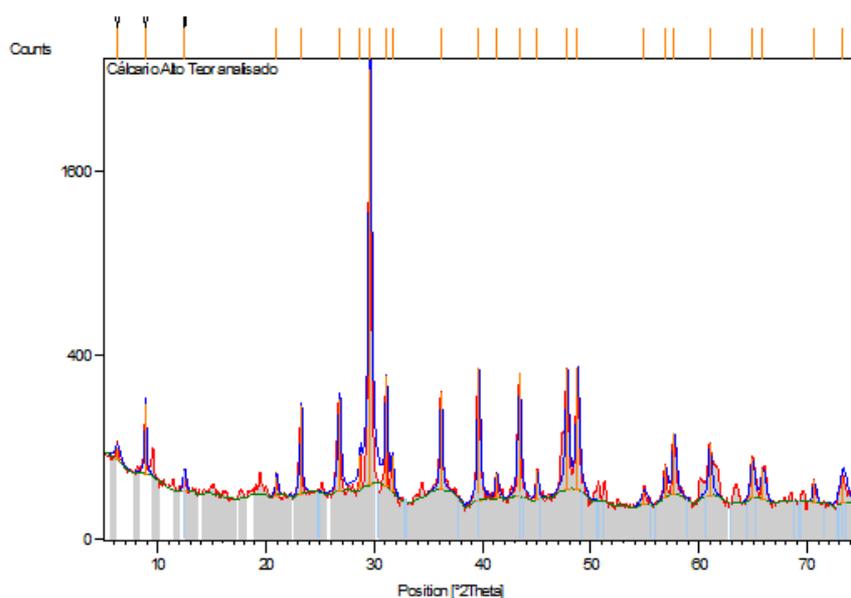
Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
19,134	208,01	0,1968	4,63859	10,39	01-084-0658; 01-084-0378; 01-074-2036
21,334	56,7	0,246	4,16495	2,83	
23,2541	42,97	0,1476	3,82522	2,15	01-074-2036
25,6725	1190,47	0,1968	3,4701	59,47	01-084-0658; 01-075-0782
28,1443	145,79	0,1968	3,17071	7,28	01-074-2036
29,1034	135,66	0,1476	3,06836	6,78	01-074-2036
32,233	360,57	0,1968	2,77724	18,01	01-084-0658; 01-074-2036
33,9576	151,95	0,1968	2,64003	7,59	01-074-2036
35,2517	2001,96	0,246	2,54602	100	01-084-0658; 01-075-0782
36,9243	39,91	0,2952	2,43445	1,99	01-084-0378
37,8739	724,82	0,1968	2,37557	36,21	01-075-0782
38,735	64,28	0,246	2,32472	3,21	01-084-0658; 01-084-0378; 01-074-2036
41,7652	29,35	0,1968	2,16279	1,47	01-075-0782
43,4445	1821,11	0,246	2,08301	90,97	01-075-0782
48,8954	119,23	0,246	1,86279	5,96	01-084-0658; 01-084-0378; 01-074-2036

Calcário

Measurement Conditions

Measurement Date / Time: 10/01/2013 11:39:00
 Raw Data Origin: PHILIPS-binary (scan) (.RD)
 Scan Axis: Gonio
 Start Position [$^{\circ}2\text{Th.}$]: 5,0250
 End Position [$^{\circ}2\text{Th.}$]: 74,9750
 Step Size [$^{\circ}2\text{Th.}$]: 0,0500
 Scan Step Time [s]: 1,0000
 Scan Type: Continuous
 Offset [$^{\circ}2\text{Th.}$]: 0,0000
 Divergence Slit Type: Fixed
 Divergence Slit Size [$^{\circ}$]: 1,0000
 Specimen Length [mm]: 10,00
 Receiving Slit Size [mm]: 0,1000
 Measurement Temperature [$^{\circ}\text{C}$]: 0,00
 Anode Material: Cu
 K-Alpha1 [\AA]: 1,54060
 K-Alpha2 [\AA]: 1,54443
 K-Beta [\AA]: 1,39225
 K-A2 / K-A1 Ratio: 0,50000
 Generator Settings: 40 mA, 40 kV
 Diffractometer Type: XPert MPD
 Diffractometer Number: 1
 Goniometer Radius [mm]: 200,00
 Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]: 91,00
 Incident Beam Monochromator: No
 Spinning: Yes

Main Graphic, Analyze View:



Pattern List:

Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	Scale Factor	Displ. [°Th]
*	01-072-1937	Calcite	CaCO ₃	76	0,822	0,233
*	01-084-1208	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	26	0,100	0,186
*	03-065-0466	Quartz low, syn	SiO ₂	34	0,084	0,122
*	01-077-1390	Titanium Oxide	Ti ₄ O ₇	7	0,109	0,176
*	01-070-1271	Potassium Manganese Oxide	K ₆ Mn ₂ O ₆	16	0,159	0,060

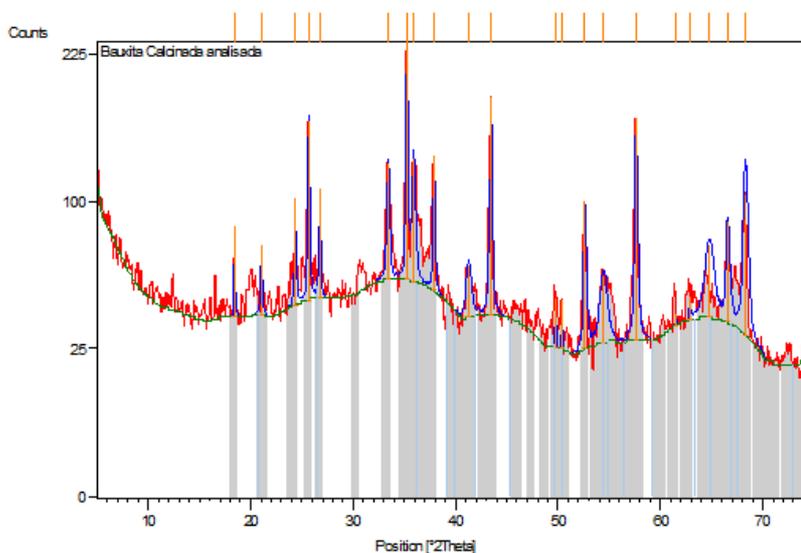
Results:

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
6,2962	27,55	0,5904	14,0381	1,06	
8,877	169,38	0,1968	9,96179	6,52	
12,5035	28,31	0,2952	7,0795	1,09	
20,9764	25,11	0,2952	4,23515	0,97	03-065-0466; 01-077-1390
23,2194	187,39	0,1968	3,83086	7,22	01-072-1937
26,7547	206,03	0,2952	3,33215	7,94	03-065-0466; 01-077-1390; 01-070-1271
28,7159	52,43	0,1968	3,10888	2,02	01-077-1390
29,5937	2596,15	0,246	3,01863	100	01-072-1937; 01-077-1390; 01-070-1271
31,0732	281,78	0,1968	2,8782	10,85	01-084-1208; 01-070-1271
31,6639	55,73	0,1968	2,82584	2,15	01-072-1937; 01-077-1390
36,175	230,64	0,1968	2,48314	8,88	01-072-1937; 01-077-1390; 01-070-1271
39,6395	326,61	0,246	2,27373	12,58	01-072-1937; 03-065-0466; 01-077-1390; 01-070-1271
41,2891	31,04	0,2952	2,18663	1,2	01-084-1208; 01-077-1390; 01-070-1271
43,3826	309,15	0,246	2,08584	11,91	01-072-1937; 01-077-1390; 01-070-1271
45,01	37,8	0,1968	2,01413	1,46	01-084-1208; 01-077-1390; 01-070-1271
47,7795	315,34	0,2952	1,90365	12,15	01-072-1937; 01-077-1390; 01-070-1271
48,7603	323,61	0,2952	1,86763	12,46	01-072-1937; 01-077-1390; 01-070-1271
54,9174	14,12	0,5904	1,67192	0,54	03-065-0466; 01-070-1271
56,8719	43,49	0,246	1,61902	1,68	01-072-1937; 01-070-1271
57,6757	107,59	0,3444	1,59835	4,14	01-072-1937; 01-070-1271
60,9536	84,4	0,2952	1,52002	3,25	01-072-1937; 01-070-1271
64,8647	56,36	0,3444	1,4375	2,17	01-072-1937; 01-084-1208; 01-070-1271
65,871	40,06	0,3936	1,41796	1,54	01-072-1937; 01-084-1208; 03-065-0466; 01-070-1271
70,5961	24,99	0,2952	1,33419	0,96	01-072-1937; 01-084-1208; 01-070-1271
73,261	30,54	0,6	1,29104	1,18	01-072-1937; 03-065-0466; 01-070-1271

Bauxita calcinada

Measurement Conditions

Measurement Date / Time: 10/01/2013 10:46:00
 Raw Data Origin: PHILIPS-binary (scan) (.RD)
 Scan Axis: Gonio
 Start Position [$^{\circ}2\theta$.]: 5,0250
 End Position [$^{\circ}2\theta$.]: 74,9750
 Step Size [$^{\circ}2\theta$.]: 0,0500
 Scan Step Time [s]: 1,0000
 Scan Type: Continuous
 Offset [$^{\circ}2\theta$.]: 0,0000
 Divergence Slit Type: Fixed
 Divergence Slit Size [$^{\circ}$]: 1,0000
 Specimen Length [mm]: 10,00
 Receiving Slit Size [mm]: 0,1000
 Measurement Temperature [$^{\circ}C$]: 0,00
 Anode Material: Cu
 K-Alpha1 [\AA]: 1,54060
 K-Alpha2 [\AA]: 1,54443
 K-Beta [\AA]: 1,39225
 K-A2 / K-A1 Ratio: 0,50000
 Generator Settings: 40 mA, 40 kV
 Diffractometer Type: XPert MPD
 Diffractometer Number: 1
 Goniometer Radius [mm]: 200,00
 Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]: 91,00
 Incident Beam Monochromator: No
 Spinning: Yes

Main Graphic, Analyze View:

Pattern List:

Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	Scale Factor	Displ. [°Th]
*	01-075-1865	Aluminum Oxide	Al ₂ O ₃	68	0,877	0,140
*	01-089-8104	Hematite, syn	Fe ₂ O ₃	64	0,446	0,140
*	03-065-0466	Quartz low, syn	SiO ₂	19	0,199	0,140
*	01-071-0281	Titanium Oxide	Ti ₂ O ₃	16	0,142	0,140
*	01-089-4922	Magnesium Manganese Oxide	Mg ₆ MnO ₈	40	0,381	0,140

Results:

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Matched by
18,4189	47,5	0,1354	4,81704	25,63	01-089-4922
21,0255	34,94	0,2451	4,22537	18,86	03-065-0466; 01-089-4922
24,3441	60,7	0,2283	3,65637	32,76	01-089-8104
25,6576	118,44	0,1968	3,47208	63,91	01-075-1865
26,7006	64,2	0,2293	3,33878	34,65	03-065-0466
33,3876	73,95	0,2952	2,68379	39,91	01-089-8104; 01-071-0281
35,2244	185,31	0,1968	2,54794	100	01-075-1865; 01-089-4922
35,8841	78,13	0,3936	2,5026	42,17	01-089-8104
37,8647	84,93	0,1968	2,37613	45,83	01-075-1865
41,2454	24,58	0,5904	2,18884	13,26	01-089-8104
43,4188	146,38	0,246	2,08418	79	01-089-8104; 01-075-1865; 01-089-4922
49,725	20	0,09	1,83363	10,79	01-089-8104
50,325	19	0,09	1,81317	10,25	03-065-0466
52,5914	75,53	0,2952	1,74025	40,76	01-075-1865
54,3987	29,18	0,7872	1,68663	15,75	01-089-8104; 01-071-0281
57,572	137,19	0,2952	1,60098	74,03	01-089-8104; 03-065-0466; 01-075-1865
61,475	5	0,09	1,50837	2,7	01-075-1865; 01-071-0281
62,825	10	0,09	1,47917	5,4	01-089-8104; 01-089-4922
64,725	35,8	1,0112	1,44027	19,32	01-071-0281
66,5405	53,2	0,3936	1,40531	28,71	01-089-8104; 01-075-1865
68,2435	74,42	0,48	1,3732	40,16	03-065-0466; 01-075-1865
74,175	2	0,09	1,27843	1,08	01-075-1865; 01-071-0281; 01-089-4922