

NATACHA CRISTINA NASCIMENTO FARIA

**Rejeito de minério de ferro como substituto de argila na produção de
Clínquer Portland e sua caracterização por método laboratorial
integrado**

SÃO PAULO

2024

NATACHA CRISTINA NASCIMENTO FARIA

**Rejeito de minério de ferro como substituto da argila na produção de
Clínquer Portland e sua caracterização por método laboratorial
integrado**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em ciências – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (Engenharia de Construção Civil e Urbana).

Área de concentração:

Engenharia de Construção Civil e
Urbana

Orientador:

Prof. Dr. Antonio Carlos Vieira Coelho

Co-orientadora:

Profa. Dra. Maria Alba Cincotto

SÃO PAULO

2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 09 de Janeiro de 2024

Assinatura do autor: Natacha e. Nascimento Faria

Assinatura do orientador: 

Catálogo-na-publicação

Faria, Natacha Cristina Nascimento

Rejeito de minério de ferro como substituto de argila na produção de Clínquer Portland e sua caracterização por método laboratorial integrado / N. C.

N. Faria -- versão corr. -- São Paulo, 2024.

151p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Construção Civil.

1.Clínquer 2.Cimento 3.Rejeitos de mineração I.Universidade de São Paulo.
Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção CivilIII.t.

NATACHA CRISTINA NASCIMENTO FARIA

**Rejeito de minério de ferro como substituto da argila na produção de
Clínquer Portland e sua caracterização por método laboratorial
integrado**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em ciências – Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (Engenharia de Construção Civil e Urbana).

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Antonio Carlos Veira Coelho (Orientador)

Universidade de São Paulo/ USP

Prof. Dr. Sandro Marden Torres

Universidade Federal da Paraíba/ UFPB

Dra. Silvia Regina Soares da Silva

Votorantim Cimentos

SÃO PAULO

2024

A Deus que transformou
minhas lágrimas em fortaleza. Me
fez forte e mostrou que o caminho é
ter fé e perseverar!

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar minha família, que sempre será meu alicerce. Sem palavras para agradecer a minha mãe, que ofereceu todas as oportunidades para que eu chegasse até aqui, chances das quais ela não teve na vida. Ela nunca mediu esforços e sempre acreditou e isso me tornou forte e segura dos meus propósitos. Te amo mãe, obrigado!

Outro anjo da minha vida, este que Deus colocou durante meu caminho, meu marido, que em 15 anos também nunca hesitou em me ajudar e soube me acolher e me acalmar em todos os dias tristes e desanimadores. De forma alguma eu chegaria aqui sem seu companheirismo e amor. Obrigado, te amo hoje e sempre!

Ninguém decide sobre os rumos da vida, e agradeço ao meu pai, que me deixou muito cedo, por me ensinar que ser bom e fazer amigos nos faz mais forte. E que a vida, ela pode ser rápida, mas precisamos fazer algo para sermos lembrados. Minha estrelinha, eu te amo!

Agradeço aos amigos que o mestrado me proporcionou. Alana, Dani e Natália por me ouvirem e entender todas as minhas angústias, minhas dores, e de certa forma me ajudar a seguir em frente. Lucas e Jordão por estarem sempre presentes quando eu precisei, pelo apoio, força e ajuda. Aos colegas pesquisadores, César Romano e Valdir que contribuíram muito ao meu trabalho e me ajudaram na finalização do artigo. A todos os outros amigos da pós-graduação que em algum momento cruzaram meu caminho e me ajudaram com ensaios e nos estudos.

Ao meu orientador Professor Antonio C. V. Coelho, que com sua experiência e serenidade soube me apoiar e me conduzir em diversas situações, algumas das quais me sentia um pouco perdida. Ao meu Professor Sérgio C. Ângulo, que ensinou sobre como aproveitar minhas qualidades para realizar um bom trabalho, me auxiliou em projetos e no meu artigo, e me deu suporte em momentos delicados da minha vida.

A minha co-orientadora Maria Alba Cincotto, que nos deixou a pouco tempo, mas que me preparou de muitas formas. E impossível não aprender com ela, um segundo de conversa você aprende a como se comportar, como estudar, como escrever, que gesso é “gipsita”, e que nada na vida se conquista sem sacrifícios e esforços.

Minha eterna gratidão aos meus professores. Todos vocês são referência para mim, como pesquisadora e como pessoa. Obrigado por me dar a honra de ser orientada por vocês!

Aos técnicos da USP, Adilson, Vavá e Mario (civil), Rubens, Lívio e Danilo (PMT) que sempre nos ajudam sejam qual for nossa dificuldade, muitas das vezes são a luz no fim do túnel de nossos problemas de laboratório. Aos funcionários da secretária, manutenção, limpeza e segurança da USP. Mas, em especial, a minha “salvadora”, Wandrea D. Moreira, que sempre tem solução para os nossos problemas acadêmicos, obrigado por eliminar preocupações do meu dia a dia e ser uma amiga e conselheira.

Aos membros da banca examinadora Prof. Sandro Marden Torres e a Dra. Silvia Regina Soares da Silva que aceitaram participar desse trabalho com suas valiosas contribuições.

Todas as pessoas que em algum momento fizeram algo para tornar meu dia um pouco melhor, muito obrigado, porque vivemos em um mundo onde pequenas atitudes podem mudar vidas.

Consagre ao Senhor
tudo o que você faz,
e os seus planos serão bem-sucedidos.

Provérbios 16:3

Ciclos se encerram,
aprendizados se agregam e,
sonhos se constroem.

Autoria própria

RESUMO

Os rejeitos de minério de ferro (IOT) constituem um importante problema ambiental devido aos grandes volumes de resíduos gerados pela indústria de mineração. Portanto, avaliar as possibilidades de reciclagem desses rejeitos pode trazer benefícios ambientais e econômicos. O IOT brasileiro possui alto teor de óxido de ferro (HI-IOT, sigla de *high iron – iron ore tailings*), o que difere de outros estudos da literatura, podendo ser utilizado na composição de matéria-prima para produção de clínquer Portland para reduzir o uso de matérias-primas primárias não renováveis e de corretivos. Este estudo utilizou um fator de saturação de cal fixo (LSF) para manter o teor de alita em ~65% e um método laboratorial integrado em escala reduzida para caracterizar sistematicamente os ligantes em termos de propriedades físicas, químicas, mineralógicas e a alta resistência inicial do cimento Portland em termos de reatividade e propriedades mecânicas (resistência, módulo de elasticidade). Os teores de HI-IOT incorporados foram 5%, 7,5% e 10% na farinha crua para a produção do clínquer. O cimento produzido apresentou ótimos resultados para a incorporação de 7,5% de HI-IOT no clínquer, ou seja, substituição de aproximadamente 32% em massa de argila. A evolução da resistência mecânica foi obtida por teste em escala reduzida e foram obtidos resistência a compressão de 34,8 MPa aos 3 dias, 54,10 MPa aos 7 dias e 71,20 MPa aos 28 dias, compatíveis com cimento Portland padronizado de alta resistência inicial. O uso de 10% DE HI-IOT demonstra potencial como cimento baixo calor de hidratação, com resistência mecânica satisfatória (cimento classe 32 MPa aos 28 dias) e maior resistência após 90 dias quando comparado aos demais. Embora os testes de laboratório tenham sido conduzidos em escala reduzida, os resultados forneceram informações valiosas sobre o potencial de evolução de reatividade e para aplicação em escala industrial.

Palavras-chave: rejeitos de minério de ferro, clínquer Portland, economia circular, recursos não renováveis, testes em escala reduzida.

ABSTRACT

Iron ore tailings (IOT) are a significant environmental issue due to the large waste volumes generated by the mining industry. Therefore, evaluating possibilities for recycling these tailings could lead to environmental and economic benefits. Brazilian's IOT has high iron oxide (HI-IOT) content which differs from other literature studies, and it can be used in the raw material composition for clinker Portland production to reduce the use of primary non-renewable raw materials and correctives. This study used a fixed lime saturation factor (LSF) to maintain the alite content at ~65% and an integrated, reduced-scale laboratory method to characterize systematically the clinkers in terms of physical, chemical, mineralogical properties, and the high initial strength Portland cement in terms of reactivity and mechanical properties (strength, elastic modulus). The incorporated HI-IOT contents were 5wt.%, 7.5wt.%, and 10wt.% in raw meal to produce the clinker. The cement produced showed optimal results for the incorporation of 7.5wt% of HI-IOT in the clinker, i.e., approximately 32 %wt.-clay substitution. The mechanical strength evolution was evaluated by a reduced-size test and obtained compressive strength of 34.8 MPa at 3 days-age, 54.10 MPa at 7 days-age, and 71.20 MPa at 28-days values compatible with standardized high initial strength Portland cement. The use of 10wt.% HI-IOT demonstrates potential as low hydration heat cement with satisfactory mechanical strength (a 32 MPa class cement type at 28 days), and the highest strength after 90 days when compared to the others. Although the laboratory tests were conducted on a reduced scale, the results provided valuable insights into the reactivity and strength evolution potential for industrial-scale application.

Keywords: iron ore tailings; clinker Portland; circular economy; non-renewable resources; reduced-scale tests.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1-1. Exportações de produtos de origem mineral para balança mineral Brasileira no ano de 2019. ----- | 28 |
| Figura 1-2. Geração de resíduos minero-metalúrgicos em milhões de toneladas. ----- | 29 |
| Figura 1-3. Ocorrências de referências que envolvem o termo IOT no mundo. O peso de cada ocorrência é apresentado pelo tamanho dos círculos. ----- | 31 |
| Figura 1-4. Diagrama ternário (SiO_2 - Fe_2O_3 - Al_2O_3) da composição química de IOT aplicados aos materiais cimentícios. Dados normalizados para os óxidos presentes. ----- | 32 |
| Figura 2-1. Teores médios (%) de CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 e da soma destes óxidos (total) de matérias-primas alternativas em clínquer Portland. ----- | 41 |
| Figura 2-2. Diagrama ternário CaO – SiO_2 – Fe_2O_3 da composição química (%) de materiais alternativos aplicação na produção de clínquer Portland. Dados normalizados. ----- | 41 |
| Figura 2-3. Diagrama ternário CaO – SiO_2 – Al_2O_3 da composição química (%) de materiais alternativos aplicação na produção de clínquer Portland. Dados normalizados. ----- | 42 |
| Figura 3-1. Reações químicas principais durante a formação de clínquer Portland. ----- | 44 |
| Figura 3-2. Proporções indicativas de minerais presentes durante a conversão de farinha crua em clínquer. Cristobalita (Cr) é um polimorfo de quartzo de alta temperatura. ----- | 45 |
| Figura 3-3. Diagrama de equilíbrio de fases do SiO_2 . Linhas tracejadas indicam metaestabilidade. ----- | 46 |
| Figura 3-4. Esquema das mudanças de microestrutura durante o LPS. A) condição inicial, b) estado sólido inicial, c) reorganização dos grãos sólidos após início da fusão, d) densificação e remoção de poros e densificação final. ----- | 47 |
| Figura 3-5. A) Diagrama de clínquer em $1338\text{ }^\circ\text{C}$ (linhas sólidas são os teores de fase líquida (%)) e linhas tracejadas são os teores da fração de silicatos (%), e b) Diagrama de clínquer em $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (linhas sólidas são os teores da fração intersticial (%)) e linhas tracejadas são os teores de fase líquida (%). ----- | 50 |
| Figura 3-6. Estrutura cristalina monoclinica do C_3S . Autor da estrutura citado na figura. ----- | 54 |
| Figura 3-7. Estruturas polimórficas do C_3S . Letras indicam a simetria cristalográfica formal (T = triclinico; M = monoclinico; R = romboédrico) e os subscritos numerais designam variantes de uma simetria particular. ----- | 55 |
| Figura 3-8. (a) Relação de MgO para SO_3 em clínqueres identificando a presença dos polimorfos monoclinicos (M_1 e M_3). (b) Polimorfos predominantes por região nas amostras. - | 56 |
| Figura 3-9. Fotomicrografia de clínquer: a) clínquerização em temperatura máxima alta, longo tempo de queima, baixa taxa de aquecimento, resfriamento lento, b) clínquerização em temperatura máxima alta, longo tempo de queima, baixa taxa de aquecimento, resfriamento | |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| rápido a moderadamente rápido e c) clínquerização em temperatura máxima moderadamente alta, tempo de queima longo, taxa de aquecimento moderadamente lenta e resfriamento moderadamente rápido. ----- | 57 |
| Figura 3-10. Diagrama esquemático das correspondências geométricas e de treliça para os cinco polimorfos de Ca_2SiO_4 . ----- | 58 |
| Figura 3-11. Estrutura cristalina do $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Autor da estrutura citado na figura.----- | 59 |
| Figura 3-12. Microestrutura de cristais de belita vistas por microscopia óptica: a) grãos do tipo I e b) grãos do tipo II. ----- | 59 |
| Figura 3-13. Estrutura cristalina do C_3A cúbico. Autor da estrutura citado na figura.----- | 60 |
| Figura 3-14. Fotomicrografia de clínquer com seta indicando o aluminato tricálcico. ----- | 61 |
| Figura 3-15. Estrutura cristalina do C_4AF . Autor da estrutura citado na figura. ----- | 62 |
| Figura 3-16. Fotomicrografia da matriz de clínquer em temperatura máxima elevada, tempo de queima longo, taxa de aquecimento lenta e resfriamento de rápido a moderadamente rápido.-- | 63 |
| Figura 4-1 – Etapas do estudo: I, II, III e IV.----- | 66 |
| Figura 4-2 – Matérias-primas utilizadas para produção de clínquer Portland. Da esquerda para direita: CaCO_3 , argila e HI-IOT. ----- | 66 |
| Figura 4-3 – Difratogramas de raios X ($10^\circ - 70^\circ 2\theta$) da argila. Em parênteses são identificadas as estruturas cristalinas do banco de dados COD. ----- | 70 |
| Figura 4-4. Difratogramas de raios X ($10^\circ - 70^\circ 2\theta$) do HI-IOT. Em parênteses são identificadas as estruturas cristalinas do banco de dados COD. ----- | 70 |
| Figura 4-5. Difratogramas de raios X ($10^\circ - 70^\circ 2\theta$) do HI-IOT. Em parênteses são identificadas as estruturas cristalinas do banco de dados COD. ----- | 70 |
| Figura 4-6. Distribuição do tamanho de partículas, distribuição discreta (a) distribuição acumulada (b).----- | 72 |
| Figura 4-7. Proporção das matérias-primas em virtude do teor HI-IOT incorporado na mistura crua.----- | 75 |
| Figura 4-8. Etapas de preparação da mistura crua. Pesagem (A), mistura e homogeneização (B), pellets úmidos (C) e secos (D). ----- | 76 |
| Figura 4-9. Forno estático EDG F1700 (A) e amostras sendo retirados do forno (B).----- | 77 |
| Figura 4-10. Quantidade de massa (%) utilizada no experimento por tipo de ensaio. Ensaio mecânicos e de reatividade foram realizados em pastas cimentícias que demandavam as maiores quantidades.----- | 78 |
| Figura 4-11. Clínqueres finais (A) e amostras moídas (B). ----- | 78 |
| Figura 4-12. Diferentes fases de hidratação do cimento visto por calorimétrica isotérmica. Exemplo de clínquer ($\text{C}_3\text{S} = 65\%$, $\text{C}_2\text{S} = 14\%$, $\text{C}_3\text{A} = 14\%$ e $\text{C}_4\text{AF} = 5\%$). DS é o pico de depleção de sulfato.----- | 83 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 4-13. Amostras imersas em solvente para paralisação (A). Amostras após a paralisação (B). ----- | 84 |
| Figura 4-14. Moldes de silicone para corpos de prova (amostras) cúbicos (1cm ³)(A) e corpos de prova (amostras) submersos em água, em cura (B).----- | 86 |
| Figura 4-15. Corpos de prova (amostras) recém moldados (A) e após 24 h (B). Cubos conformados (C). ----- | 86 |
| Figura 4-16. Estrutura de aplicação de carga do PLT-LVDT. ----- | 87 |
| Figura 4-17. Aparato do ensaio PLT-LVDT.----- | 88 |
| Figura 4-18. Fraturas observados no estudo: tripla, dupla e inválida. ----- | 88 |
| Figura 4-19. Fator de correlação entre resistência à tração (S _t) e à compressão (S _c) versus resistência à compressão (a) e conversão de escala e de tração para compressão do PLT-LVDT (b).----- | 90 |
| Figura 5-1. Relação entre composição química dos clínqueres pela dosagem da mistura bruta (estimados) e por FRX (experimentais) (a) e a diferença absoluta de seus principais óxidos (b). ----- | 93 |
| Figura 5-2. Módulos químicos dos clínqueres (a) e a relação entre os teores de MA e HI-IOT na farinha crua (b). FSC = fator de saturação da cal, MH = módulo de hidraulicidade, MS = módulo de sílica e MA = módulo de alumina. ----- | 94 |
| Figura 5-3. Teor de fase líquida em diferentes temperaturas durante a queima (a). Ajuste linear entre o conteúdo de MA (abaixo de 1,38) e o conteúdo de fase líquida (b). ----- | 95 |
| Figura 5-4. Difratogramas (10° - 70° 2θ) dos clínqueres. Dados normalizados para Intensidade máxima. Alita (A), Belita (B), Ferrita (F) and Aluminato (L). ----- | 96 |
| Figura 5-5. Regiões angulares dos difratogramas representativos de ferrita (a) e aluminato de cálcio (b). ----- | 97 |
| Figura 5-6. Regiões angulares dos difratogramas representativos de silicatos de cálcio isolados: belita (a) e alita (b - d).----- | 97 |
| Figura 5-7. Resultados de QXRD para as fases de silicatos (a) e fases intersticiais (b) dos clínqueres. Incertezas de Robin round do método de Rietveld (6,5 %; 5,5 %; 2,5 %; 1,6 % para alita, belita, aluminato e ferrita, respectivamente) (LEÓN-REINA et al., 2009). ----- | 99 |
| Figura 5-8. Aspecto geral dos clínqueres mostrando as zonas regulares e irregulares de belita. Belita (B), alita (A), zona intersticial (F) e poros (P). Aumento 100x (1,0 x 1,0 mm).----- | 100 |
| Figura 5-9. Aspecto geral dos clínqueres mostrando as zonas de alita (A). Belita (B), alita (A), zona intersticial (F) e poros (P). Aumento 250x (0,62 x 0,62 mm), 400x (0,41 x 0,41 mm), 600x (0,24 x 0,24 mm) e 250x para CI ₀ , CI ₅ , CI _{7,5} e CI ₁₀ , respectivamente. ----- | 101 |
| Figura 5-10. Aspecto geral dos clínqueres mostrando as zonas de fases intersticiais. Aumento de 600x (0,24 x 0,24 mm).----- | 101 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 5-11. Correlação entre relação mineral com teor de HI-IOT na mistura crua (a) e com teor de fase líquida teórico em 1.338°C (b).----- | 102 |
| Figura 5-12. Distribuição do tamanho de partículas, distribuição discreta (a) distribuição acumulada (b).----- | 103 |
| Figura 5-13. Fluxo de calor das amostras do grupo A (CI ₀ e CI ₅) (a) e do grupo B (CI _{7,5} e CI ₁₀) (b) para as rotas 1, 2 e 3 de dosagem de sulfato.----- | 105 |
| Figura 5-14. Fluxo de calor e calor acumulado para 4,5% de gipsita adicionada (rota 1).----- | 106 |
| Figura 5-15. Composição mineralógica (em massa) de cimentos anidros. ----- | 107 |
| Figura 5-16. Fluxo de calor (eixo à esquerda) e calor acumulado (eixo à direita) durante as primeiras horas de hidratação (a) e relação entre o calor liberado e o teor de HI-IOT; as linhas tracejadas foram ajustadas para o eixo y (b).----- | 109 |
| Figura 5-17. Resultados de DTG das pastas de cimento hidratadas: CI ₅ – GC (a), CI _{7,5} – GC (b).----- | 111 |
| Figura 5-18. Resultados de DTG das pastas de cimento hidratadas: CI ₁₀ – GC (a) e CPV (b). ----- | 111 |
| Figura 5-19. Teor de portlandita das pastas de cimento hidratadas. ----- | 112 |
| Figura 5-20. Teor de água quimicamente combinada (a) e grau de hidratação (b) das pastas de cimento hidratadas.----- | 113 |
| Figura 5-21. Relação entre teor de HI-IOT na mistura crua com o teor de portlandita (a) e grau de hidratação (b). ----- | 113 |
| Figura 5-22. Evolução da resistência à compressão no tempo (a) e ganho de resistência (%) no período avaliado (normalizado para 100% em 104 dias) (b).----- | 115 |
| Figura 5-23. Módulo de elasticidade médio das pastas de cimento hidratadas.----- | 116 |
| Figura 5-24. Correlação entre módulos de elasticidade médio (a) e resistência à compressão média (b) com o teor de HI-IOT na mistura crua. ----- | 116 |
| Figura 5-25. Probabilidade de falha da resistência mecânica e parâmetros de Weibull para idade de 3 dias (a) e 14 dias (b). As linhas pontilhadas são linhas de referência.----- | 117 |
| Figura 5-26. Probabilidade de falha da resistência mecânica e parâmetros de Weibull para idade de 28 dias (a) e 104 dias (b). A amostra CI ₁₀ -GC corresponde a 91 dias. As linhas pontilhadas são linhas de referência. ----- | 118 |
| Figura 5-27. Distribuição lognormal para o módulo de elasticidade para idade de 3 dias (a) e 14 dias (b). As linhas pontilhadas são linhas de referência.----- | 118 |
| Figura 5-28. Distribuição lognormal para o módulo de elasticidade para idade de 28 dias (a) e 104 dias (b). As linhas pontilhadas são linhas de referência. A amostra CI ₁₀ -GC corresponde a 91 dias. ----- | 119 |
| Figura 5-29. Correlações entre as propriedades mecânicas, resistência à compressão média (a) e módulo de elasticidade médio (b) e o grau de hidratação das pastas de cimento hidratado. ---- | 120 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 5-30. Fração de água combinada versus resistência à compressão (a) e sua relação com o teor de HI-IOT na mistura crua para 40, 50 e 60 MPa (b).----- | 120 |
| Figura 5-31. Difratoogramas na faixa de 5° a 75° 2θ do CI ₅ -GC (a) e do CI _{7,5} -GC (b) em 3, 7, 28 e 104 dias de hidratação. Etringita (1), Monocarboaluminato (2), Portlandita (3), Alita (4), Belita (5), Calcita (6), Aragonita (7) e Ferrita (8).----- | 121 |
| Figura 5-32. Difratoogramas na faixa de 5° a 75° 2θ do CI ₁₀ -GC (a) e do CPV (b) em 3, 7, 28 e 104 dias de hidratação. Etringita (1), Monocarboaluminato (2), Portlandita (3), Alita (4), Belita (5), Calcita (6), Aragonita (7) em CI ₁₀ -GC, Quartzo (7) em CPV e Ferrita (8). ----- | 122 |
| Figura 5-33. Difratoogramas de 8° - 16° 2θ dos cimentos hidratados para CI ₅ – GC (a) e CI _{7,5} – GC (b). Etringita (1), Monocarboaluminato (2) e ferrita (8). ----- | 122 |
| Figura 5-34. Difratoogramas de 8° - 16° 2θ dos cimentos hidratados para CI _{7,5} – GC (a) e CPV (b). Etringita (1), Monocarboaluminato (2) e ferrita (8). ----- | 123 |
| Figura 5-35. Teor de belita (a), alita (a) e ferrita (c) residuais durante a hidratação dos cimentos. ----- | 124 |
| Figura 5-36. Composição volumétrica das pastas de cimento hidratadas: CI ₅ -GC (a) e CI _{7,5} – GC (b). Calcita (C) e Aragonita (R). Relação a/s = 0,5. ----- | 126 |
| Figura 5-37. Composição volumétrica das pastas de cimento hidratadas: CI ₁₀ – GC (a) e CPV (b). Calcita (C) e Aragonita (R). Relação a/s = 0,5. ----- | 126 |
| Figura 5-38. Resistência à compressão vs. porosidade capilar.----- | 127 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 2-1. Principais constituintes do clínquer Portland. ----- | 33 |
| Tabela 2-2. Principais minerais presentes nas matérias-primas do clínquer. ----- | 37 |
| Tabela 3-1. Influência do Al_2O_3 e Fe_2O_3 no teor de fase líquida em função da temperatura com base em (HERATH BANDA; GLASSER, 1978).----- | 50 |
| Tabela 3-2. Modificações da estrutura cristalina do C_3A , de fórmula geral $Na_{2x}Ca_{3-x}Al_2O_6$.----- | 61 |
| Tabela 4-1 – Resultados do ensaio de lixiviação do HI-IOT.----- | 67 |
| Tabela 4-2 – Composição química (%) das matérias-primas com perda ao fogo (PF).----- | 68 |
| Tabela 4-3 – Análise quantitativa mineralógica (%) pelo método de Rietveld com identificação das estruturas cristalinas das matérias-primas. ----- | 71 |
| Tabela 4-4. Módulos químicos das misturas cruas e a composição mineralógica esperada dos clínqueres por Bogue. ----- | 74 |
| Tabela 4-5. Composição e identificação dos clínqueres (%).----- | 75 |
| Tabela 4-6. Caracterização físico, química e mineralógica do CPV-ARI.----- | 82 |
| Tabela 5-1. Composição química experimental obtida por FRX. Perda ao fogo (PF). ----- | 92 |
| Tabela 5-2. Sumário da composição mineral por QXRD dos clínqueres. ----- | 102 |
| Tabela 5-3. Caracterização física dos clínqueres.----- | 103 |
| Tabela 5-4. Teores de gipsita, em relação a massa de clínquer, adotados e as identificações das amostras. ----- | 104 |
| Tabela 5-5. Análise dos resultados da curva de calor das amostras para rota 1. ----- | 107 |
| Tabela 5-6. Características do período de hidratação inicial das pastas de cimento.----- | 108 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------------------------------|------------------------------------------------------|
| A | Notação cimentícia para alumina |
| a/s | Relação água/sólidos |
| ABTN | Associação Brasileira de normas técnicas |
| Al ₂ O ₃ | Óxido de alumínio ou alumina |
| <i>apud</i> | Palavra em latim para “citado por” |
| AQC | Água quimicamente combinada |
| ASE | Área de superfície específica |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| C | Notação cimentícia para CaO |
| C ₂ S | Mineral de clínquer: belita |
| C ₃ A | Mineral de clínquer: aluminato de cálcio |
| C ₃ S | Mineral de clínquer: alita |
| C ₄ AF | Mineral de clínquer: ferrita |
| CaO | Óxido de cálcio |
| CH | Hidróxido de cálcio, inglês <i>Calcium hydroxide</i> |
| CIF | <i>Crystallographic information files</i> |
| CO ₂ | Dióxido de carbono |
| COD | <i>Crystallography Open Database</i> |
| CPI-S | Cimento Portland comum com adição |
| CPV-ARI | Cimento de alta resistência inicial |
| C-S-H | Silicato de Cálcio Hidratado |
| DRX | Difração de raios X |
| Eq. | Equação |
| Eqs. | Equações |
| F | Notação cimentícia para óxido de ferro |
| Fe | Elemento químico Ferro |
| Fe ₂ O ₃ | Óxido de ferro |
| FL | Fase líquida |
| FRX | Fluorescência de Raios X |
| FSC | Fator de saturação de cal |

| | |
|------------------|-------------------------------------------------------|
| GH | Grau de hidratação |
| GOF | <i>Goodness of Fit</i> |
| HI-IOT | <i>High iron - Iron ore tailings</i> |
| ICSD | <i>Inorganic Crystal Structure Database</i> |
| IOT | Denominação internacional de <i>Iron ore tailings</i> |
| LVDT | <i>Linear Variable Differential Transformer</i> |
| MA | Módulo de alumina |
| Mg | Elemento químico Magnésio |
| MgO | Óxido de magnésio |
| MH | Módulo de hidráulicidade |
| Mn | Elemento químico Manganês |
| MS | Módulo de sílica |
| NBR | Norma técnica |
| PF | Perda ao fogo |
| PIB | Produto interno Bruto |
| PLT | <i>Point load test</i> |
| R _{wp} | <i>Weighted R profile</i> |
| S | Notação cimentícia para sílica |
| SiO ₂ | Dióxido de silício ou sílica |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|-----------------------------|-------------------------------------------------------------|
| σ_t | Resistência à tração |
| °C | Graus celsius |
| μm | Unidade de medida de comprimento: micrometro (10^{-6} m) |
| Å | Unidade de medida de comprimento: angstrom (10^{-10} m) |
| cm^2 | Unidade de medida de área: metro quadrado |
| E | Módulo de elasticidade |
| g | Unidade de medida de massa: gramas |
| h | Unidade de medida de tempo: hora |
| ha | Unidade de medida de área: hectare |
| K | Unidade de medida de temperatura: Kelvin |
| kV | Unidade de medida de força eletromotriz: quilovolt |
| L | Unidade de medida de volume: litros |
| m | Unidade de medida de comprimento: metro |
| m^3 | Unidade de medida de volume: metro cúbico |
| mA | Unidade de medida de corrente elétrica: miliampere |
| mg | Unidade de medida de massa: miligramas |
| min | Unidade de medida de tempo: minutos |
| mm | Unidade de medida de comprimento: milímetro (10^{-3} m) |
| Pa | Unidade padrão de pressão e tensão: Pascal |
| psi | Unidade de medida: libra-força por polegada quadrada |
| s | Unidade de tempo: segundos |
| US\$ | Dólar dos EUA |
| $\beta\text{-C}_2\text{S}$ | Belita – polimorfo beta |
| $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ | Belita – polimorfo gama |
| λ | Comprimento de onda: lambda |

SUMÁRIO

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| INTRODUÇÃO | 23 |
| Contextualização e justificativa | 23 |
| Objetivo | 26 |
| Estrutura da Dissertação | 26 |
| 1 REJEITOS DE MINÉRIO DE FERRO | 27 |
| 1.1 Setor Mineral Brasileiro: O papel do ferro | 27 |
| 1.2 Rejeitos de minério de ferro como materiais alternativos | 30 |
| 2 MATÉRIAS-PRIMAS DE CLÍNQUER PORTLAND | 33 |
| 2.1 Composição química das matérias-primas | 34 |
| 2.1.1 Relações de CaO com Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ e SiO ₂ | 35 |
| 2.1.2 Relações entre Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ e SiO ₂ | 36 |
| 2.2 Composição mineralógica das matérias-primas | 37 |
| 2.3 Composição física das matérias-primas | 39 |
| 2.4 Matérias-primas alternativas de clínquer Portland | 39 |
| 2.5 Considerações finais do capítulo | 43 |
| 3 FORMAÇÃO DOS MINERAIS DE CLÍNQUER PORTLAND | 44 |
| 3.1 Reações químicas de formação do clínquer | 44 |
| 3.1.1 Estágio 1: Reações no estado sólido | 44 |
| 3.1.2 Estágio 2: Reações na presença de fase líquida | 46 |
| 3.1.2.1 Papel dos óxidos de alumínio e de ferro no fundido | 49 |
| 3.1.3 Estágio 3: Resfriamento | 51 |
| 3.2 Mineralogia do clínquer Portland | 52 |
| 3.2.1 Sistema binário CaO-SiO ₂ | 53 |
| 3.2.1.1 Silicato tricálcico (C ₃ S) | 53 |
| 3.2.1.2 Silicato dicálcico (C ₂ S) | 57 |
| 3.2.2 Sistema binário CaO-Al ₂ O ₃ | 60 |
| 3.2.3 Sistema ternário CaO-Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ | 62 |
| 3.3 Considerações finais do capítulo | 63 |

| | | |
|------------|-------------------------------------------------------------------|------------|
| 4 | <i>PROGRAMA EXPERIMENTAL, MATERIAIS E MÉTODOS</i> | 65 |
| 4.1 | Etapa I: Caracterização das matérias-primas | 66 |
| 4.2 | Etapa II: Preparação da mistura crua | 72 |
| 4.2.1 | Método de dosagem dos clínqueres | 72 |
| 4.2.2 | Composição e preparação da mistura crua | 75 |
| 4.3 | Etapa III: Clinquerização e caracterização dos clínqueres | 76 |
| 4.3.1 | Clinquerização da farinha | 76 |
| 4.3.2 | Caracterização dos clínqueres | 77 |
| 4.3.3 | Estudo de dosagem de sulfato nos cimentos formulados | 80 |
| 4.4 | Etapa IV: Preparação e caracterização de pastas de cimento | 81 |
| 4.4.1 | Análise das pastas de cimento no estado fresco | 82 |
| 4.4.2 | Análise de pastas de cimento no estado endurecido | 83 |
| 4.4.2.1 | Análise por termogravimetria | 83 |
| 4.4.2.2 | Propriedades mecânicas | 85 |
| 4.4.2.3 | Composição volumétrica das pastas de cimento | 90 |
| 5 | <i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i> | 92 |
| 5.1 | Caracterização dos clínqueres | 92 |
| 5.1.1 | Composição química dos clínqueres e suas implicações | 92 |
| 5.1.2 | Mineralogia dos clínqueres | 95 |
| 5.1.2.1 | Difração de raios X | 95 |
| 5.1.2.2 | Microscopia óptica | 99 |
| 5.1.2.3 | Discussão dos resultados mineralógicos | 102 |
| 5.1.3 | Caracterização física | 103 |
| 5.1.4 | Otimização do teor de sulfato nos cimentos formulados | 104 |
| 5.2 | Caracterização das pastas de cimento no estado fresco | 107 |
| 5.3 | Caracterização das pastas no estado endurecido | 109 |
| 5.3.1 | Monitoramento da hidratação por termogravimetria | 109 |
| 5.3.1.1 | Resultados de DTG em diferentes idades de hidratação | 109 |
| 5.3.1.2 | Portlandita, AQC e grau de hidratação | 111 |
| 5.3.2 | Propriedades mecânicas | 114 |
| 5.3.2.1 | Análise da evolução no tempo das propriedades mecânicas | 114 |
| 5.3.2.2 | Análise probabilística | 117 |
| 5.3.2.3 | Correlação das propriedades mecânicas e evolução da hidratação | 119 |
| 5.3.3 | Mineralogia das pastas de cimento | 120 |
| 5.3.3.1 | Evolução da composição em massa de cimento hidratado | 121 |
| 5.3.3.2 | Evolução da composição volumétrica de cimento hidratado | 124 |

| | | |
|-----|-----------------------------------|-----|
| 5.4 | Conclusões do capítulo | 127 |
| 6 | <i>CONCLUSÕES</i> | 128 |
| 6.1 | Sugestões para trabalhos futuros | 129 |
| | <i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i> | 130 |
| | <i>APÊNDICE A</i> | 143 |
| | <i>APÊNDICE B</i> | 145 |
| | <i>APÊNDICE C</i> | 147 |
| | <i>APÊNDICE D</i> | 149 |
| | <i>APÊNDICE E</i> | 151 |

INTRODUÇÃO

Contextualização e justificativa

As atividades de mineração no Brasil geram um grande volume de rejeitos de minério de ferro (*iron ore tailings*, sigla IOT), que deve ser adequadamente gerenciado uma vez que pode afetar o meio (sociedade e meio ambiente) em seu entorno. O acúmulo de rejeitos em barragens (estratégia não circular) pode levar a desastres, como a perda de vidas humanas, imensos danos ambientais e consequências econômicas e financeiras (SAPATA GONZALEZ; APARECIDA DA SILVEIRA ROSSI; GUSTAVO MARTINS VIEIRA, 2022; SILVA ROTTA et al., 2020; SIQUEIRA et al., 2022). Portanto, encontrar formas de manejar e reciclar o IOT no Brasil e em outros locais onde esses recursos naturais são explorados é crucial e é um passo substancial em direção à sustentabilidade e à preservação do meio ambiente, bem como é um passo fundamental para aplicar uma abordagem de economia circular (KINNUNEN et al., 2022; KIRCHHERR; REIKE; HEKKERT, 2017).

Diante dessa necessidade, uma maneira viável e com grande potencial de reciclagem de IOT é seu uso como matéria-prima alternativa na produção de clínquer, ou seja, como substituição do componente calcário ou do componente argiloso na produção de clínquer, economizando assim recursos naturais não-renováveis (ARANDA USÓN et al., 2013). O uso de matérias-primas alternativas para produção de clínquer vem sendo amplamente avaliado nos últimos anos. Assim, resultados promissores já foram detectados utilizando rejeitos de fontes variadas, tais como cinzas de combustão de carvão (*fly ash*, *bottom ash*) (CLAVIER et al., 2021; KLEIB et al., 2021; VASHISTHA et al., 2019; ŽIBRET; IPAVEC; DOLENEC, 2022), rejeitos de materiais cimentícios (LIU et al., 2021a, 2021b), rejeitos de materiais ricos em calcário, resíduos de bauxita e cobre (JIAN et al., 2020; WANG et al., 2019b), materiais silicosos (ABDEL-LATIEF et al., 2021; FAURE et al., 2019) e, inclusive, resíduos perigosos (DA et al., 2021a, 2021b).

Nesse quadro, estes rejeitos e subprodutos industriais possuem em comum a disponibilidade dos principais óxidos essenciais para a formação de clínquer: CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. Em relação a isso, sabe-se que a composição química de IOTs pode variar em virtude da origem geológica do minério (a rocha original) e de processos de beneficiamento diferentes (ZHANG; TANG; LIU, 2021). Ainda assim, os IOTs possuem,

na grande maioria dos casos, os óxidos principais de clínquer Portland que viabilizam seu uso como matéria-prima alternativa nesse produto. Constata-se que países como China, Malásia e Austrália têm IOT com teores de Fe_2O_3 que raramente ultrapassam 25%, enquanto uma fração fina de rejeitos com alto teor de óxido de ferro, (acima de 40% em massa) é encontrada em países como Brasil e Índia (ZHANG; TANG; LIU, 2021). Assim, o IOT brasileiro é composto predominantemente por Fe_2O_3 , além da presença de SiO_2 e Al_2O_3 (DEFÁVERI et al., 2019; MAGALHÃES et al., 2020; MENDES et al., 2019). Este IOT típico brasileiro foi denominado HI-IOT (rejeito de minério de ferro com alto teor de óxido de ferro; *High Iron – Iron Ore Tailings*).

Estudos na literatura já demonstram que o uso de IOT como alternativa de matéria-prima para clínquer é promissor. Young e Yang (YOUNG; YANG, 2019) estudaram IOT com composição química com aproximadamente 29% de SiO_2 , 17% de Fe_2O_3 , 16% de MgO e 5% de Al_2O_3 . Neste caso, verificou-se que a incorporação de até 10% de IOT resultou em clínquer com teor de alita de 57% e a incorporação de 20% de IOT reduziu a porcentagem de alita, sendo que nenhum dos teores usados causou aumento significativo de C_4AF . Outro caso, avaliado por Luo et al. (LUO et al., 2016), empregou IOT com composição química com 45% de SiO_2 , 19% de Al_2O_3 e apenas 10,86% de Fe_2O_3 como matéria-prima alternativa em clínquer Portland, mas para este teor de óxido de ferro foi necessário o uso de corretivo de ferro na farinha. Em ambos os casos foram incorporados rejeitos em substituição total da argila pelo IOT, e os resultados mecânicos de pelo menos uma amostra mostraram-se similares aos das composições de clínquer Portland. Ressalta-se que os estudos mencionados possuem teor de Fe_2O_3 abaixo de 18% e esse cenário está fora do escopo de um HI-IOT ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 40\%$).

Os casos de IOT com altos teores de Fe_2O_3 podem limitar a substituição de matéria-prima pelo HI-IOT na produção de clínquer Portland, uma vez que podem causar a formação dos minerais de clínquer em faixas fora do padrão para clínquer Portland. Logo, para avaliar os efeitos desse uso, principalmente nas propriedades do cimento, são necessários mais estudos, já que até então essa abordagem – utilização de HI-IOT – foi pouco discutida na literatura (**Apêndice A**). Particularmente no Brasil, o uso de HI-IOT na produção de clínquer ainda não foi desenvolvido. Nesse sentido, há dúvidas sobre a adequação da substituição de matérias-primas usuais ou corretivos (para ajustar a composição da farinha e do clínquer) por HI-IOT, e existe a necessidade de se entender

completamente seu impacto na reatividade para produção de cimento Portland e na evolução da resistência mecânica do cimento produzido.

Para incorporar HI-IOT no clínquer Portland é necessário ajustar a proporção de matérias-primas na mistura crua para obter uma qualidade adequada; isso envolve o monitoramento e ajuste de múltiplas variáveis interdependentes, como módulos químicos (fator de saturação da cal (FSC), módulo de sílica (MS), módulo de alumina (MA) e módulo de hidraulicidade (MH)) e teores de fases minerais, como alita, belita, aluminato de cálcio e ferrita (CHATTERJEE, 1983b). Normalmente, a porcentagem de fases minerais do clínquer é estimada pelas equações de Bogue (BOGUE, 1929).

Em nosso entendimento, o principal desafio na utilização do HI-IOT como matéria-prima é manter a reatividade do clínquer, adotando um FSC igual ou superior a 0,96 (recomendado para clínquer Portland) na mistura crua (TAYLOR, 1997), assegurando também os valores esperados de MS e MA (CHATTERJEE, 1983a). Um ponto favorável consiste no fato de que o uso do HI-IOT pode garantir formação adequada de fase líquida durante a clinquerização, além de evitar os corretivos adicionais e o uso de argila (que é um recurso não-renovável). Dessa forma, procurou-se manter o teor de ferrita na faixa de 12 a 15% (CHATTERJEE, 2018), dado que alterações na mineralogia dos clínqueres podem afetar a evolução da hidratação do cimento (DILNESA et al., 2014a; ZHANG et al., 2020a), com efeitos no tempo de pega do cimento e nas suas propriedades mecânicas ao longo do tempo. Assim, o estudo justifica-se pela necessidade de estabelecer um protocolo de dosagem para otimizar o conteúdo de HI-IOT no desenvolvimento de clínquer Portland, sem comprometer o comportamento do produto final.

Outro potencial desse estudo consiste numa abordagem laboratorial integrada em pequena escala. Isso é necessário porque estudos em escala laboratorial produzem, na grande maioria das vezes, poucas gramas de amostra, em virtude de limitações de fornos laboratoriais. Isto posto, essa limitação inviabiliza um estudo laboratorial monitorando diferentes perspectivas da hidratação do cimento, ou seja, reatividade dos primeiros dias por calorimetria e formação de produtos hidratados até idades avançadas por termogravimetria (TG/DTG) e difração de raios X (DRX), e estudos da resistência mecânica de pasta de cimento de clínquer Portland aplicando testes de norma e de argamassa (testes padrão para avaliar a resistência exigem uma grande quantidade de

material). Desse modo, essa restrição limita o alcance dos resultados e, portanto, a aplicabilidade ao setor industrial.

Objetivo

Avaliação da reatividade de clínquer com adição de HI-IOT como matéria-prima alternativa, bem como o estudo da evolução da resistência mecânica usando um método laboratorial em pequena escala. Dessa forma, o estudo integrou análise da cinética de hidratação e formação de produtos hidratados até idades avançadas com testes mecânicos em pequena escala em pastas cimentícias para avaliar de forma abrangente a viabilidade técnica do uso de HI-IOT para o desenvolvimento de um clínquer Portland que atenda aos padrões comerciais.

Estrutura da Dissertação

A Dissertação é estruturada em seis capítulos. Os capítulos 1, 2 e 3 referem-se ao estudo bibliográfico pertinente ao desenvolvimento da pesquisa, enquanto os capítulos 4, 5 e 6 apresentam metodologia, materiais, métodos, resultados e sua discussão e conclusões.

O **capítulo 1** aborda o cenário da mineração do país, com ênfase na importância do minério de ferro e na geração de resíduos neste setor. O **capítulo 2** discorre sobre a influência das matérias-primas de clínquer Portland, visto que suas propriedades intrínsecas interferem na qualidade do clínquer formado. O **capítulo 3** aborda em detalhe as reações químicas que ocorrem durante a queima do clínquer, com ênfase nas reações na presença de fase líquida e na mineralogia do clínquer Portland.

O **capítulo 4** descreve a metodologia, materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento das atividades de laboratório, que se dividem em atividades de elaboração de clínquer Portland e, posteriormente, sua aplicação em cimento Portland. O **capítulo 5** mostra os resultados e discussões obtidos no processo. Por último, o **capítulo 6** apresentará as conclusões do trabalho.

CAPÍTULO 1

REJEITOS DE MINÉRIO DE FERRO

1.1 Setor Mineral Brasileiro: O papel do ferro

A mineração enquadra-se como um dos pilares da sustentação econômica do Brasil e consiste no conjunto de atividades destinadas a pesquisar, descobrir, mensurar, extrair, beneficiar ou transformar recursos minerais, e, como resultado, garantir benefícios econômicos e sociais no processo (IBRAM, 2016). O seu impacto social é visivelmente notado pela geração de empregos, que chega a 174.719 empregos diretos (dados de dezembro de 2019) e mais de 2 milhões de trabalhadores envolvidos através de empregos indiretos. Por outro lado, seu potencial econômico traduz-se na participação no PIB brasileiro em 2,3%, excluindo petróleo e gás (dados referentes até 2018) (IBRAM, 2020).

Dentro da produção mineral nacional de *commodities* minerais, existe predominância de depósitos minerais de elementos como ferro, níquel, cromo, cobalto, alumínio e manganês (MELFI et al., 2016). Contudo, o minério de ferro representa a principal *commodity* mineral do país, visto que corresponde a 68% da balança mineral brasileira de exportação (**Figura 1-1**) e refere-se ao terceiro produto (18,77%), em exportações, considerando os produtos básicos¹ (IBRAM, 2020). O ferro ainda se enquadra como o segundo metal no cenário de exportações de bens minerais, ficando atrás apenas do nióbio. Os principais estados brasileiros detentores de reservas de minério de ferro são Minas Gerais (72,5% das reservas e teor médio de 46,3% de Fe), Mato Grosso do Sul (13,1% das reservas e teor médio de 55,3% de Fe) e Pará (10,7% das reservas e teor médio de 64,8% de Fe) (MELFI et al., 2016).

Apesar dos benefícios gerados, deve-se considerar que um projeto de mineração causa impactos ambientais negativos. De início, na implantação da mina, ocasiona alteração do meio ambiente e da biota associada por meio da remoção da vegetação e do solo superficial, que leva ao deslocamento da fauna. Outro impacto significativo refere-

¹ Os produtos básicos incluem soja, óleos brutos de petróleo, minério de ferro e seus concentrados, milho em grãos, carne bovina, carne de frango, café cru em grãos e farelo resíduo de extração de óleo de soja (IBRAM, 2020).

se aos seus efeitos sobre a qualidade da água e a disponibilidade de recursos hídricos na área do projeto, isso porque pode afetar a qualidade dos suprimentos de águas superficiais e subterrâneas para consumo humano e das águas que sustentam a vida aquática nativa e a vida selvagem terrestre. Ademais, pode alterar a condição do ar ao redor e afetar as atividades agrícolas próximas. Por último, com relação as emissões de CO₂, projetos de mineração em grande escala, têm o potencial de alterar o carbono global em virtude da perda da capacidade de absorção de CO₂ por florestas que são desmatadas, CO₂ emitido por máquinas envolvidas na extração e transporte de minério e CO₂ emitido pelo processamento de minério em metal (ELAW, 2010).

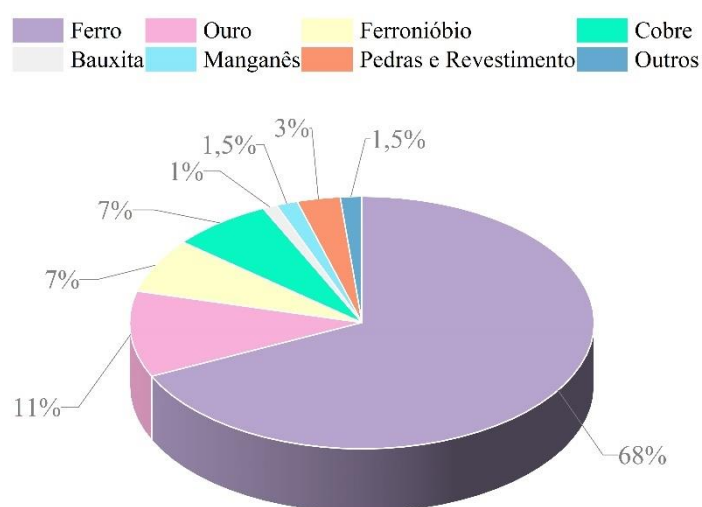


Figura 1-1. Exportações de produtos de origem mineral para balança mineral Brasileira no ano de 2019.

Fonte: Adaptado de (IBRAM, 2020).

Entretanto, um dos graves problemas ambientais advindos de atividades de mineração é o volume de rejeitos gerados e seu armazenamento final. Os rejeitos de minério de ferro (*iron ore tailings, IOT*) são resíduos industriais sólidos gerados pelo processo de beneficiamento do minério de ferro e podem ser resíduos sólidos de extração (estéril) e do tratamento/beneficiamento mineral, os quais podem ser, entre outros, pilhas de minérios pobres, rochas, sedimentos, estéreis, solos, finos e ultrafinos não aproveitados no beneficiamento (IBRAM, 2016).

De acordo com dados da Vale S.A (VALE, [s.d.]), em 2021 foram gerados 515,3 milhões de toneladas de resíduos minero-metalúrgicos, em que 47,2 milhões de toneladas são rejeitos de minério de ferro (~9%) e 207,6 milhões são de material estéril (~40%). A

Figura 1-2 mostra as quantidades geradas desses resíduos, incluindo estéreis e outros minerais, no período de 2018 a 2021.

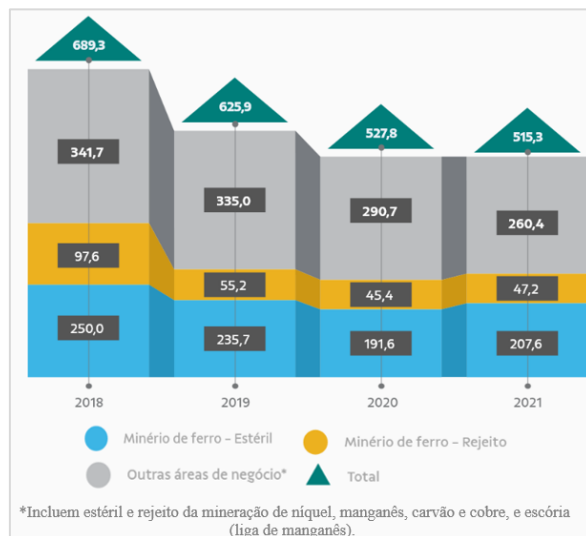


Figura 1-2. Geração de resíduos minero-metalúrgicos em milhões de toneladas.

Fonte: (VALE, [s.d.]).

Estes rejeitos são armazenados, na grande maioria, em barragens de contenção. As barragens foram construídas visando a segurança estrutural e hidráulica-operacional, ou seja, com característica básica de evitar eventual ruptura. O aumento de geração de resíduos com o passar dos anos e, conseqüentemente, a redução de áreas disponíveis para construções de tal magnitude, causou uma elevação da altura das barragens, que no primeiro momento, foi possibilitada pelos avanços tecnológicos na ciência de mecânica dos solos (CBDB, 2012). Entretanto, apesar de todos os cuidados, as falhas ocorrem, como aconteceu, recentemente, nos desastres em Mariana, em 2016, e em Brumadinho, em 2018.

O desastre da barragem de Mariana provocou a liberação de cerca de $40 \times 10^6 \text{ m}^3$ de resíduos de mineração, cobrindo ~1500 ha. O acidente teve um impacto significativo no meio ambiente e na economia em toda a Bacia do Rio Doce, resultando em um prejuízo de US\$ 5,28 bilhões. O desastre de Brumadinho resultou em 270 mortes e 11 pessoas desaparecidas, além de graves danos ambientais e perda de propriedades. Foram lançados 13 milhões de metros cúbicos de rejeitos, danificando uma região de 270 hectares e contaminando as reservas naturais de Mata Atlântica e o Rio Paraopeba. O custo total estimado, incluindo perdas de produção, multas e danos, é de US\$ 13,48 bilhões. (Traduzido de (SAPATA GONZALEZ; APARECIDA DA SILVEIRA ROSSI; GUSTAVO MARTINS VIEIRA, 2022)).

Estes desastres ressaltam os riscos aliados ao processo de mineração, que resultam em impactos econômicos, sociais e ambientais, além de perdas irrecuperáveis de vidas humanas (AIRES et al., 2018; DE ANDRADE, 2018; FREITAS et al., 2019; OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2019). O rompimento da barragem de Fundão afetou a qualidade da água e dos sedimentos no Oceano Atlântico (DOS SANTOS VERGILIO et al., 2021; RICHARD et al., 2020). O impacto dos rejeitos pode durar décadas e causar efeitos crônicos a comunidade planctônica devido à sua toxicidade (BONECKER et al., 2022; MARQUES et al., 2022). As repercussões ambientais de infiltração de elementos químicos tóxicos e materiais particulados em suspensão foram sentidas em toda a bacia, especialmente nas comunidades ribeirinhas localizadas à jusante (COSTA et al., 2022; SILVA ROTTA et al., 2020; THOMPSON et al., 2020).

1.2 Rejeitos de minério de ferro como materiais alternativos

Diante do cenário lastimável causado por esse tipo de acidentes, torna-se essencial e emergencial a realização de estudos que visem a reutilização em grande escala dos resíduos de mineração, o que pode diminuir o volume de materiais armazenados e, potencialmente, extinguir as barragens de rejeitos. Além disso, a reutilização destes materiais pode gerar ganhos econômicos com o emprego de resíduos de produção como matéria-prima ou com o comércio de novos produtos.

Foi realizada uma busca no banco de dados *Web of Science*, em toda sua coleção, a partir da palavra-chave “*iron ore tailings*” em tópicos (título, resumo e palavras-chaves) que resultou em 1224 artigos (desconsiderando patentes). Dessa forma, a **Figura 1-3** mostra os assuntos em discussão a respeito de IOT nestes estudos com ocorrência mínima de 10 vezes para cada termo. Nesse cenário, o tema de maior ocorrência refere-se à reutilização (“*recovery*”) destes rejeitos, que incluem caracterização e propriedades dos materiais. Além disso, verifica-se nos últimos anos (2018-2020) que o Brasil começa a ser amplamente mencionado, em virtude dos desastres ocorridos com as barragens em Mariana (2016) e Brumadinho (2018). No que se refere a reutilização desses resíduos, os estudos mencionam aplicações em materiais cimentícios como cimento (“*cement*”), argamassa (“*mortar*”) e concreto (“*concrete*”).

óxidos principais representam um total, em média, de 82,5% (desvio padrão de 13,4%) da composição total dos IOTs. Essa composição de óxidos favorece o uso em materiais cimentícios.

Portanto, a **Figura 1-4** mostra a distribuição destes óxidos principais (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3) normalizados com destaque para o tipo de aplicação de IOTs em materiais de construção. Considerando estas aplicações, constata-se um uso predominante de IOT nas formulações de concreto (concreto de alto desempenho, principalmente), isso porque os rejeitos podem ser utilizados como agregados miúdos ou graúdos (ZHANG et al., 2020b; ZHAO et al., 2021). Outro uso com número elevado de ocorrências é a utilização em composições de cimento, onde foi utilizado, principalmente, como material cimentício suplementar (substituição, como material reativo, de parte do clínquer do cimento). Outras aplicações aparecem na área de pavimentação (FILHO et al., 2017; MYMRIN et al., 2021; ULLAH et al., 2021). Entretanto, apesar do amplo uso de IOT em materiais de construção, o uso como matéria-prima no clínquer foi pouco explorada até o momento, apenas com dois estudos na China e nenhum no Brasil.

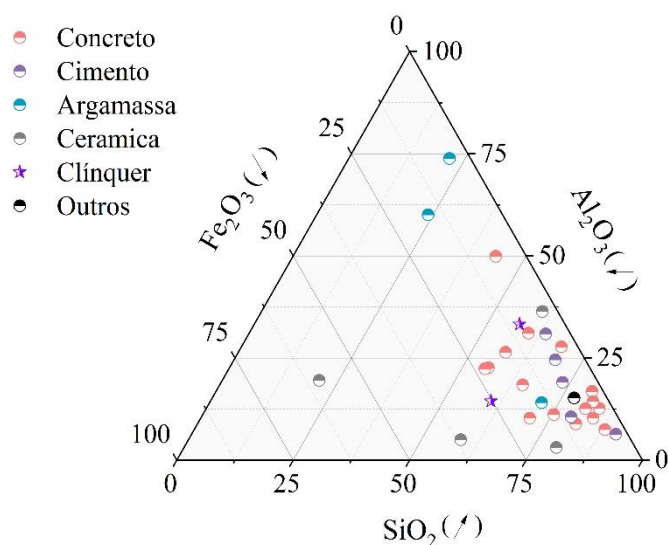


Figura 1-4. Diagrama ternário (SiO_2 - Fe_2O_3 - Al_2O_3) da composição química de IOT aplicados aos materiais cimentícios. Dados normalizados para os óxidos presentes.

Fonte: Elaborada pela autora.

CAPÍTULO 2

MATÉRIAS-PRIMAS DE CLÍNQUER PORTLAND

O clínquer Portland é um material polifásico produzido através de transformações físico-químicas complexas de uma mistura crua (também chamada de farinha), que ocorrem em função da temperatura. As reações que ocorrem resultam, ao fim do processo, em quatro fases (“fases minerais sintéticas”) principais, conforme apresentados na **Tabela 2-1**. Os silicatos de cálcio (C₃S e C₂S) correspondem à fração de silicatos, e as demais fases (C₃A e C₄AF) são denominadas em conjunto de fração intersticial ou matriz (CHATTERJEE, 1983b).

Tabela 2-1. Principais constituintes do clínquer Portland.

| Composto química | Composição química | Composição em óxido | Notação cimentícia | Mineral em clínquer Portland |
|------------------------------|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------|------------------------------|
| Silicato Tricálcico | Ca ₃ SiO ₅ | 3CaO.SiO ₂ | C ₃ S | Alita |
| Silicato Dicálcico | Ca ₂ SiO ₄ | 2CaO.SiO ₂ | C ₂ S | Belita |
| Aluminato Tricálcico | Ca ₃ Al ₂ O ₆ | 3CaO.Al ₂ O ₃ | C ₃ A | Aluminato De Cálcio |
| Ferro Aluminato Tetracálcico | 4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃ | 2CaO.(Al ₂ O ₃ ,Fe ₂ O ₃) | C ₄ AF | Ferrita |

Fonte: Baseado em (TAYLOR, 1997). Notação científica: C = CaO; S = SiO₂, A = Al₂O₃; F = Fe₂O₃.

Em termos gerais, um clínquer Portland de qualidade pode ser obtido atendendo algumas condições químicas, físicas e mineralógicas (CHATTERJEE, 1983a), sendo recomendado :

- i. *Propriedades químicas*: manter a composição química dentro de limites estabelecidos de 63 - 67% de CaO (C), 4 - 7% de Al₂O₃ (A), 2 - 4% de Fe₂O₃ (F), 21 - 24% SiO₂ (S); soma C+A+F+S de 98 - 97% a 93 - 91% e outros constituintes menores entre 2 - 3% a 7 - 9% ;
- ii. *Propriedades mineralógicas*: garantir a estabilização dos polimorfos hidraulicamente mais reativos das fases (principalmente os polimorfos de alta temperatura da alita e da belita), e manter as proporções das fases do clínquer dentro dos limites de 55 - 65% de alita, 9 - 11% de aluminato, 9 - 12% de ferrita e o restante de belita ;

- iii. *Propriedades físicas*: manter o tamanho médio dos grãos dos minerais em torno de 30 μm , formando cristais de alita prismáticos/tabulares/euédricos e cristas de belita redondos, e formar textura monadoblástica, isto é, uma microestrutura com grãos de alita e belita bem distribuídos por todo o volume do clínquer como grãos independentes, com fases de aluminato e ferrita bem cristalizadas nos interstícios.

As matérias-primas compõem a mistura crua do clínquer, que deve ser adequadamente dosada e homogeneizada antes de ser submetida ao processo de clínquerização. As características intrínsecas das matérias-primas são diretamente responsáveis pela aptidão à clínquerização da mistura crua (capacidade da mistura crua de se transformar em clínquer de qualidade), uma vez que estão relacionadas à sua reatividade (taxa de reação alcançável por diferentes reações nas suas respectivas temperaturas) (CENTURIONE, 1993; CHATTERJEE, 1983b).

Por isso, foram estruturadas três subseções a seguir, que consistem nos fundamentos de cada uma das características das matérias-primas, como composição química (**subseção 2.1**), composição mineralógica (**subseção 2.2**) e características físicas (**subseção 2.3**), com destaque para a influência de cada uma delas na reatividade da mistura crua. Por último, (**subseção 2.4**) são apresentados estudos da literatura com uso de matérias-primas alternativas para produção de clínquer.

2.1 Composição química das matérias-primas

A proporção em óxidos do clínquer é decorrente da composição química das suas matérias-primas, as quais são, essencialmente, materiais carbonáticos que contribuem com essencialmente com óxido de cálcio (CaO), e materiais argilosos que contribuem com sílica (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3). Quando os componentes primários de uma mistura bruta não permitem, em conjunto, atingir a faixa desejada de óxidos, um terceiro componente (material corretivo), que pode ser silicoso, ferruginoso ou aluminoso, é adicionado individualmente ou às vezes em combinação para chegar a uma mistura bruta adequadamente “queimável” (NECHAV, 1971 *apud* (CHATTERJEE, 1983a)).

As matérias-primas ainda possuem impurezas, que inserem outros óxidos secundários na composição química da farinha, que podem ser, por exemplo, MgO , Na_2O ,

K_2O , SO_3 , P_2O_5 , TiO_2 e Mn_2O_3 . Neste caso, deve-se atentar aos limites para os teores destes óxidos menores: o percentual de MgO deve estar geralmente entre 0,5 – 6%; CaO livre varia de 0,2 – 4%; SO_3 deve ser menor do que 3,5%; os demais óxidos (Na_2SO_4 , K_2SO_4 e outros) devem variar entre 0,5 – 3% (TAYLOR, 1997). A NBR 16697 (ABNT, 2018a) limita o teor de MgO em 6,5% e de SO_3 em 4,5%;, entretanto em casos de cimentos resistentes a sulfatos (tipo RS), não há limitação para o teor de MgO .

Os efeitos das variações composicionais da mistura crua podem ser observados através das relações entre os seus óxidos, ou seja, pelas relações estabelecidas pela composição química das matérias-primas, denominadas de módulos químicos, que são úteis para o controle da composição química do clínquer. Os módulos químicos mais utilizados são: Fator de Saturação de Cal (FSC), Módulo de Sílica (MS), Módulo de Alumina (MA) e Módulo de Hidraulicidade (MH) (CHATTERJEE, 1983a). A seguir são apresentados as formulações e descrição destes módulos.

2.1.1 Relações de CaO com Fe_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2

Lea e Parker (1935) *apud* Taylor (1997) (TAYLOR, 1997) derivaram uma fórmula que fornece o teor máximo aceitável de CaO em uma composição de clínquer Portland. Os autores consideraram um sistema quaternário C_3S - C_2S - C_3A - C_4AF e determinaram, em três composições definidas (C_3S , C_4AF e ($CaO + C_3A$)), equações simultâneas do tipo: $(SiO_2/CaO)x + (Al_2O_3/CaO)y + (Fe_3O_2/CaO)z = 1$, onde as fórmulas químicas representam porcentagens em massa de óxidos no clínquer. A solução desse sistema, mostrado na **Equação 1**, resultou em uma expressão para o conteúdo de CaO em qualquer ponto do plano do tetraedro (sistema quaternário) e sua solução ($x=2,8$; $y=1,18$ e $z=0,65$) determina a equação do chamado Fator de Saturação de Cal (FSC) como mostrada na **Equação 2**.

$$CaO = xSiO_2 + yAl_2O_3 + z Fe_2O_3 \quad (1)$$

$$FSC = [CaO / (2,8 SiO_2 + 1,18 Al_2O_3 + 0,65 Fe_2O_3)] \quad (2)$$

Desse modo, o FSC leva em consideração a relação entre CaO e os demais óxidos principais (Fe_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2) do clínquer. Ressalta-se que o cálculo despreza a presença de componentes óxidos menores e as substituições iônicas nas fases sólidas. Nesse sentido, uma mistura crua com um $FSC > 1$ renderá óxido de cálcio livre (CaO) na temperatura de clinquerização, e esta fase é susceptível de persistir no produto final,

independentemente do grau de mistura das matérias-primas e do tempo durante o qual a temperatura de clínquerização é mantida. Para valores abaixo da unidade, o FSC fornece uma medida da extensão do conteúdo máximo atingível de C_3S e, por isso, afirma-se que o FSC governa a proporção de alita/belita do clínquer (LEA, 1971; TAYLOR, 1997). Para cimento Portland, os valores aceitáveis de FSC vão até 1,02, sendo que os valores típicos para clínqueres estão na faixa de 0,92 a 0,98 (TAYLOR, 1997).

Outra relação de CaO com os demais óxidos, semelhante ao FSC, é o chamado módulo de hidraulicidade (MH), mostrado na **Equação 3**. O MH relaciona a quantidade direta, em massa, de CaO com os demais óxidos do clínquer. Neste caso, um cimento de boa qualidade precisa apresentar este parâmetro na faixa de 1,7 a 2,0, sendo o valor ideal igual a 2,0. Se $MH > 2,4$ ocorre maior consumo energético na produção do clínquer, além de comprometer as resistências mecânicas, especialmente nas primeiras idades (3 e 7 dias) (KIHARA, 1978).

$$MH = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (3)$$

2.1.2 Relações entre Fe_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2

Deve-se considerar também as relações entre Fe_2O_3 , Al_2O_3 e SiO_2 , visto que Fe_2O_3 e Al_2O_3 são responsáveis pela formação de fase líquida, e SiO_2 diretamente responsável pela formação de C_2S e C_3S . Dessa forma, são definidos o módulo de sílica (MS) e o módulo de alumina (MA) conforme relações mostradas nas **Equação 4** e **Equação 5** (TAYLOR, 1997).

$$MS = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad (4)$$

$$MA = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (5)$$

O MA rege a proporção das fases de aluminato/ferrita no clínquer, o que tem efeitos importantes nas propriedades do cimento, e também determina a quantidade de fase líquida em temperaturas relativamente baixas (BUCCHI, 1980; TAYLOR, 1997). As faixas limites de MA recomendadas para cimento Portland são: 1,0 – 4,0 (TAYLOR, 1997) ou 0,6 - 4,2 (BENSTED; BARNES, 2002).

O MS afeta a queimabilidade do clínquer, ou seja, o seu aumento reduz a razão líquido/sílica em qualquer temperatura no forno e, portanto, torna o clínquer mais difícil de queimar. Além disto, o aumento do MS afeta a reatividade em todas as temperaturas. As faixas limites de MS recomendadas para cimento Portland são: 2,0 – 3,0 (TAYLOR, 1997) ou 1,4 - 4,2 (BENSTED; BARNES, 2002). Entretanto, considerando uma mistura crua correspondendo a teores de C_3S ou FSC baixos, pode ser que uma proporção de sílica acima de 3,0 resulte em clínqueres relativamente fáceis de queimar.

Há casos em que, devido à baixa concentração de fase líquida na temperatura de zona de queima, forma-se clínquer “poeirento”, mas com a redução da proporção de sílica, ou seja, adição de mais ferro e/ou alumina na composição essa condição pode ser evitada. No entanto, existe um limite de aplicação desse método, já que se a proporção de sílica for diminuída em excesso, pode causar dificuldades de queima devido à formação de muita fase líquida no forno, potencialmente entrando no resfriador de clínquer e construindo grandes pedaços de clínquer aglomerados. Portanto, diminuir a proporção de sílica (isto é, ter mais líquido) de um módulo satisfatório conhecido diminuirá a faixa de temperatura dentro da qual o forno pode operar sem problemas (YOUNG; MILLER, 2011).

2.2 Composição mineralógica das matérias-primas

Os óxidos existentes no clínquer são disponibilizados pelos minerais presentes nas matérias-primas. Neste caso, diferentes minerais podem ser portadores destes óxidos e os mais comuns são apresentados na **Tabela 2-2**. Destaca-se que esses minerais possuem papel relevante na reatividade das matérias-primas (CHATTERJEE, 1983a).

Tabela 2-2. Principais minerais presentes nas matérias-primas do clínquer.

| Óxidos | Fontes minerais |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CaO | Calcita, aragonita, dolomita, ankerita, feldspato |
| SiO ₂ | Quartzo, calcedônia, feldspatos, minerais micáceos e argilosos |
| Al ₂ O ₃ | Minerais de argila, feldspatos, gibbsita, boemita, diásporo |
| Fe ₂ O ₃ | Hematita, magnetita, goetita, limonita, siderita, ankerita, minerais micáceos e argilosos, pirita |

Fonte: (CHATTERJEE, 1983a).

Como mencionado, estes minerais governam a reatividade das misturas brutas, isso porque a reatividade depende da decomposição destas espécies minerais com a

consequente disponibilização dos óxidos reagentes. Dessa forma, cada mineral tem suas próprias características de decomposição térmica, que são dependentes da rigidez estrutural da rede e relacionadas ao seu nível de energia livre. Quanto maior a energia livre, maior é a reatividade de uma substância sólida (CHATTERJEE, 1983a).

A partir dessas definições e princípios, pode-se estabelecer o nível de reatividade dos minerais através de algumas condições de sua estrutura cristalina, as quais são: (a) minerais com estrutura defeituosa ou com desordem estrutural frequentemente são mais reativos do que aqueles bem cristalizados; (b) Fases amorfas ou criptocristalinas (vidros, colóides, etc.), com apenas ordem de curto alcance, são mais reativas do que sólidos cristalinos; e (c) óxidos ou reagentes, imediatamente após a sua liberação pela decomposição térmica de uma forma mineral, estão em um estado de alta reatividade (CHATTERJEE, 1983a).

As matérias-primas de clínquer Portland podem apresentar diferentes minerais carbonáticos, porém a calcita (CaCO_3) costuma ser o principal mineral portador de CaO. A descarbonatação da calcita ocorre por volta de 960 - 990 °C (CHATTERJEE, 1983a). A reação de descarbonatação ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) é um processo de difusão em estado sólido, em que a etapa controladora de sua velocidade é a difusão do CO_2 através do CaO na região da interface (THOMPSON, 1979 *apud* (CHATTERJEE, 1983b)).

Todavia, a temperatura de dissociação do carbonato e a taxa de descarbonatação podem variar no forno de clínquer, isso porque os minerais e impurezas presentes podem produzir um efeito de diminuição da temperatura de decomposição à medida que a pressão de dissociação da calcita é aumentada por óxidos como SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 (LOCHER, 1979 *apud* (CHATTERJEE, 1983a)). A energia de ativação final dos calcários situa-se na faixa de 30 a 60 kcal/mol e é afetada pela dimensão e pela pureza de seus grãos, ou seja, quanto menor o tamanho do grão e/ou mais impuro um calcário, menor é a energia de ativação de dissociação (CHATTERJEE, 1983a).

Ressalta-se que a energia de ativação da dissociação do calcário tem um forte efeito na energia de ativação da formação do clínquer (MCHEDLOV-PETROSYAN et al., 1978 *apud* (CHATTERJEE, 1983b)). Assim, a taxa de formação de $\beta\text{-C}_2\text{S}$ diminuiu com o aumento da energia de ativação de dissociação dos carbonatos, ou seja, a combinação de cal a 1300 - 1400°C pode ser maior em casos em que a energia de ativação de dissociação do carbonato é menor (METHA, 1979 *apud* (CHATTERJEE, 1983b)).

O segundo óxido essencial no clínquer é a sílica. Sua forma ativa pode aparecer, dependendo da forma mineral original, na faixa de 500 - 1100 °C. Alguns fatores como tamanho de grãos, superfície específica na forma livre e o mineral portador da sílica podem determinar a taxa de reação em uma alimentação de forno. A reatividade de diferentes tipos de sílica, livre ou combinada, aumenta de acordo com mineral portador seguindo a relação abaixo (MAKASHEV, 1976):

Quartzo < calcedônia < opala < β -cristobalita e α -tridimita < sílica de feldspatos < sílica de mica e anfibólio < sílica de argilominerais < sílica de escórias vítreas.

Diante da variação da composição dos argilominerais e do seu comportamento térmico, deve-se escolher estes minerais pela pureza química do componente de argila e pela sua fusibilidade (CHATTERJEE, 1983a). De acordo com Bucchi (1980) *apud* (CHATTERJEE, 1983a), um componente de argila com razão atômica Si:(Al, Fe) igual ou ligeiramente inferior a 2,0 (com módulo de sílica de cerca de 2,3) pode dar uma farinha crua mais reativa do que outra argila com Si:(Al, Fe) razão atômica < 1 (com módulo de sílica de cerca de 1,2).

2.3 Composição física das matérias-primas

Pode-se estabelecer alguns limites do tamanho de partículas das matérias-primas, evitando efeitos negativos na aptidão à clinquerização da mistura crua. Com relação às partículas de sílica, tem-se que para FSC > 0,95 deve-se limitar o teor de partículas acima de 0,2 mm em 0,5% e partículas entre 0,09 e 0,2 mm em 1% apenas. Entretanto, se o valor de FSC estiver bem abaixo de 0,89 permite-se o dobro destes limites.

Por outro lado, com relação às partículas de calcita pura permite-se até 5% acima de 0,15mm e para calcários silicosos impuros a proporção de partículas grossas pode ser maior (HEILMANN, 1952). Em 1400 °C, as proporções de partículas de calcita maiores que 125 μ m e de partículas de quartzo maiores que 44 μ m são particularmente importantes para adequada aptidão à clinquerização da mistura crua (CHRISTENSEN; F.L. SMIDTH & CO., 1979) uma vez que a reatividade de grãos de sílica mais grossos é menor a sua completa reação (YOUNG; MILLER, 2011).

2.4 Matérias-primas alternativas de clínquer Portland

O uso de matérias-primas alternativas na produção de clínquer Portland representa um elevado potencial de reutilização de rejeitos e de subprodutos industriais, além de

poder permitir a diminuição do consumo de recursos naturais não renováveis (calcário e argila). A premissa essencial trata da disponibilidade, no rejeito ou subproduto, dos principais óxidos presentes no clínquer, como CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. Assim, rejeitos ou subprodutos com alto teor de CaO tem potencial de substituir o calcário, enquanto a presença de sílica potencialmente leva à substituição da argila.

Todavia, dentro desse cenário, deve-se ainda considerar a presença de Al₂O₃ e Fe₂O₃ que podem atuar de maneira a promover ou desfavorecer a substituição, isso porque estes elementos precisam estar numa faixa comum para as argilas utilizadas para produção de clínquer Portland, sendo que quantidades elevadas podem prejudicar a formação dos minerais de clínquer Portland. Em casos em que não exista a presença de CaO e sílica na composição do material alternativo, existindo a predominância de Al₂O₃ ou Fe₂O₃, ainda se pode utilizar esse material como corretivo destes óxidos. Nesse caso, no entanto, trata-se de um uso de pequenos teores.

Uma revisão bibliográfica de diferentes estudos com materiais alternativos para produção de clínquer Portland (na grande maioria) é apresentada no **Apêndice A**. Na grande maioria dos casos, os materiais alternativos consistem em rejeitos de escórias (de magnésio, de aço, etc.) (CAO et al., 2019; CHEN et al., 2010; JIANG et al., 2020; WU et al., 2018; ZHAO et al., 2022) e de rejeitos de lodos de processo (de titânio, flúor, etc.) (GUO et al., 2022; LIN et al., 2018; WANG et al., 2021). Outros casos incluem rejeitos de cobre, ferro, titânio e de construção (ANDRADE NETO et al., 2022; JIAN et al., 2020; WANG et al., 2022b; YOUNG; YANG, 2019). Em média (**Figura 2-1**), esses materiais alternativos possuem 82% (desvio padrão de 14%) de CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃; algumas exceções possuem valores abaixo ou próximo de 50%, com presença predominante de TiO₂ (ANDRADE NETO et al., 2022; DA et al., 2021a). A média dos teores destes óxidos nos estudos avaliados mostra a ordem decrescente: CaO > SiO₂ > Al₂O₃ ≈ Fe₂O₃.

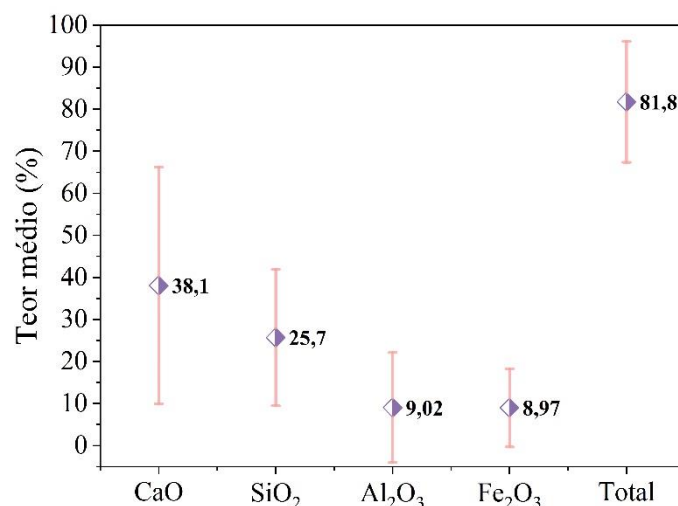


Figura 2-1. Teores médios (%) de CaO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ e da soma destes óxidos (total) de matérias-primas alternativas em clínquer Portland.

Fonte: Elaborada pela autora.

A **Figura 2-2** mostra o diagrama ternário (CaO – SiO₂ – Fe₂O₃) no qual se observa uma faixa comum entre os materiais alternativos quanto ao teor de Fe₂O₃, com exceção de alguns casos, onde os teores ultrapassam 25%. Por outro lado, os teores de CaO e SiO₂ abrangem teores de 0 a 100%, isso porque como já foi mencionado existem dois tipos de substituição: de calcário e de argila. A **Figura 2-3** mostra o diagrama ternário CaO – SiO₂ – Fe₂O₃ em que CaO e SiO₂ possuem o mesmo comportamento do diagrama anterior. Todavia, os teores de Al₂O₃ mantêm-se em uma faixa de teores até 20%, com raros casos com teores acima desse valor.

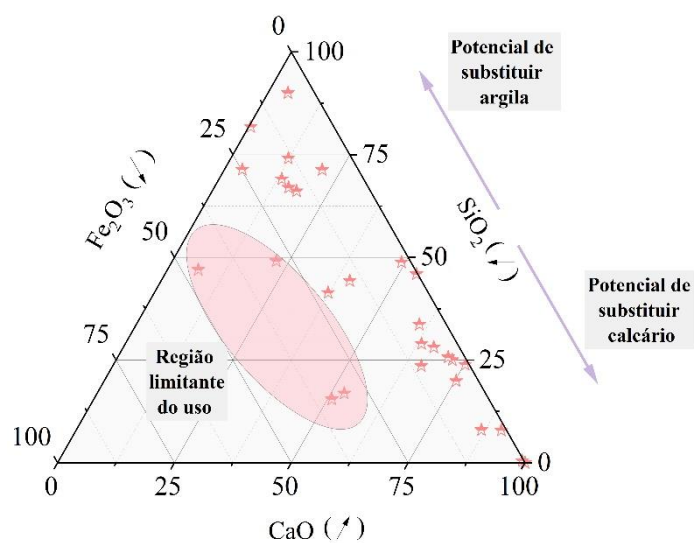


Figura 2-2. Diagrama ternário CaO – SiO₂ – Fe₂O₃ da composição química (%) de materiais alternativos aplicação na produção de clínquer Portland. Dados normalizados.

Fonte: Elaborada pela autora.

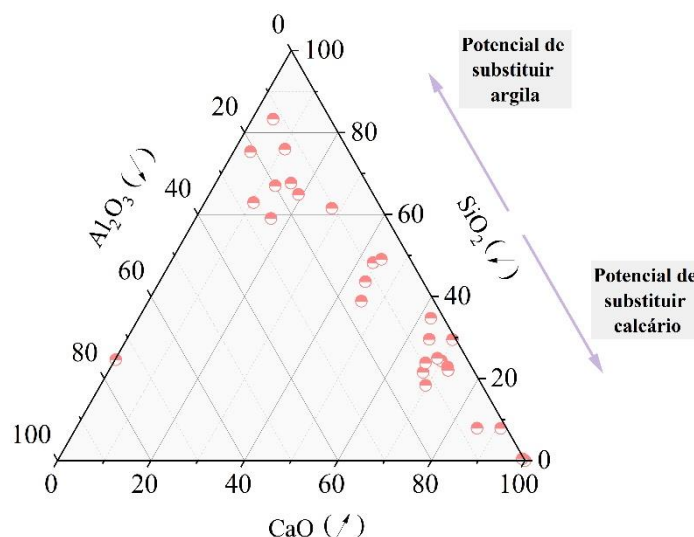


Figura 2-3. Diagrama ternário CaO – SiO₂ – Al₂O₃ da composição química (%) de materiais alternativos aplicação na produção de clínquer Portland. Dados normalizados.
Fonte: Elaborada pela autora.

Os teores de substituição variam em uma ampla faixa de porcentagens, de 3 a 98% (**Apêndice A**). Todavia, percebe-se um padrão em que maiores teores (>50%) ocorrem com materiais alternativos predominantemente ricos em CaO, uma vez que uma composição típica de clínquer é dada por 80% de calcário e 20% de argila (BHATTY; MILLER; BOAHN, 2011). Outros casos médios de substituição (20-30%) são resultantes de materiais alternativos com teores elevados de SiO₂ (~45%), dado que nestes casos esses materiais podem substituir quase que integralmente a argila como matéria-prima.

Destaca-se que em alguns casos apenas o alto teor de CaO (GUO et al., 2022; HER et al., 2022; XIE et al., 2021) não proporciona altas substituições, isso porque foi acompanhado de teores elevados de Fe₂O₃ (~27%) (CAO et al., 2019; ZHAO et al., 2022). Essa região foi identificada na **Figura 2-2**. A principal alteração que ocorre é o aumento da fase ferrita, que tem sido objeto de estudo em trabalhos recentes quanto à sua hidratação (CUESTA et al., 2015; DILNESA et al., 2014a, 2014b; ZHANG et al., 2020a). Outras consequências do aumento dessa fase são a alteração da fase líquida do clínquer, composta por Al₂O₃ e Fe₂O₃, e a redução de C₃A (LEA, 1971; ODLER, 2000).

Em todos os estudos analisados não houve variação considerável da composição física das matérias-primas, uma vez que todos os materiais alternativos foram tratados, na maioria dos casos, para passar 100% em peneira de 75µm.

2.5 Considerações finais do capítulo

O estudo bibliográfico realizado apresenta condições de alta importância dentro do tema de uso de matérias-primas alternativas na produção de clínquer Portland. Logo, com essa análise entende-se que as características química, físicas e mineralógicas das matérias-primas causam impacto na reatividade da mistura crua de clínquer Portland e, portanto, são cruciais para a reatividade e qualidade do clínquer formado. Em certos casos é possível atender as condições recomendadas. Por outro lado, podem existir matérias-primas alternativas que não atendam necessariamente todas as condições, mas nessas situações seria o caso de excluir completamente a sua aplicação?

Especialmente com relação ao presente estudo, pretende-se desenvolver o uso de matéria-prima alternativa com alto teor de óxido de ferro (um HI-IOT). Sabe-se que o uso desse tipo de material resultaria, principalmente, na alteração dos módulos químicos de clínquer Portland, podendo alterar mais significativamente o módulo de alumina. Portanto, nesse cenário qual seria o teor máximo possível para uso dessa matéria-prima? E este teor atenderia aos valores recomendados dos módulos químicos? Seria possível extrapolar esses limites usuais mantendo a reatividade dos clínqueres para produção de algum tipo cimento Portland? Para tentar responder essas perguntas, em primeiro lugar foi questionado quais seriam as consequências do uso de HI-IOT como matéria-prima alternativa, num primeiro momento, para a composição física, química e mineralógica dos clínqueres, o que impacta diretamente em sua reatividade. E num segundo momento procurou-se entender quais os impactos de clínqueres produzidos com HI-IOT como matéria-prima na cinética de hidratação de cimento Portland preparados com esses clínqueres.

CAPÍTULO 3

FORMAÇÃO DOS MINERAIS DE CLÍNQUER PORTLAND

3.1 Reações químicas de formação do clínquer

O processo de formação do clínquer consiste em diversas reações químicas (**Figura 3-1**) para formação de seus minerais principais, que ocorrem em função da temperatura. Uma vez que a etapa de alta temperatura do processo de produção de clínquer se aproxima de um equilíbrio termodinâmico, os processos que ocorrem durante o aquecimento podem ser descritos mais apropriadamente em termos de equilíbrio de fase termodinâmica e da cinética de reação para atingir o equilíbrio (GLASSER, 2004).

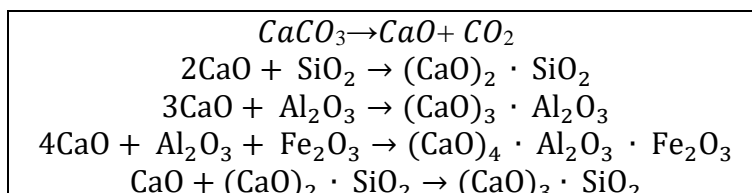


Figura 3-1. Reações químicas principais durante a formação de clínquer Portland.
Fonte: Taylor (1997).

O processo de queima para produção de clínquer, em função da temperatura, pode ser subdividido em três estágios principais: (1) Reações químicas somente no estado sólido: abaixo de 1300 °C; (2) Reações químicas na presença de fase líquida: acima de 1300 °C; (3) Resfriamento (CHATTERJEE, 1983b; TAYLOR, 1997). As transformações que ocorrem em toda zona de queima (ambiente - 1400°C) estão ilustradas na **Figura 3-2**.

3.1.1 Estágio 1: Reações no estado sólido

As reações no estado sólido que acontecem neste estágio ocorrem até uma temperatura de cerca de 1300 °C. Nesse estágio, as reações essenciais são de decomposição dos minerais carbonáticos e dos argilominerais.

A decomposição dos materiais carbonáticos (descarbonatação) é uma reação fundamental para formação das principais fases do clínquer. Essa reação ocorre por volta de 500 - 600 °C, e o óxido de cálcio (CaO), gerado pela decomposição térmica da calcita, reage com quartzo ou com produtos de decomposição de minerais argilosos (TAYLOR, 1997).

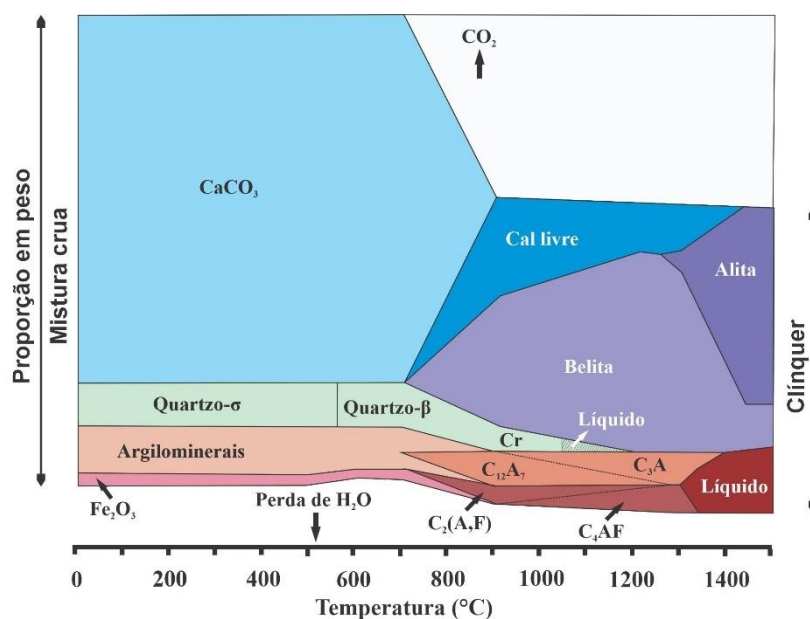


Figura 3-2. Proporções indicativas de minerais presentes durante a conversão de farinha crua em clínquer. Cristobalita (Cr) é um polimorfo de quartzo de alta temperatura.
Fonte: Adaptado e traduzido de (BHATTY; MILLER; BOAHN, 2011).

A decomposição dos argilominerais é mais complexa e depende da sua estrutura cristalina, tamanho dos cristais e do grau de cristalização. Esse processo depende da evolução da temperatura e se inicia com a perda de água adsorvida na faixa compreendida entre 100 °C e 250 °C, seguida pela desidroxilação que, dependendo do argilomineral pode se iniciar por volta de 400 °C, e é acelerada entre 500 °C e 600 °C. A sílica (SiO_2), introduzida no clínquer principalmente através dos aluminossilicatos, existe naturalmente no estado puro como diferentes polimorfos cristalinos (por exemplo, quartzo, cristobalita e tridimita) e como minerais impuros, pouco cristalizados ou amorfos. A **Figura 3-3** mostra a relação entre os diferentes polimorfos de sílica (LEA; HEWLETT, 2004; TAYLOR, 1997).

À pressão atmosférica, com exceção da transformação de quartzo α para quartzo β em 573 °C, as reações são lentas e muito comportamento metaestável é observado. Acima de cerca de 900 °C, formam-se novas fases cristalinas a partir de aluminossilicatos, que são tipicamente espinélio Al-Si, tridimita e/ou cristobalita (polimorfos da sílica) e, acima de 1100 °C, mulita. Essas mudanças são lentas na ausência de outros componentes, mas muitos materiais misturados aos aluminossilicatos as aceleram e levam à formação de cristobalita ao invés de tridimita em temperaturas acima de 1000 °C (TAYLOR, 1997).

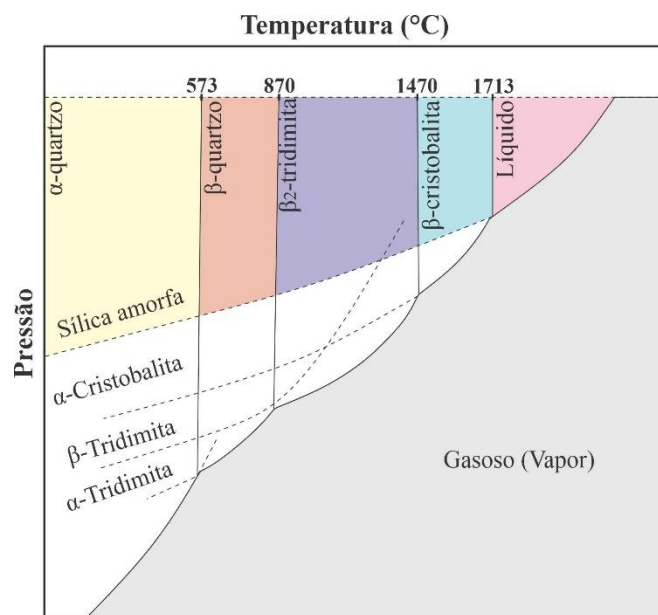


Figura 3-3. Diagrama de equilíbrio de fases do SiO₂. Linhas tracejadas indicam metaestabilidade.

Fonte: Adaptado e traduzido de (TAYLOR, 1997).

3.1.2 Estágio 2: Reações na presença de fase líquida

Por volta de 1300 °C, as reações são facilitadas com o aparecimento de uma fase líquida, desenvolvida a partir da fusão de algumas fases sólidas. Dessa maneira, as reações neste estágio da clinquerização ocorrem por um processo conhecido como sinterização em fase líquida (“*liquid phase sintering*”, sigla LPS), comumente utilizado na fabricação de ligas e compósitos que fundem em uma faixa de temperatura elevada.

O mecanismo acontece com grãos sólidos solúveis no meio líquido. Essa solubilidade faz com que o líquido molhe o sólido, ou seja, o líquido recém-formado penetra entre os grãos sólidos, proporcionando uma força capilar que une os grãos. Ao mesmo tempo, a alta temperatura “amolece” o sólido, auxiliando na densificação do meio (GERMAN; SURI; PARK, 2009). O líquido, inicialmente, preenche poros e capilares separados, formando filmes finos nas partículas, e há grandes variações locais na composição; conforme a compactação prossegue, o líquido se torna mais contínuo e mais uniforme (TIMASHEV, 1980). A **Figura 3-4** mostra o esquema das mudanças microestruturais durante esse processo.

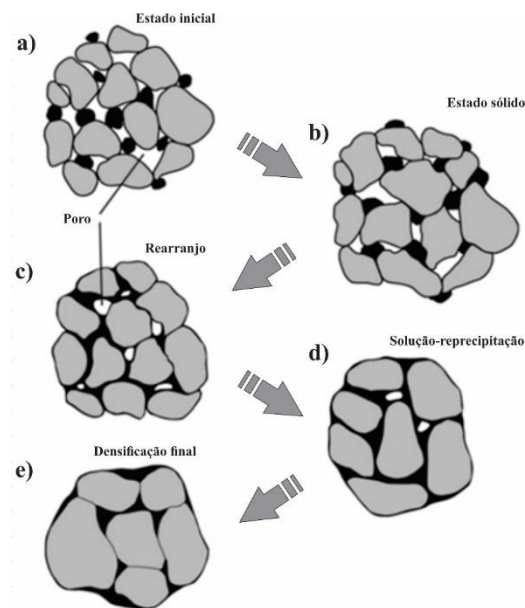


Figura 3-4. Esquema das mudanças de microestrutura durante o LPS. A) condição inicial, b) estado sólido inicial, c) reorganização dos grãos sólidos após início da fusão, d) densificação e remoção de poros e densificação final.

Fonte: Adaptado e traduzido de (GERMAN; SURI; PARK, 2009).

A fase líquida de clínquer pertence à classe de aluminoferrosilicatos fundidos. Possui baixo grau de polimerização, em virtude de sua viscosidade baixa (0,1 a 0,3 Pa.s) e pela dependência quase exponencial da temperatura (TIMASHEV, 1980). As propriedades do líquido que podem influenciar no seu desempenho são (HERATH BANDA; GLASSER, 1978):

- (i) *Área de superfície interfacial:* área disponível para o transporte de material, assim quanto mais fina a espessura da área de superfície interfacial mais reativa ela pode se tornar.
- (ii) *Capacidade de molhagem:* potencial para completa molhagem dos grãos, e por isso, o líquido eutético deve ter uma baixa tensão superficial comparada à das demais fases (CaO, C₂S, C₃S, entre outras).
- (iii) *Teor:* a quantidade de fase líquida em dada temperatura, que deve ser suficiente para preencher completamente todos (ou quase todos) os interstícios e, por análise de empacotamento, sugere-se que entre 20 a 30% seja suficiente.
- (iv) *Propriedades intrínsecas:* o transporte de massa e a viscosidade do líquido devem ser essencialmente constantes, visto que sua composição química não se altera.

Diante destes fatos, pode-se definir duas funções essenciais do meio líquido: formação de nódulos ou união dos grãos e transporte de material (JOHANSEN; BHATTY, 2004). A nodulização é o processo resultante da união ou compactação dos grãos pela ação da fase líquida, que envolve atividades de rearranjo de partículas, e, posteriormente, dissolução e cristalização. Os requisitos desse procedimento são basicamente uma proporção adequada de líquido, uma vez que suas propriedades intrínsecas, tais como baixa viscosidade e alta tensão superficial, favorecem a nodulização (TIMASHEV, 1980). Se não houver líquido suficiente, as partes externas dos nódulos se enriquecem em silicato e podem formar clínquer pulverulento (PETERSEN; JOHANSEN, 1979).

O transporte de material pelo meio líquido viabiliza a formação rápida dos cristais de alita. Estes cristais se formam pela união de grãos da belita com cal livre. Diferentes fatores podem dominar este transporte, mas o principal parece ser a difusão de Ca^{2+} através do líquido presente entre os cristais de alita nas camadas que revestem os aglomerados de cal (TAYLOR, 1997; TIMASHEV, 1980; CHROMÝ e HRABÛ (1982) *apud* TAYLOR, 1997). O coeficiente de difusão aparente do CaO é de $4,37 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ (CHRISTENSEN; JEPSEN, 1971).

A $1338 \text{ }^\circ\text{C}$, quando a fusão começa, a quantidade de líquido aumenta abruptamente de zero para um valor significativo, na faixa de 15 a 25%. Para uma substância atuar como fluxo (ou fundente) de maneira bem sucedida na fase líquida, existem requisitos que devem ser considerados, que são: (i) dissolver-se preferencialmente na fase líquida; (ii) diminuir a temperatura na qual uma quantidade suficiente de líquido está presente para preencher os espaços intersticiais acessíveis; (iii) melhorar a molhabilidade e o transporte de massa do líquido; (iv) não resultar em um aumento muito rápido na proporção de líquido, ou uma rápida diminuição na viscosidade do líquido à medida que a temperatura aumenta (HERATH BANDA; GLASSER, 1978).

Dessa forma, existe uma limitação de fluxos adequados para o clínquer. A alumina e o óxido de ferro são fluxos adequados, e são economicamente viáveis. Além disso, estes óxidos são necessários na formulação de clínquer para reduzir a necessidade de energia (diminuem a temperatura de queima) e, conseqüentemente, para tornar o processo mais econômico (LEA; HEWLETT, 2004).

3.1.2.1 Papel dos óxidos de alumínio e de ferro no fundido

Herath Banda e Glasser (1978) apuraram o papel dos óxidos de ferro (Fe_2O_3) e alumínio (Al_2O_3) no fundido do clínquer. Para tal propósito, foi considerado o equilíbrio de fase no sistema quaternário $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, já que fornece uma base sólida para explicar a direção tomada pelas reações que ocorrem durante a queima do clínquer Portland. Os autores elaboraram os chamados “diagramas de clínquer” para prever o efeito combinado de Al_2O_3 e Fe_2O_3 na formação da fase líquida conforme mostrado na **Figura 3-5**. Salienta-se que, mantendo os demais fatores constantes, uma razão mássica $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ de 1,38 (razão do plano formado por C_3S , C_2S e o ponto eutético) deve fornecer a melhor condição de queima porque a quantidade máxima de líquido se desenvolve na temperatura mais baixa possível e, portanto, fica disponível para transporte de massa por mais tempo (HERATH BANDA; GLASSER, 1978).

Em 1338 °C, duas fases sólidas do clínquer, C_3A ou C_4AF , podem começar a se dissolver para formação da fase líquida (HERATH BANDA; GLASSER, 1978). A 1400 °C, o meio fundente é composto por C_3A e C_4AF , ambos completamente fundidos. Assim, o conjunto de fases sólidas constituído por C_3S e C_2S encontra-se em equilíbrio com o líquido, independentemente da relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

A **Figura 3-5a** possui dois pontos, P1 e P2. Os mesmos pontos estão inseridos na **Figura 3-5b**. A **Tabela 3-1** mostra o comportamento das alterações de massas de Al_2O_3 e Fe_2O_3 na região de cada um destes pontos. Pode-se observar que Al_2O_3 e Fe_2O_3 atuam como formadores de fase líquida por volta de 1400 °C, ou seja, ambos têm praticamente a mesma eficiência como fluxos (HERATH BANDA; GLASSER, 1978). Entretanto, na temperatura de formação inicial do líquido, 1338 °C, o Fe_2O_3 exibe efeito de redução do teor de fundente se $MA < 1,38$; a situação oposta ocorre se $MA > 1,38$. Por outro lado, o teor de Al_2O_3 é extremamente relevante para formação do meio líquido quando $MA < 1,38$; na situação oposta não existe qualquer interferência deste óxido.

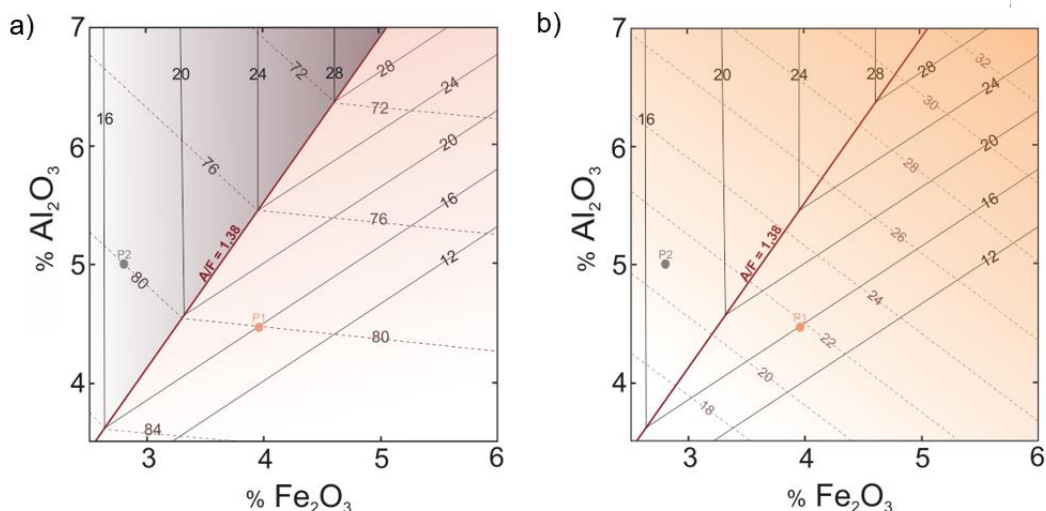


Figura 3-5. A) Diagrama de clínquer em 1338 °C (linhas sólidas são os teores de fase líquida (%) e linhas tracejadas são os teores da fração de silicatos (%), e b) Diagrama de clínquer em 1400 °C (linhas sólidas são os teores da fração intersticial (%) e linhas tracejadas são os teores de fase líquida (%)).

Fonte: Adaptado e traduzido de (HERATH BANDA; GLASSER, 1978).

Tabela 3-1. Influência do Al_2O_3 e Fe_2O_3 no teor de fase líquida em função da temperatura com base em (HERATH BANDA; GLASSER, 1978).

| Temperatura | Ponto | $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ | Teor de Al_2O_3 | Teor de Fe_2O_3 | Fase líquida |
|-------------|---------|-----------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------|
| 1338 °C | P1 | <1,38 | Aumenta | Fixo | + |
| | | | Diminui | Fixo | - |
| | | | fixo | Aumenta | - |
| | P2 | >1,38 | fixo | Diminui | + |
| | | | Aumenta | Fixo | 0 |
| | | | Diminui | Fixo | 0 |
| 1400 °C | P1 e P2 | Indiferente | fixo | Aumenta | + |
| | | | Aumenta | Fixo | + |
| | | | Diminui | Fixo | - |
| | | | fixo | Diminui | - |

Os símbolos +, - e 0 indicam aumento, diminuição e não interferência no teor de fase líquida, respectivamente.

Fonte: Elaborada pela autora.

Estas relações foram equacionadas por Lea e Parker (1935) *apud* (LEA, 1971), conforme as **Equações (6) a (9)** (onde $A = \text{Al}_2\text{O}_3$ e $F = \text{Fe}_2\text{O}_3$).

$$\text{FL}_{1.338\text{ °C}} = 6,10 F + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}, \text{ se } MA \leq 1,38 \quad (6)$$

$$\text{FL}_{1.338\text{ °C}} = 8,2 A - 5,22 F + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}, \text{ se } MA \leq 1,38 \quad (7)$$

$$\text{FL}_{1.400\text{ °C}} = 2,95 A + 2,20 x F + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} \quad (8)$$

$$\text{FL}_{1.450\text{ °C}} = 3,00 A + 2,25 x F + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} \quad (9)$$

3.1.3 Estágio 3: Resfriamento

O resfriamento do clínquer ocorre abruptamente e trata-se de um processo essencial para a sua reatividade, uma vez que pode influenciar condições relevantes, tais como: a) a estabilidade da alita; b) a formação da belita secundária; c) a formação de cal livre secundária (CaO); d) a separação do estado líquido formando as fases C₃A e C₄AF (TAYLOR, 1997).

O clínquer começa o primeiro processo de resfriamento quando a temperatura de 1450 °C é reduzida para 1250 °C. O principal agravante nesta fase é estabilidade da alita, que pode se decompor de acordo com a reação $C_3S \rightarrow C_2S + CaO$. Isto ocorre porque a alita se forma em altas temperaturas (1350 °C a 1450 °C) e é instável a 1250 °C, decompondo-se em C₂S (belita) e CaO (cal livre) secundárias sob condições lentas de resfriamento. Dessa forma, o clínquer deve ser resfriado rápido o suficiente para evitar a decomposição da alita (LEA; HEWLETT, 2004; TAYLOR, 1997).

Além disso, a taxa do resfriamento do clínquer também influencia o modo pelo qual as transições de belita ocorrem, bem como o tamanho de seus cristais. A belita formada no resfriamento rápido é fraturada e isenta de geminações. No resfriamento lento pode ocorrer a transformação de β -C₂S em γ -C₂S, gerando um aumento de volume de 12% (REGOURD, 1970 *apud* KIHARA, 1978; TAYLOR, 1997).

Em seguida ocorre o segundo resfriamento (1250 °C – temperatura ambiente). Este resfriamento condiciona principalmente a cristalização dos minerais que compõem a fração intersticial (C₃A e C₄AF). Estes compostos encontram-se em estado líquido até os últimos estágios da cristalização do clínquer, separando-se em duas fases apenas durante o segundo resfriamento. Este resfriamento é responsável direto pelo grau de cristalinidade das fases, ou seja, o resfriamento lento produz cristais relativamente grandes de cada fase, enquanto o resfriamento rápido produz intercrescimentos próximos. Todos esses efeitos (e talvez outros) podem afetar o comportamento do minerais de clínquer na hidratação (TAYLOR, 1997).

3.2 Mineralogia do clínquer Portland

No decorrer das reações químicas durante a clinquerização pode ocorrer variação da estrutura das fases cristalinas. A solução sólida ocorre devido a substituições químicas na estrutura cristalina, ou seja, um íon ou grupo iônico pode trocar ou substituir outro íon ou grupo iônico ocupando um sítio estrutural específico no mineral. Esta alteração envolve minerais que são isoestruturais, isto é, minerais que tem a mesma estrutura (KLEIN; DUTROW, 2012).

Outra alteração da estrutura cristalina comum nos minerais e que ocorre na formação do clínquer é denominada de polimorfismo. Polimorfismo é a capacidade de uma espécie química ocorrer com mais de um tipo de estrutura cristalina em função de mudanças de temperatura, pressão ou ambos (KLEIN; DUTROW, 2012). Neste caso, o polimorfismo resultante da alteração de temperatura é a chave para a microestrutura interna do clínquer Portland.

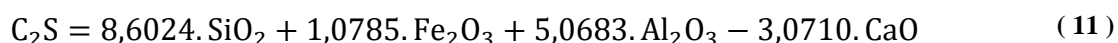
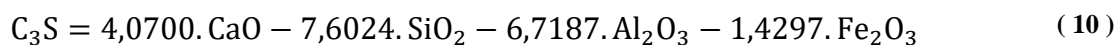
A quantidade de rearranjo estrutural necessário para transformar um polimorfo em outro durante o ciclo térmico varia, e isso é parcialmente responsável pela cinética e sequência das transformações de fase que ocorrem durante o aquecimento e o resfriamento, sendo que as que ocorrem durante o resfriamento são aquelas de maior relevância para o clínquer (LEA; HEWLETT, 2004; TAYLOR, 1997).

Os polimorfos podem apresentar estabilidades distintas e nesse sentido a solução sólida pode atuar na estabilização dos mesmos à temperatura ambiente, uma vez que as substituições iônicas atuam modificando a energia do retículo cristalino, ou estabilizando um dos polimorfos à temperatura ambiente, ou originando uma nova estrutura (portanto um polimorfo diferente). Devido a peculiaridades da estrutura atômica, o reticulado cristalino de cada um dos minerais do clínquer apresenta capacidade de incorporação de elementos-traço limitada (LEA; HEWLETT, 2004).

O clínquer Portland apresenta seus principais compostos em equilíbrio segundo os seguintes diagramas ternários: $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A união destes planos resulta no sistema quaternário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, característico de clínquer Portland (LEA, 1971).

A estimativa da composição mineralógica de clínquer pode ser realizada pelo cálculo potencial de Bogue. Este processo, aceito e difundido internacionalmente,

consiste em um cálculo, estimado estequiometricamente, realizado a partir de análises químicas na forma de óxidos. As equações propostas por Bogue (1929) são mostradas nas **Equações (10) a (13)**:



É importante salientar que este método apresenta várias limitações, principalmente porque pode se distanciar da composição e das características observadas em clínqueres comerciais, visto que o método aproxima algumas situações que se distanciam da situação real, sendo essa: a) uma temperatura de clinquerização próxima a 1500 °C; b) uma perfeita combinação dos óxidos; c) a existência de equilíbrio entre C_3S , C_2S e a fase líquida, e que este estado seja mantido durante o resfriamento (GOBBO, 2003).

Outro problema do método é o fato de que a constituição dos clínqueres é restrita aos compostos C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF na forma pura, desprezando então a existência de elementos menores e que podem perfazer proporções de cerca de 8 a 9% do clínquer, bem como a presença de sulfatos alcalinos (GOBBO, 2003). Porém, independentemente de suas deficiências, o método é rápido e simples, e isto é o que o torna muito útil e suficiente, na maioria das situações.

3.2.1 Sistema binário $CaO-SiO_2$

O aquecimento de óxido de cálcio e sílica promove a união destes dois óxidos e pode formar quatro compostos distintos: 1) metassilicato $CaO.SiO_2$; 2) o composto $3CaO.2SiO_2$; 3) ortossilicato $2CaO.SiO_2$; e 4) o composto $3CaO.SiO_2$. Todos esses compostos aparecem em mais de uma forma cristalina. Os compostos (2) e (3) constituem os principais silicatos presentes no clínquer (LEA, 1971).

3.2.1.1 Silicato tricálcico (C_3S)

Dentro do sistema $CaO-SiO_2$, o C_3S é um composto puro que se forma por reações sólidas entre CaO e $2CaO.SiO_2$ em temperaturas entre 1250-1900 °C, e acima dessa temperatura se transforma em CaO e uma fase líquida por um mecanismo de fusão. Em

sua rede cristalina contém cátions Ca^{2+} em combinação com ânions SiO_4^{4-} e O^{2-} em uma proporção de 3:1:1 (ODLER, 2000) conforme **Figura 3-6**. O C_3S puro contém 73,7% de CaO e 26,3% de SiO_2 (TAYLOR, 1997).

Alita é um nome genérico de um polimorfo do C_3S , especificamente aquele que é produzido durante a clinquerização. Sua estrutura é formada pelo silicato tricálcico (Ca_3SiO_5) modificado em composição e estrutura cristalina por substituições iônicas presentes na mistura bruta. Os substituintes mais importantes são Mg^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} (TAYLOR, 1997). HAHN et al. (1969) *apud* Taylor (1997) (TAYLOR, 1997) concluíram que o Ca^{2+} poderia ser parcialmente substituído por Mg^{2+} e que tanto o Ca^{2+} quanto o Si^{4+} poderiam ser parcialmente substituídos por Al^{3+} ou Fe^{3+} .

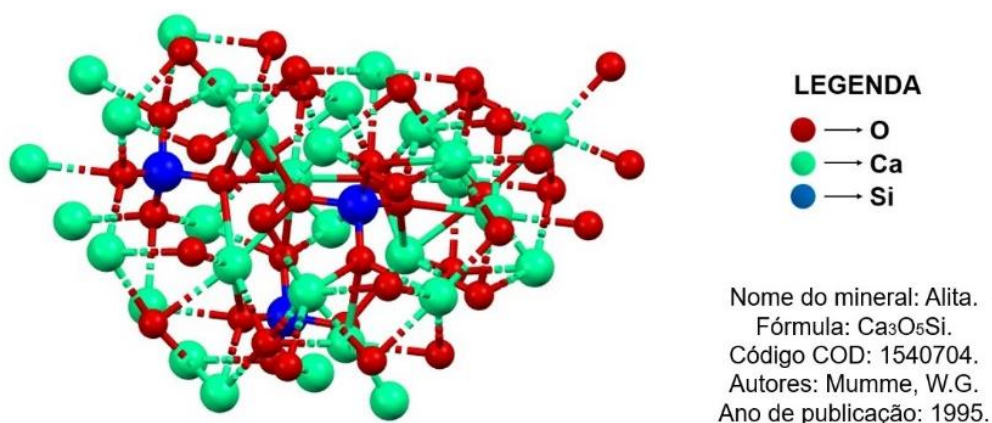


Figura 3-6. Estrutura cristalina monoclinica do C_3S . Autor da estrutura citado na figura.
 Fonte: Imagens obtidas em MERCURY® e estrutura cristalina obtida em *Crystallography Open Database* (COD).

O C_3S pode apresentar sete fases polimórficas conforme mostrado na **Figura 3-7**. Basicamente as estruturas polimórficas do C_3S (triclínica, monoclinica e romboédrica) são todas similares no que se refere a posição dos íons Ca^{2+} e O^{2-} e dos átomos de Si, mas diferem na orientação dos tetraedros de SiO_4^{4-} , que apresentam graus variados de desordem (TAYLOR, 1997). Mesmo diante dessas ligeiras diferenças na simetria cristalográfica, os polimorfos de temperatura mais baixa (triclínico e monoclinico) podem ser considerados como distorções da fase romboédrica (BHATTY; MILLER; BOAHN, 2011).

Estes polimorfos referem-se à série de transições de fase reversíveis que o C_3S sofre ao aquecer ou resfriar. Especificamente quanto ao resfriamento, destaca-se que esta sequência de transformação é pelo menos parcialmente reversível e uma das situações

mais comuns consiste na conversão do polimorfo R₁ (polimorfo de alta temperatura) em fases monoclinicas e triclinicas (BHATTY; MILLER; BOAHN, 2011).



Figura 3-7. Estruturas polimórficas do C₃S. Letras indicam a simetria cristalográfica formal (T = triclinico; M = monoclinico; R = romboédrico) e os subscritos numerais designam variantes de uma simetria particular.

Fonte: (TAYLOR, 1997).

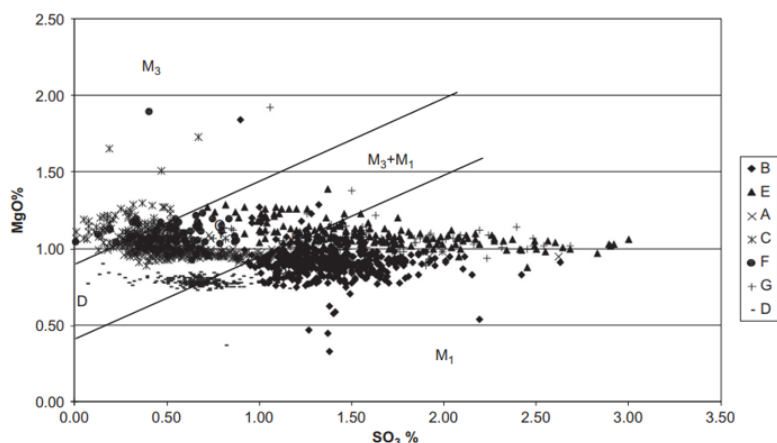
Nos clínqueres industriais, os íons substituintes principais, provenientes das matérias-primas, podem substituir Ca²⁺ e Si⁴⁺ no reticulado do C₃S, dentro de certos limites, provocando desordens reticulares e permitindo, nas condições ambientes, a estabilidade de fases de alta temperatura, geralmente M₁ ou M₃ ou uma mistura destas. Esses substituintes impedem a conversão do silicato tricálcico em sua forma polimórfica T₁, que é “metaestável” à temperatura ambiente (ODLER, 2000). Portanto, cristais que consistem em M₁ no núcleo mas M₃ em suas zonas externas são aparentemente comuns nos clínqueres (BHATTY; MILLER; BOAHN, 2011).

As modificações de alita M₁ e M₃ distinguem-se em suas características hidráulicas, de forma que a transformação do polimorfo M₃ em M₁ pode resultar em um aumento de 10% na resistência à compressão após 2, 7 e 28 dias de hidratação (STANĚK; SULOVSKEÝ, 2002). A porcentagem ideal de M₁ em alita é de aproximadamente 68% para que a resistência à compressão seja maximizada em cada idade (ZHOU et al., 2018). Todavia, estudos sobre a reatividade relativa dos polimorfos de alita podem gerar controvérsias; um dos motivos consiste na dificuldade de comparação da reatividade de diferentes polimorfos com exatamente a mesma composição química (que pode variar, de acordo com os substituintes presentes), ou obter o mesmo polimorfo, mas com composições químicas substancialmente diferentes. Essas comparações são especialmente difíceis em relação às variantes M e T (LEA; HEWLETT; LISKA, 2019).

Os conteúdos de MgO e SO₃ do clínquer são especialmente importantes para determinar se a transformação em M₁ ocorre. Em clínqueres com mais de 1,5% de MgO, a forma predominante de alita é M₃ (MAKI; GOTO, 1982). Conforme Ghosh (1983) (GHOSH, 1983), com % MgO acima de 1,3%, dois polimorfos (M₁ e T₂) foram detectados à temperatura ambiente. O aumento da razão MgO/SO₃ (Figura 3-8) promove a nucleação, resultando na formação de pequenos cristais de M₃, enquanto a diminuição

dessa razão favorece o crescimento rápido e instável, dando origem a grandes cristais de formas irregulares, geralmente de M_1 . Assim, a diminuição do efeito estabilizador em M_3 do MgO no clínquer pode ocorrer com a correção simultânea do teor de SO_3 . A melhor relação SO_3/MgO é de aproximadamente 0,43 para que a resistência à compressão seja maximizada em cada idade (LI et al., 2012; MAKI; GOTO, 1982; STANĚK; SULOVSKEÝ, 2002; TAYLOR, 1997; ZHOU et al., 2018).

a)



b)

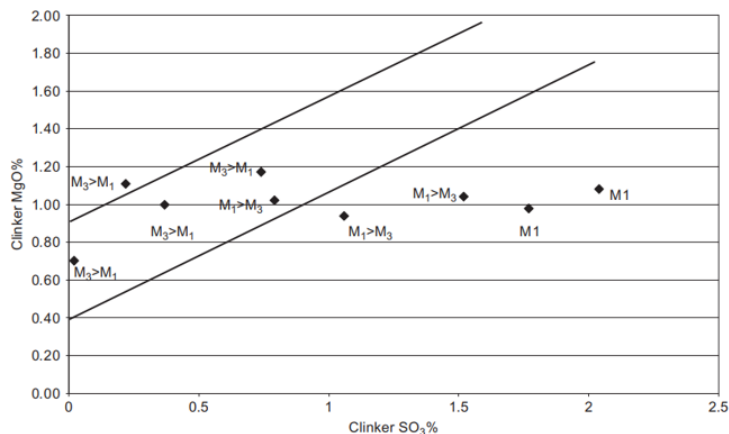


Figura 3-8. (a) Relação de MgO para SO_3 em clínqueres identificando a presença dos polimorfos monoclínicos (M_1 e M_3). (b) Polimorfos predominantes por região nas amostras.
Fonte: Maki *apud* (LEA; HEWLETT; LISKA, 2019).

As características das matérias-primas do clínquer interferem no polimorfismo da alita. Assim, a presença em grandes quantidades de partículas de quartzo, o componente menos reativo, em uma mistura bruta, produz um efeito prejudicial na formação de M_3 (MAKI; GOTO, 1982).

Outro fator essencial para o polimorfismo da alita é a condição de resfriamento do clínquer. Dessa forma, o polimorfo M_1 foi obtido por meio de um resfriamento rápido, enquanto o polimorfo T_2 foi obtido por meio de um resfriamento lento ($20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), que leva à exsolução (GHOSH, 1983).

A microestrutura da alita geralmente apresenta cristais tabulares, compactos e idiomórficos³, com seção hexagonal. A dimensão média dos cristais de alita varia normalmente entre 25 e 65 μm (TAYLOR, 1997). Na **Figura 3-9a** vê-se alita em azul com inclusões abundantes, além de pequenos cristais redondos de belita. Na **Figura 3-9b** são observados silicatos grosseiramente cristalinos com alita angular e redonda, relativamente pequena, com lamelas grossas. Na **Figura 3-9c** é possível observar a alita azul e marrom avermelhado.

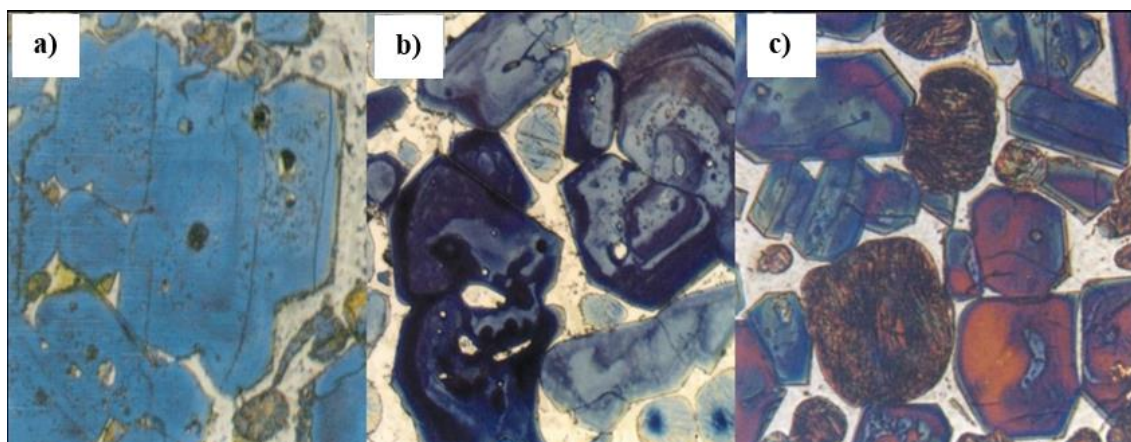


Figura 3-9. Fotomicrografia de clínquer: a) clínquerização em temperatura máxima alta, longo tempo de queima, baixa taxa de aquecimento, resfriamento lento, b) clínquerização em temperatura máxima alta, longo tempo de queima, baixa taxa de aquecimento, resfriamento rápido a moderadamente rápido e c) clínquerização em temperatura máxima moderadamente alta, tempo de queima longo, taxa de aquecimento moderadamente lenta e resfriamento moderadamente rápido.

Fonte: (CAMPBELL, 1986).

3.2.1.2 Silicato dicálcico (C_2S)

O silicato dicálcico é um ortossilicato artificial que em sua forma pura apresenta 34,9% de SiO_2 e 65,1% de CaO . Possui cinco formas polimórficas bem definidas conforme mostrado na **Figura 3-10**. Neste caso, as estruturas cristalinas são nitidamente

³ O cristal está limitado pelas suas faces características, ou seja, limitado por faces de cristal bem formadas. Fontes: (MUSEU DE MINERAIS, MINÉRIOS E ROCHAS HEINZ EBERT, [s.d.]; UNIVERSIDADE DO MINHO, [s.d.]).

diferentes. Belita é o nome dado à solução sólida do silicato dicálcico estabilizado a depender das condições de resfriamento e da presença de óxidos menores em sua estrutura cristalina (TAYLOR, 1997).

As estruturas de todos os polimorfos são construídas a partir de íons Ca^{2+} e SiO_4^{4-} , conforme **Figura 3-11**. Os arranjos desses íons são muito semelhantes nos polimorfos α , α_H , α_L e β , exceto em $\gamma\text{-C}_2\text{S}$. As quantidades de íons substituintes necessárias para estabilizar os polimorfos estáveis em temperaturas mais altas à temperatura ambiente diminuem ao longo da sequência de $\alpha\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \beta\text{-C}_2\text{S}$ (TAYLOR, 1997).

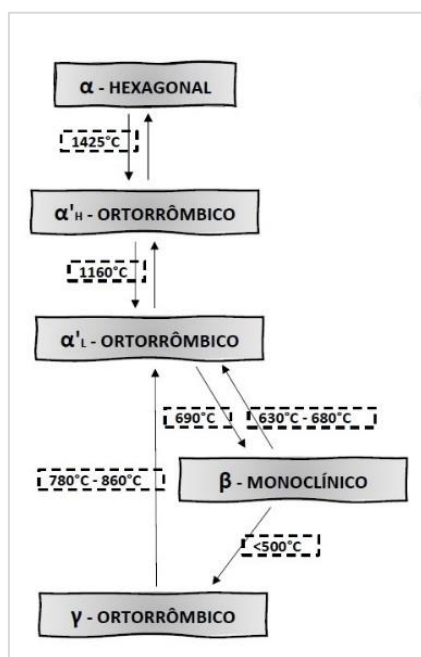


Figura 3-10. Diagrama esquemático das correspondências geométricas e de treliça para os cinco polimorfos de Ca_2SiO_4 .

Fonte: Autoria própria com base em Taylor (1997).

O polimorfo que é hidraulicamente mais reativo e, portanto, o mais importante na química do cimento, é o $\beta\text{-C}_2\text{S}$, que é termodinamicamente instável a qualquer temperatura. Após o resfriamento, ele tende a se transformar em $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (ODLER, 2000).

Todavia, a belita contém íons estabilizadores suficientes, em teores entre 4 e 6%, para impedir que a transformação $\beta \rightarrow \gamma$ ocorra, sendo que Al^{3+} e o Fe^{3+} são os íons predominantes em substituição ao Ca^{2+} (TAYLOR, 1997). Impurezas como K e elementos trivalentes como Al, Fe e Cr são observados incorporados em belita em vez de em alita, fato que indubitavelmente estabiliza a fase $\beta\text{-C}_2\text{S}$ e previne a inversão de $\beta \rightarrow \gamma$ (LEA; HEWLETT, 2004). Além disso, a energia de deformação armazenada nas partículas da fase β pode ter uma relação com o tamanho das partículas de belita, de forma

que se ocorrer o aumento do tamanho das partículas, o gradiente de energia da tensão aumenta e estimula a transformação $\beta \rightarrow \gamma$ (SAIDANI et al., 2018).

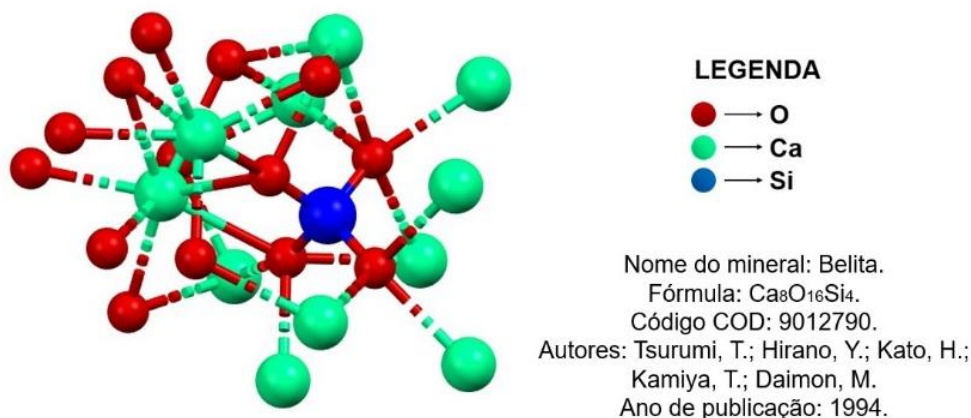


Figura 3-11. Estrutura cristalina do $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Autor da estrutura citado na figura.
 Fonte: Imagens obtidas em MERCURY® e estrutura cristalina obtida em Crystallography Open Database (COD).

As microestruturas de grãos de belita podem ser de dois tipos: tipo I (ver **Figura 3-12a**) ou tipo II (ver **Figura 3-12b**). Cristais do tipo I são arredondados e mais comuns em clínquer, tipicamente de 20 a 40 μm em dimensão média, e mostram vários conjuntos de estrias paralelas. Os cristais de belita do tipo I consistem em grande parte ou totalmente do polimorfo β , embora algumas fases α possam permanecer. Os grãos do tipo II são tipicamente de forma irregular e mostram apenas um conjunto de estrias, e são raros em clínqueres (TAYLOR, 1997).

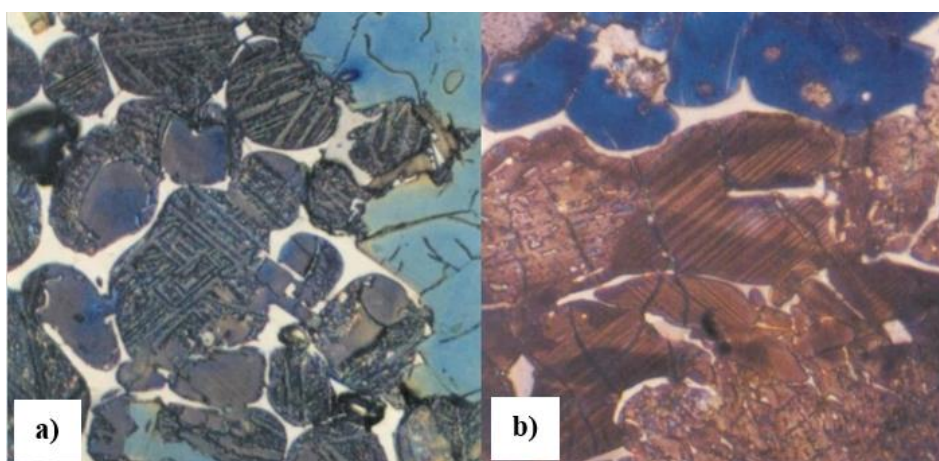


Figura 3-12. Microestrutura de cristais de belita vistas por microscopia óptica: a) grãos do tipo I e b) grãos do tipo II.
 Fonte: (CAMPBELL, 1986).

3.2.2 Sistema binário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$

Este sistema possui quatro compostos estáveis: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. O aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ou C_3A) é o composto presente no clínquer Portland (LEA, 1971). Sua composição pura não exibe polimorfos, sua estrutura cristalina é cúbica, com grupo espacial $\text{Pa}\bar{3}$ e $Z=24$, construída a partir de íons Ca^{2+} e anéis de seis tetraedros AlO_4 , de fórmula $\text{Al}_6\text{O}_{18}^{18-}$, conforme **Figura 3-13** (MONDAL; JEFFERY, 1975). Sua composição química pura contém 62,3% de CaO e 37,7% de Al_2O_3 (TAYLOR, 1997).

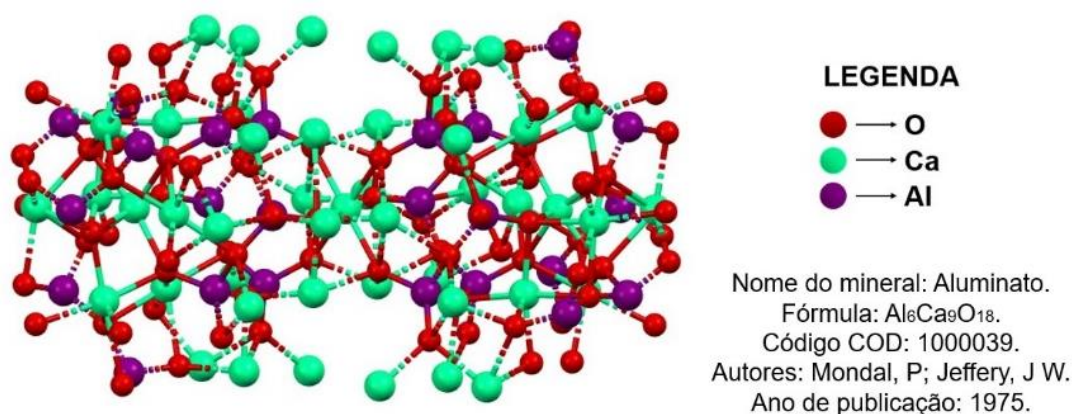


Figura 3-13. Estrutura cristalina do C_3A cúbico. Autor da estrutura citado na figura.
 Fonte: Imagens obtidas em MERCURY® e estrutura cristalina obtida em Crystallography Open Database (COD).

O polimorfismo do C_3A surge com a incorporação de íons substituintes, em especial pela presença de Na_2O . O C_3A pode incorporar Na^+ por substituição de Ca^{2+} com inclusão de um segundo íon Na^+ em um local vago, com solução sólida de fórmula geral $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{3-x}\text{Al}_2\text{O}_6$ (LEE; BANDA; GLASSER, 1982; NISHI; TAKÉUCHI, 1985; TAYLOR, 1997). A substituição ocorre sem alteração na estrutura cristalina até um limite de cerca de 1% de Na_2O ($x < 0,04$); teores maiores de substituição levam a uma série de variantes da estrutura conforme **Tabela 3-2**. Na ausência de outros substituintes, o limite superior de substituição de Na_2O é de 5,7% (TAYLOR, 1997).

Pelos limites de álcalis do cimento Portland, espera-se que o aluminato tricálcico exista mais em sua forma cúbica. No entanto, nos casos em que o teor de sódio aumente, a estrutura cúbica não pode mais ser preservada e é então distorcida para reduzir a simetria, ou seja, daí surgem as demais estruturas (ortorrômbicas e monoclinicas). Uma estrutura ortorrômbica isolada ou combinada com a cúbica pode ser formada. A estrutura

monoclínica é dificilmente observada, devido ao elevado teor de Na_2O necessário para sua formação (ODLER, 2000; TAYLOR, 1997). Ainda podem ocorrer substituições significativas de Al na estrutura do C_3A por outros íons, dos quais Fe^{3+} e Si^{4+} são os mais importantes. Os limites de substituição em condições de equilíbrio são em torno de 2% para SiO_2 e 3-4% para Fe_2O_3 (LEE; BANDA; GLASSER, 1982; TAYLOR, 1997). Entretanto, a substituição parcial de Al^{3+} por Fe^{3+} tem relativamente pouco efeito no polimorfismo do aluminato, sendo que a substituição de sódio domina e continua a determinar a forma polimórfica existente (LEA; HEWLETT, 2004).

Tabela 3-2. Modificações da estrutura cristalina do C_3A , de fórmula geral $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{3-x}\text{Al}_2\text{O}_6$.

| Faixa de Na_2O (%) | Polimorfo | Sistema cristalino | Grupo Espacial |
|------------------------------------|-----------|--------------------|--------------------|
| 0-1 | CI | CÚBICO | Pa3 |
| 1-2,4 | CII | CÚBICO | P2 ₁ 3 |
| 2,4-3,7 | CII+O | - | - |
| 3,7-4,6 | O | ORTORRÔMBICO | Pbca |
| 4,6-5,7 | M | MONOCLÍNICO | P2 ₁ /a |

Fonte: Adaptado de (TAYLOR, 1997).

O aluminato cúbico no clínquer é frequentemente granulado e misturado com cristais dendríticos de ferrita; quando forma cristais maiores, estes tendem a ser equidimensionais (MAKI, 1974). A **Figura 3-14** destaca cristal de aluminato alcalino (seta branca) exibindo forma prismática típica com ferrita refletindo brilhantemente na matriz, além de cristais azuis de alita subédricos⁴. O clínquer apresentado na figura foi formado em temperatura máxima moderadamente alta, longo tempo de queima, baixa taxa de aquecimento e resfriamento de moderado a rápido.

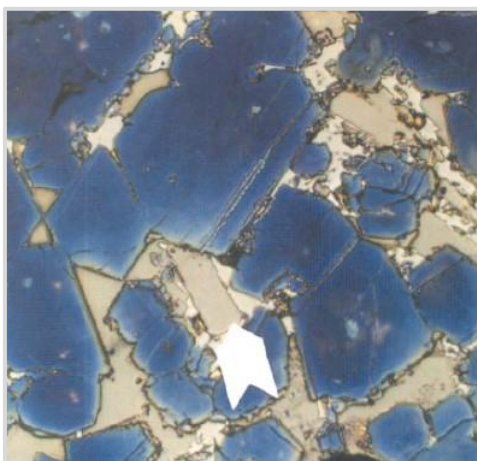


Figura 3-14. Fotomicrografia de clínquer com seta indicando o aluminato tricálcico.

⁴ Cristais Subdiomórficos ou subédricos: o cristal tem sua forma limitada apenas por algumas de suas faces características, ou seja, limitados por algumas faces planas imperfeitamente desenvolvidas. Fontes: (MUSEU DE MINERAIS, MINÉRIOS E ROCHAS HEINZ EBERT, [s.d.]; UNIVERSIDADE DO MINHO, [s.d.])

Fonte: (CAMPBELL, 1986).

3.2.3 Sistema ternário CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃

O sistema ternário CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ possui o composto do clínquer Portland denominado de brownmillerita (também chamado ferrita ou ferroaluminato de cálcio). Sua densidade relativa é de 3,77 (LEA, 1971). Considerando somente a presença de CaO, Al₂O₃ e Fe₂O₃, em pressões normais, podem ser preparadas diferentes fases de ferrita dentro da série de soluções sólidas de composição Ca₂(Al_xFe_{1-x})₂O₅, dentro do limite de 0,3 < x < 0,7. Assim, a ferrita em cimentos Portland pode variar entre C₂(A_{0,7}, F_{0,3}) e C₂(A_{0,3}, F_{0,7}) e, portanto, pode ser melhor expressa pela fórmula C₂(A, F) (ODLER, 2000).

A composição C₄AF (x=0,5) é formada no clínquer Portland comum, devido às proporções de ferro e alumínio, e sua composição típica é de 46,1% de CaO, 21% de Al₂O₃, 32,9% de Fe₂O₃ (TAYLOR, 1997). Todavia, se a relação Al/Fe for substancialmente alterada é possível formar diferentes composições desta solução sólida. A **Figura 3-15** mostra a estrutura cristalina do C₄AF.

Os íons substituintes são dispostos, essencialmente, nos sítios octaédricos e tetraédricos, sendo que existe pouca ou nenhuma substituição para Ca²⁺ (TAYLOR, 1997). Em clínqueres industriais, a fase de ferrita pode conter quantidades significativas de íons substituintes: o Fe³⁺ é parcialmente substituído por Mg²⁺ e quantidades iguais de íons Si⁴⁺ e/ou Ti⁴⁺ (ODLER, 2000).

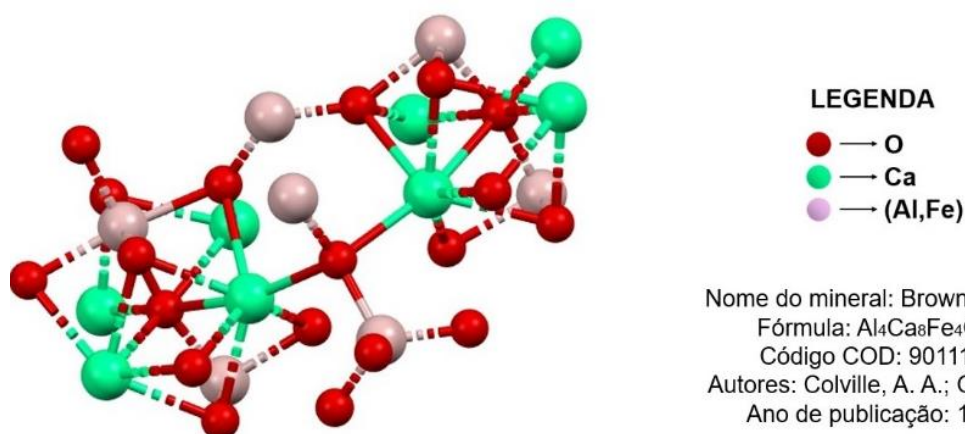


Figura 3-15. Estrutura cristalina do C₄AF. Autor da estrutura citado na figura.
 Fonte: Imagens obtidas em MERCURY® e estrutura cristalina obtida em Crystallography Open Database (COD).

Na **Figura 3-16** é possível observar a matriz (ferrita e aluminato) do clínquer por microscopia óptica, constituída por cristais de ferrita e aluminato, com morfologia típica em forma de ripa, microcristalinos e extremamente finos, preenchendo os espaços entre cristais de alita angulares, claros, empilhados.

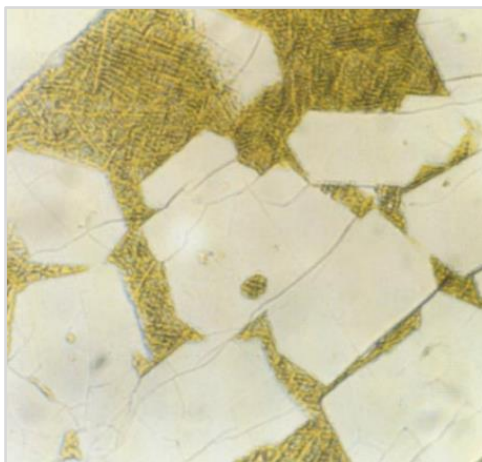


Figura 3-16. Fotomicrografia da matriz de clínquer em temperatura máxima elevada, tempo de queima longo, taxa de aquecimento lenta e resfriamento de rápido a moderadamente rápido.
Fonte: (CAMPBELL, 1986).

3.3 Considerações finais do capítulo

Este capítulo aprofundou-se sobre as reações químicas que ocorrem na mistura crua durante a formação de clínquer Portland. Trata-se das reações entre as matérias-primas presentes na farinha que, se foram mantidas as condições recomendadas do capítulo anterior, foi adequadamente formulada e, portanto, espera-se que ocorra formação adequada do clínquer. No entanto, em condições fora do usual, pode-se obter alterações dessas reações químicas (mudanças de velocidade ou de estequiometria). Especialmente relacionado a este estudo, o óxido de ferro desempenha um papel fundamental na formação da fase líquida e, portanto, existem algumas questões: de fato existe um aumento do teor de fase líquida com o aumento do óxido de ferro nas matérias-primas? Em qualquer situação? Estas são questões pertinentes que serão respondidas.

Além disso, esse capítulo finaliza evidenciando os principais sistemas quaternários responsáveis pela formação das quatro fases principais de clínquer Portland e evidencia-se suas características (composição/estrutura química e polimorfismo). Isso porque para a formação de clínquer reativo e adequado deve-se garantir a presença dos polimorfos mais reativos, tamanho de cristais adequados e a ausência de óxidos menores que podem ser prejudiciais a formação das fases de clínquer. Assim, a melhor forma de

avaliação da alteração de matéria-prima alternativa em clínquer Portland é o estudo das fases minerais formadas.

Portanto, com esse intuito deve-se avaliar, inicialmente, se as fases se formam em teores previstos e depois se a mineralogia é adequada (polimorfos reativos). Em casos extremos, em que se detecta situações fora do esperado, deve-se procurar entender qual foi a condição que tal comportamento, procurando compreender como os módulos químicos, utilizados para a formulação das matérias-primas, interferem nas reações químicas que resultam na mineralogia final do clínquer.

CAPÍTULO 4

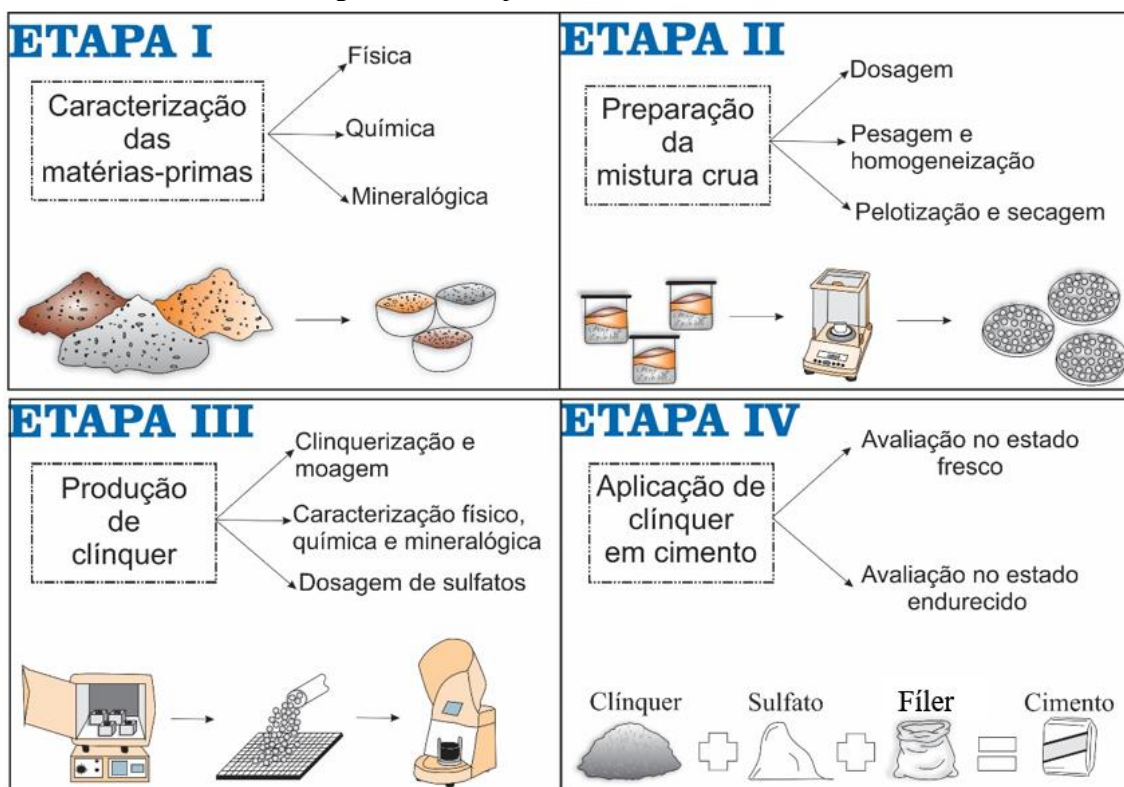
PROGRAMA EXPERIMENTAL, MATERIAIS E MÉTODOS

O programa experimental foi subdividido em quatro etapas, em ordem de execução, conforme mostrado na **Figura 4-1**. Na primeira etapa (**Etapa I**) foi executada a caracterização das matérias-primas, visto que, como já demonstrado na revisão da literatura, suas propriedades físicas, químicas e mineralógicas podem interferir na reatividade da mistura crua e, conseqüentemente, na qualidade do clínquer. Além disso, como o objetivo da pesquisa é substituir parte da argila por HI-IOT deve-se avaliar as diferenças entre ambos, investigando as implicações dessa substituição.

Em seguida, na segunda etapa (**Etapa II**), foi realizada a dosagem das misturas cruas, ou seja, foi determinado o teor de cada componente (argila, carbonato de cálcio e HI-IOT) a partir do enquadramento de parâmetros de controle estipulados. Essa fase foi finalizada com a preparação de *pellets* que inclui pesagem, mistura, homogeneização, pelotização e secagem das amostras. A terceira etapa (**Etapa III**) consistiu na preparação dos clínqueres, que se iniciou com a clínquerização, seguida da moagem dos clínqueres, e finalizando com a caracterização física, química e mineralógica das amostras. Por fim, realizou-se um estudo de dosagem de sulfato de cálcio nas composições de clínquer (sistema clínquer e sulfato de cálcio) para formulação de cimento na próxima etapa.

Por último (**Etapa IV**), foi realizado uma análise da aplicação dos clínqueres em cimento Portland. Assim, foi realizada, inicialmente, a adição sulfato de cálcio (teores definidos na etapa anterior) e adição de materiais carbonáticos (teores recomendados em norma), isso porque a intenção foi elaborar um cimento do tipo CPI-S ou CPV com as amostras com menor teor de adição (5 – 10%) e, neste caso, a classificação apropriada do cimento foi realizada apenas após análise dos resultados de resistência mecânica. Essa última etapa compreende análises no estado fresco, verificando a reatividade dos cimentos através de determinação de fluxo de calor, e análises no estado endurecido, abrangendo análise da hidratação e de resistência mecânica ao longo do tempo.

Figura 4-1 – Etapas do estudo: I, II, III e IV.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.1 Etapa I: Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas utilizadas na formulação do clínquer Portland foram argila natural, HI-IOT e carbonato de cálcio (reagente analítico; > 98% em peso de CaCO_3), conforme mostrado na **Figura 4-2**. A argila utilizada é oriunda da região de Pará de Minas. O HI-IOT é um resíduo de processamento mineral: trata-se de uma fração fina, representativa (< 0,1mm), obtida de um processo de flotação de uma operação de mineração industrial de minério de ferro.

Figura 4-2 – Matérias-primas utilizadas para produção de clínquer Portland. Da esquerda para direita: CaCO_3 , argila e HI-IOT.



A primeira avaliação do HI-IOT foi o ensaio de lixiviação para classificação quanto a sua periculosidade, seguindo as recomendação da NBR 10005: 2004 (ABNT, 2004a) para execução do ensaio e da NBR 10004: 2004 (ABNT, 2004b) para classificação

final do rejeito. Além disso, foi realizada a determinação do flúor pelo método íon-seletivo (FRANT; ROSS, 1966) e de metais e traços por espectrometria de plasma de emissão indutiva (SINGH; SINGH, 2022). Os resultados da lixiviação do HI-IOT estão apresentados na **Tabela 4-1**, dos quais pode-se observar que a lixiviação dos elementos analisados não ultrapassou os limites previstos nas normas. Portanto, o HI-IOT foi considerado como um resíduo não perigoso, classe II (ABNT, 2004b).

Tabela 4-1 – Resultados do ensaio de lixiviação do HI-IOT.

| Elementos | | Concentração (mg/L) | Limite mínimo detectável (mg/L) | Limite máximo (mg/L) (ABNT, 2004a) |
|-----------|----|------------------------|------------------------------------|------------------------------------------|
| Prata | Ag | N.D. | 0,025 | 5,0 |
| Arsênio | As | N.D. | 0,025 | 1,0 |
| Bário | Ba | 2,10 | 0,010 | 70,0 |
| Cádmio | Cd | N.D. | 0,03 | 0,5 |
| Cromo | Cr | N.D. | 0,010 | 5,0 |
| Chumbo | Pb | N.D. | 0,010 | 1,0 |
| Selênio | Se | 0,032 | 0,025 | 1,0 |
| Mercúrio | Hg | N.D. | 0,0008 | 0,1 |
| Flúor | F | 0,28 | 0,02 | 150,0 |
| | pH | 4,95 | - | - |

*N.D. = não detectado.

A análise química das matérias-primas foi realizada quantitativamente por fluorescência de raios X (FRX) utilizando um equipamento *Malvern Panalytical* (modelo *Zetium*) em pastilhas fundidas com tetraborato de lítio. A perda ao fogo (PF) foi determinada após calcinação a 1.020 °C por 2 h (ASSOCIACIÓN MERCOSUR DE NORMALIZACIÓN, 2012).

A **Tabela 4-2** mostra os resultados da análise química para as matérias-primas do clínquer. A composição química do CaCO_3 é dada por CaO apenas, uma vez que se trata de um reagente analítico, enquanto o HI-IOT e a argila possuem, essencialmente, os demais óxidos principais do clínquer, como óxido de ferro (Fe_2O_3), sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3).

Diante disso, a argila e o HI-IOT apresentaram módulo de sílica (MS) e alumina (MA) diferentes, sendo MS iguais a 2,79 e 0,66, e MA iguais a 3,85 e 0,28, respectivamente. Segundo Bucchi (1980) apud (CHATTERJEE, 1983a) o uso da argila pode levar a uma mistura crua mais reativa (MS ~ 2,3 e Si:(Al,Fe) ~2), e o HI-IOT se

caracteriza como fonte inadequada de sílica, resultando em uma mistura crua com menor reatividade ($MS < 1$ e $Si:(Al,Fe) < 1$).

Os resultados mostram diferenças significativas entre a argila e o HI-IOT, sendo de menor impacto o teor de alumina, que no HI-IOT é aproximadamente 6% menor do que na argila. O óxido principal no HI-IOT é o Fe_2O_3 com teor $\approx 42\%$, e na argila é a sílica com teor $\approx 65\%$. Nesse cenário, as diferenças dos teores de Fe_2O_3 e SiO_2 entre argila e HI-IOT são mais relevantes, com HI-IOT possuindo apenas 50% do teor de sílica e nove vezes mais do teor de Fe_2O_3 da argila. Consequentemente, a substituição de argila por HI-IOT ocasiona redução da disponibilidade de SiO_2 e aumento expressivo do teor de Fe_2O_3 impedindo a sua substituição integral, visto que isso afetaria a formação dos minerais de clínquer Portland, especialmente os silicatos de cálcio (TAYLOR, 1990).

Tabela 4-2 – Composição química (%) das matérias-primas com perda ao fogo (PF).

| Matérias-primas | PF | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | Outros* |
|----------------------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------------------|------------------|---------|
| CaCO ₃ ** | 43,97 | - | - | - | 56,03 | - | - | - | - |
| Argila | 8,88 | 64,70 | 18,40 | 4,78 | 0,25 | 0,40 | 0,10 | 0,93 | 1,56 |
| HI-IOT | 8,94 | 35,10 | 11,50 | 41,75 | 0,10 | 0,13 | 0,10 | 0,10 | 2,28 |

*Outros = Óxidos com teores abaixo de 0,01; ** Composição química obtida pelo Refinamento de Rietveld.

As matérias-primas foram caracterizadas quanto a sua mineralogia por difração de raios-X (DRX) utilizando o equipamento *Panalytical X'PERT diffractometer*, em temperatura ambiente, com radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), exceto para o HI-IOT, onde foi utilizada a radiação $CoK\alpha$ ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$) mais indicada para amostras com alto teor de ferro, uma vez que o efeito da fluorescência do ferro, que ocorre quando a radiação $CuK\alpha$ é usada, poderia inviabilizar a análise quantitativa pelo método de Rietveld (MENDANHA REIS et al., 2021; OLOYEDE et al., 2016). O ensaio foi realizado com 40 mA – 45 kV para HI-IOT e 40 mA - 40 kV para as demais matérias-primas. Em todas as análises, as condições de varredura foram de $0.02 \text{ } ^\circ 2\Theta$ - 300s.

A quantificação mineralógica foi realizada pelo método de Rietveld (POST; BISH, 1989; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2018) (*quantitative X-ray diffraction*, sigla QXRD) utilizando o software *Panalytical X-Pert HighScore Plus* (versão 4.9). Os padrões para as fase cristalinas identificadas foram obtidos como arquivos de informações cristalográficas (CIF) retirados do *Inorganic Crystal Structure*

Database (ICSD) e do *Crystallography Open Database* (COD), os quais são identificados nos difratogramas.

Os parâmetros gerais refinados no método de Rietveld para cada fase foram: fatores de escala (“*scale factor*”), parâmetro de background com função “*use available background*”, erro de deslocamento zero (“*zero shift*”), parâmetros de célula unitária (“*unit cells*”) e parâmetros de forma de pico (W’s, V’s e U’s) utilizando a função pseudo-Voigt. Por último, realizou-se o refinamento da orientação preferencial para os compostos que tendem a orientar-se segundo um mesmo plano cristalográfico utilizando a função “*Spherical Harmonics*”.

As **Figura 4-3**, **Figura 4-4** e **Figura 4-5** apresentam os difratogramas das matérias-primas. O CaCO_3 é composto por aragonita e calcita. A argila e o HI-IOT contêm espécies minerais comuns, como caulinita, quartzo dickita e goethita.

A **Tabela 4-3** mostra as proporções de minerais obtidas para as matérias-primas. Os principais minerais portadores de SiO_2 e Al_2O_3 são silicatos, incluindo argilominerais e quartzo. Os argilominerais (caulinita, dickita e fengite) são mais reativos do que o quartzo (CHATTERJEE, 1983a) e a proporção entre ambos (argilominerais/quartzo), normalizados para apenas silicatos, na argila e no HI-IOT foi de 1,45 e 0,99, respectivamente. Isso significa que a substituição de argila por HI-IOT promove redução do teor de minerais mais reativos e, logo, pode afetar a reatividade da mistura crua. Por outro lado, os minerais portadores de Fe_2O_3 são goethita e hematita, essencialmente. O HI-IOT possui em torno de 45% destes minerais, o que explica a presença de 42% de Fe_2O_3 em sua composição química.

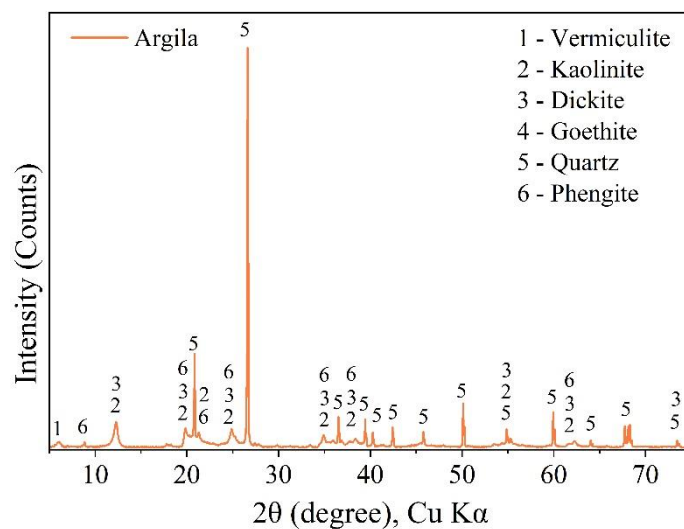


Figura 4-3 – Difratoogramas de raios X (10° - 70° 2θ) da argila. Em parênteses são identificadas as estruturas cristalinas do banco de dados COD.

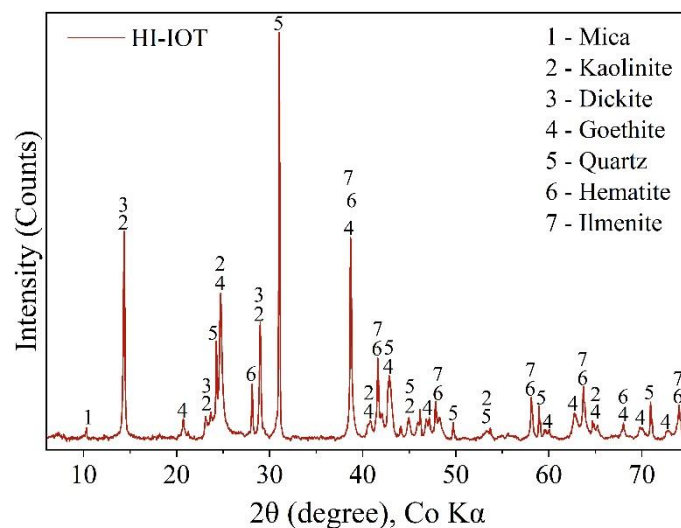


Figura 4-4. Difratoogramas de raios X (10° - 70° 2θ) do HI-IOT. Em parênteses são identificadas as estruturas cristalinas do banco de dados COD.

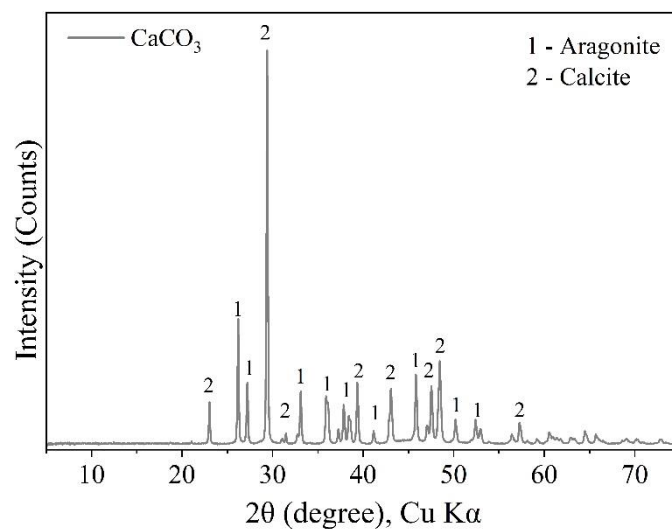


Figura 4-5. Difratoogramas de raios X (10° - 70° 2θ) do HI-IOT. Em parênteses são identificadas as estruturas cristalinas do banco de dados COD.

Tabela 4-3 – Análise quantitativa mineralógica (%) pelo método de Rietveld com identificação das estruturas cristalinas das matérias-primas.

| Grupo mineral | Estrutura cristalina* | Fórmula | Sistema cristalino | Grupo espacial | Matérias-primas (%) | | | |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------|----------------------------------------------|--------|-------------------|-------|
| | | | | | Argila | HI-IOT | CaCO ₃ | |
| Silicatos (<i>tectosilicates</i> e <i>phylosilicates</i>) | Quartzo | SiO ₂ | hexagonal | P31 21 | 39.8 | 27.5 | - | |
| | Caulinita | Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄ | triclínico | P1 - 1 | 9.1 | 21.8 | - | |
| | Dickita | Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄ | monoclínica | c1 c1 | 36.3 | 5.3 | - | |
| | Fengite | K(AlMg) ₂ (OH) ₂ (SiAl) ₄ O ₁₀ | monoclínica | c1 c1 | 12.2 | - | - | |
| | Mica | Rb _{1,98} Fe _{8,14} Si _{5,92} O ₂₄ | monoclínica | c12 / m1 | - | 1.8 | - | |
| | Vermiculita | Mg _{5,35} Fe _{0,96} Al _{2,88} Si _{5,44} O ₃₆ | monoclínica | c1 c1 | 0.2 | - | - | |
| óxido-hidróxidos | Goethita | FeO(OH) | ortorrômbico | Pnma | 2.4 | 26.7 | - | |
| Portadores de óxido de ferro | Hematita | Fe ₂ O ₃ | hexagonal | R - 3c | - | 18.2 | - | |
| | Ilmenita | FeTiO ₃ | hexagonal | R - 3 | - | 3.7 | - | |
| Carbonatos de cálcio | Aragonita | CaCO ₃ | ortorrômbico | Pnma | - | - | 48.3 | |
| | Calcita | CaCO ₃ | hexagonal | R - 3c | - | - | 51.7 | |
| Indicadores estatísticos do Refinamento de Rietveld | | | | | | | | |
| | | | | | <i>Weighted R profile</i> (R _{wp}) | 4.94 | 4.99 | 12.15 |
| | | | | | <i>Goodness of Fit</i> (GOF) | 2.96 | 2.44 | 3.75 |

*Fichas COD: Quartzo [1011097; 9009666], Caulinita [9009230; 1550598], Dickita [9000122; 9003081], Fengita [9005384], Mica [9007175], Vermiculita [9000060], Goethita [1008767; 9002159], Hematita [9000139], Ilmenita [9010915], Aragonita [2100187] e Calcita [9000095].

A análise da distribuição de partículas foi realizada usando um granulômetro a laser *Helos KR* (Sympatec), com intervalo de análise de 0,1 a 350 µm. Para análise de distribuição de partículas, as matérias-primas foram dispersas em água por cerca de 60 s em mixer IKA RW 20 (*Labortechnik*) com velocidade de rotação de 1000 rpm. Foram executadas três leituras, a úmido em água deionizada, de 10 s em cada lente (R1 e R4), precedidas pela ação de ultrassom por 60 s. Foram obtidas tanto a distribuição discreta, quanto a distribuição acumulada dos tamanhos de partículas, sendo que a partir desta última podem ser obtidos os diâmetros característicos D₁₀, D₅₀ e D₉₀ para os percentis de 10, 50 e 90%, respectivamente.

A **Figura 4-6** exhibe as distribuições granulométricas das matérias-primas. O CaCO₃ é mais fino, com D₉₀ abaixo de 17 µm, já que se trata de um reagente analítico. O HI-IOT e a argila são mais grossos, com D₉₀ próximos de 32 µm e com pequena diferença entre a distribuição de partículas de ambos. Portanto, não se espera um impacto significativo na reatividade da farinha crua quanto à granulometria das matérias-primas para a produção de clínquer por causa da substituição de argila por HI-IOT (CHATTERJEE, 1983b).

Diante dessa característica física avaliada (distribuição do tamanho de partículas), pode-se afirmar que uma taxa de sinterização adequada foi assegurada pela manutenção da finura das matérias-primas, uma vez que esta propriedade é geralmente inversamente proporcional ao tamanho das partículas (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976). De acordo com Volkov (1963) citado na referência (CHATTERJEE, 1983a), uma fração mais grossa (100 – 120 μm) é suficiente para o cimento Portland comum, enquanto uma fração mais fina (50 – 60 μm) é necessária para alcançar as propriedades desejadas para um cimento de alta resistência. Dessa maneira, a granulometria das matérias-primas demonstra potencial para elaboração de cimento de alta resistência inicial.

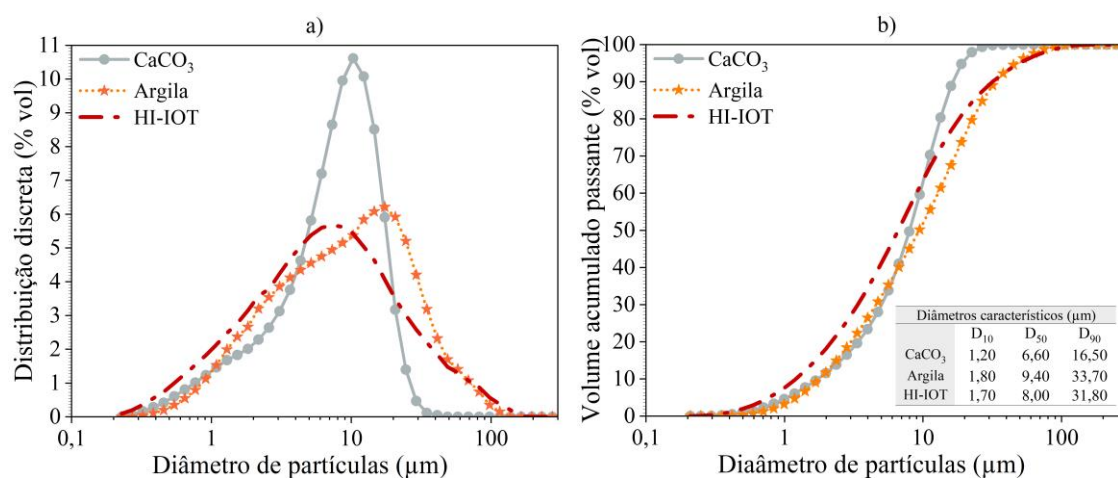


Figura 4-6. Distribuição do tamanho de partículas, distribuição discreta (a) distribuição acumulada (b).

4.2 Etapa II: Preparação da mistura crua

A preparação da mistura crua foi realizada em duas etapas, iniciando pelo estudo de dosagem dos clínqueres para teores de HI-IOT entre 5 e 20%, selecionando-se ao fim da investigação as composições com maior potencial. Essa etapa finaliza com os procedimentos de preparação das misturas cruas do estudo.

4.2.1 Método de dosagem dos clínqueres

Na metodologia de dosagem, oito parâmetros foram avaliados: quatro relacionados aos módulos químicos (Fator de Saturação de Cal - FSC, Módulo de Alumina - MA, Módulo de Sílica - MS e Módulo Hidráulico - MH) e quatro relacionados aos teores esperados das fases minerais de clínquer (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF). As equações para o cálculo de cada um deles foram apresentadas no **subitem 2.1**.

Dessa forma, e diante da impossibilidade de manter todos estes parâmetros dentro de faixas requeridas para clínquer Portland com aumento do teor de HI-IOT, foram selecionados apenas dois módulos químicos (FSC e MH) e o teor de alita para terem seus valores controlados. O uso destes módulos químicos em específico foi devido às suas influências para definir condições relevantes para clinquerização, como teor de cal livre no produto, facilidade ou dificuldade de queima e consumo energético. Por outro lado, o teor de alita foi empregado como parâmetro de controle devido sua importância para a qualidade do clínquer em termos de propriedades mecânicas (BHATTY; MILLER; BOAHN, 2011).

Esses controles foram efetuados com o valor de FSC sendo mantido acima de 0,96, ou seja, na faixa de normalidade para clínquer (0,92 a 0,98) (TAYLOR, 1997). O MH foi mantido dentro da faixa de 1,7 a 2,4 (KIHARA, 1978; TAYLOR, 1997). O teor de alita foi fixado em aproximadamente 65%, visto que se trata de um teor usual para clínquer Portland (LEA; HEWLETT; LISKA, 2019; TAYLOR, 1997). Em consequência ao método de controle aplicado, os demais módulos (MS e MA) foram alterados com o aumento da incorporação de HI-IOT, bem como o conteúdo esperado de outras fases como belita, aluminato tricálcico e ferrita. Para simplificar a discussão, o aluminato tricálcico (C_3A) formado no clínquer será referido como "aluminato" a seguir nesta dissertação.

A **Tabela 4-4** mostra os resultados dos módulos químicos de acordo com o método de controle aplicado. Desconsiderando os parâmetros controlados, que foram mantidos conforme informado anteriormente, verifica-se que os resultados de MS e MA sofrem alterações com a incorporação de HI-IOT para valores fora dos usuais de clínquer Portland. O MS diminui com a incorporação de IOT, principalmente em função do aumento significativo de Fe_2O_3 , e o MA foi reduzido pelo mesmo motivo, porém em uma proporção muito maior do que o MS. A maior redução de MA ocorre entre 0 e 5% de HI-IOT sendo na ordem de 65% e, posteriormente, a cada incremento de HI-IOT a redução manteve-se dentro da faixa de 21 – 29%.

A **Tabela 4-4** apresenta as composições mineralógicas estimadas pelo cálculo potencial de Bogue. Com relação aos silicatos de cálcio, observa-se que o teor de belita foi reduzido após a fixação do teor de alita em 65%. Além disso, a fração intersticial (aluminato e ferrita) apresentou alterações significativas com a incorporação de HI-IOT,

uma vez que a substituição da matéria-prima leva, principalmente, ao aumento do Fe_2O_3 . Destaca-se que enquanto o conteúdo de ferrita aumenta, o teor de aluminato é reduzido; esse comportamento situa-se dentro da normalidade uma vez que a formação de C_4AF consome Al_2O_3 do meio e, então, apenas o remanescente de alumina, se houver, reage com CaO para formar C_3A (BOGUE, 1929).

Em situações em que a relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (A/F) é inferior a 0,64, pode ser improvável a formação de C_3A , já que grande parte da alumina é consumida na formação de C_4AF . Nessas condições, forma-se uma fase de ferrita diferente da usual em clínquer Portland, isto é, uma solução sólida situada dentro do sistema $\text{C}_4\text{AF} - \text{C}_2\text{F}$ (CHATTERJEE, 2018). A formação de outro tipo de ferrita pode afetar a reatividade do clínquer (ZHANG et al., 2020a) e, portanto, deve ser evitada. Dentro dos teores de HI-IOT simulados (0 – 20%), essa relação indesejada ocorreu apenas nos teores de 15 e 20% (Tabela 4-4). Portanto, em teores de até 10% de HI-IOT espera-se a formação de fases intersticiais usuais para clínquer Portland (C_4AF e C_3A).

Considerando que para clínquer Portland, a ferrita situa-se entre 5 a 15% e o aluminato entre 5 a 10% (TAYLOR, 1997), somente a amostra com 5% de HI-IOT possui valores estimados dessas fases nesta faixa. Por outro lado, a amostra sem HI-IOT apresenta teor ligeiramente elevado de C_3A e a amostra com 7,5% de HI-IOT apresenta 3,5% a mais de ferrita. Apesar disso, vale ressaltar que estes valores são estimativas por Bogue e podem sofrer variação nos valores experimentais.

Tabela 4-4. Módulos químicos das misturas cruas e a composição mineralógica esperada dos clínqueres por Bogue.

| Módulos químicos (%/%) | Teor de HI-IOT na mistura crua (%) | | | | | |
|------------------------|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 5 | 7,5 | 10 | 15 | 20 |
| FSC | 0,967 | 0,969 | 0,974 | 0,970 | 0,971 | 0,972 |
| MS | 2,79 | 1,97 | 1,69 | 1,48 | 1,16 | 0,94 |
| MA | 3,85 | 1,33 | 0,99 | 0,78 | 0,55 | 0,41 |
| MH | 2,27 | 2,11 | 2,05 | 1,97 | 1,84 | 1,72 |
| Fase mineral (%) | Teor de HI-IOT na mistura crua (%) | | | | | |
| | 0 | 5 | 7,5 | 10 | 15 | 20 |
| Alita | 65,07 | 65,20 | 66,21 | 65,27 | 65,18 | 65,17 |
| Belita | 14,87 | 11,32 | 8,66 | 7,85 | 4,61 | 1,32 |
| Aluminato | 14,02 | 8,41 | 5,59 | 2,86 | -2,57 | -7,95 |
| Ferrita | 5,01 | 14,03 | 18,48 | 22,96 | 31,70 | 40,36 |

4.2.2 Composição e preparação da mistura crua

A proporção final de cada matéria-prima (CaCO_3 , argila e HI-IOT) nas misturas cruas, obtida com o método de dosagem empregado, é mostrada na Erro! Fonte de referência não encontrada. e ilustrada na **Figura 4-7**. A nomenclatura adotada nesta dissertação foi CI_x, indicando clínquer com substituição de HI-IOT (CI) com x representando o teor de HI-IOT na mistura crua.

De modo geral, as proporções foram mantidas próximas àquelas utilizadas na indústria de cimento, sendo calcário $\approx 80\%$ e aluminossilicatos $\approx 20\%$. Para incorporações de HI-IOT entre 5 e 20%, a substituição de argila varia de 22 a 74% (Erro! Fonte de referência não encontrada.). Entretanto, como foi evidenciado anteriormente que as amostras com 15 e 20% não possuem uma composição mineral estimada adequada, foram selecionadas apenas três amostras para elaboração de clínquer: CI₅, CI_{7,5} e CI₁₀. Esse resultado leva a substituição de argila por HI-IOT em teores de 22 a 41% (em massa) neste estudo.

Tabela 4-5. Composição e identificação dos clínqueres (%).

| Clínquer | Aluminossilicatos total | HI-IOT | Argila | Substituição de argila por HI-IOT | CaCO_3 |
|-------------------|-------------------------|--------|--------|-----------------------------------|-----------------|
| CI ₀ | 21,96 | 0,00 | 21,96 | 0,00 | 78,04 |
| CI ₅ | 23,20 | 5,00 | 18,20 | 21,55 | 76,80 |
| CI _{7,5} | 23,75 | 7,50 | 16,25 | 31,58 | 76,25 |
| CI ₁₀ | 24,40 | 10,00 | 14,40 | 40,98 | 75,60 |

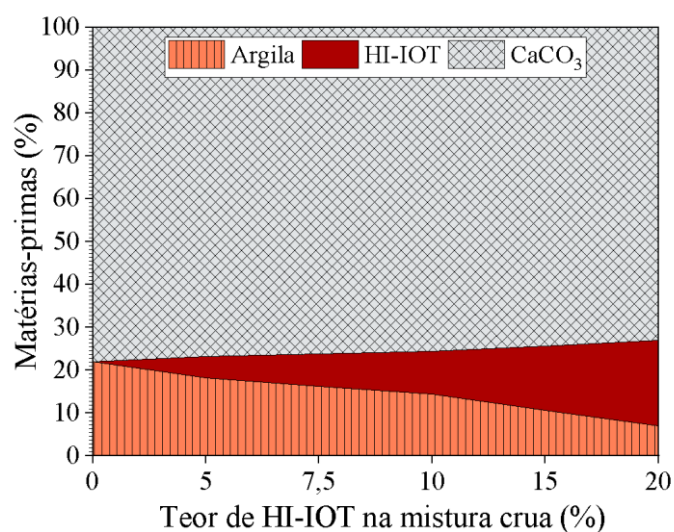


Figura 4-7. Proporção das matérias-primas em virtude do teor HI-IOT incorporado na mistura crua.

Após a definição das composições do estudo, foi iniciada a preparação das misturas cruas, ou seja, a conformação dos pellets (**Figura 4-8**). A preparação da farinha crua foi iniciada por meio de pesagem, que foi realizada em uma balança Adventurer™ OHAUS, modelo AR2140, com erro de 0,001g. Posteriormente foi feita a homogeneização da farinha no equipamento Turbula System Schatz, durante 5 min. A massa padronizada neste processo foi de 100 g por lote de pesagem e mistura. O último processo da preparação foi a produção manual de *pellets* com massa em torno de $1 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ cada, produzidos com uso de água deionizada em uma relação água/sólidos = 0,60. Os *pellets* úmidos foram secos em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.

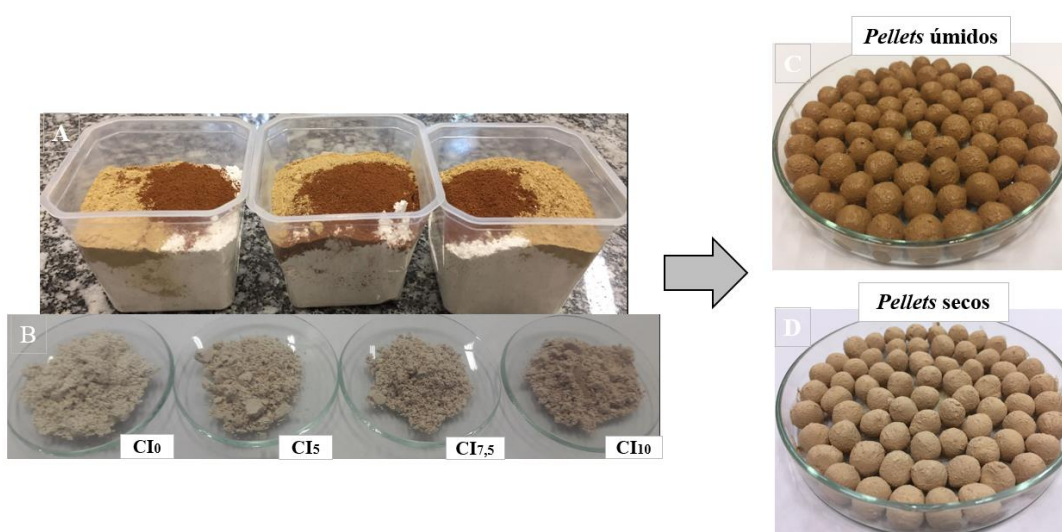


Figura 4-8. Etapas de preparação da mistura crua. Pesagem (A), mistura e homogeneização (B), pellets úmidos (C) e secos (D).

4.3 Etapa III: Clinquerização e caracterização dos clínqueres

Essa etapa engloba os procedimentos de clinquerização, com os respectivos equipamentos e métodos, e posteriormente a caracterização física, química e mineralógica dos clínqueres produzidos.

4.3.1 Clinquerização da farinha

A clinquerização foi realizada, em escala de laboratório, em forno estático EDG F1700 (**Figura 4-9a**, com patamares em $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ com tempo de queima de 30 min em cada um, e rampa de aquecimento a uma velocidade de $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (máxima do forno em questão). Os pellets foram apoiados em refratários magnesianos em forma de paralelepípedo (4 cm x 5 cm x 7 cm) com centro levemente escavado. O processo de resfriamento foi realizado dispondo os pellets imediatamente retirados do forno sobre

uma placa metálica (resfriada com recirculação de água), submetendo-os a um fluxo intenso de ar (**Figura 4-9b**).

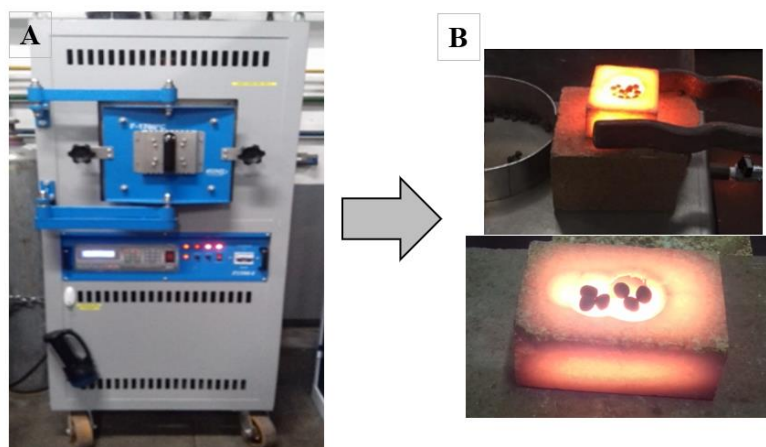


Figura 4-9. Forno estático EDG F1700 (A) e amostras sendo retirados do forno (B).

A quantidade de massa necessária para desenvolvimento do método integrado proposto foi em torno de 245 g, massa essa distribuída para os ensaios conforme a **Figura 4-10**. Assim, sabendo que a performance de cada queima é de 30g, foram necessários em torno de nove queimas por composição (245g + perdas).

A moagem do clínquer foi ajustada para atender ao requisito mínimo da NBR 16697 (2018) (ABNT, 2018a), isso é, 6% de resíduo retido na peneira de 75 μm . Esse processo ocorreu em duas etapas: a) Moagem manual, realizada em almofariz de ágata até a completa quebra de pellets; b) Moagem mecânica, realizada em um moinho planetário Pulverisette 7 – FRITSCH por 20 min na velocidade 9 com cinco esferas de raio de 1 cm (jarra e esferas de ágata). A **Figura 4-11** mostra os clínqueres finais do processo e as amostras após a moagem.

4.3.2 Caracterização dos clínqueres

A composição química dos clínqueres foi obtida por FRX, com mesma metodologia empregada na **subseção 3.1**. A partir destes resultados, foi realizada uma comparação entre a composição química experimental obtida por FRX e a composição química estimada na etapa de dosagem. Além disso, esses dados foram utilizados para calcular os teores de fase líquida (FL) em diferentes temperaturas do processo de clinquerização, isso porque o módulo de alumina variou significativamente nas amostras,

tornando-se necessária a avaliação de seus efeitos na composição mineralógica dos clínqueres. Neste caso, foram utilizadas as equações exibidas na **subseção 3.1.2**.

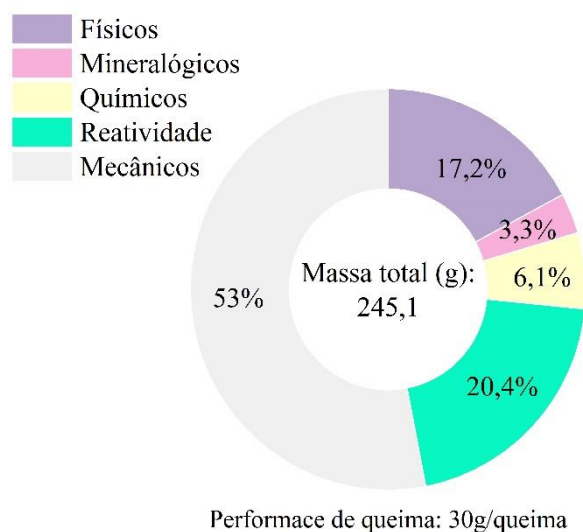


Figura 4-10. Quantidade de massa (%) utilizada no experimento por tipo de ensaio. Ensaios mecânicos e de reatividade foram realizados em pastas cimentícias que demandavam as maiores quantidades.

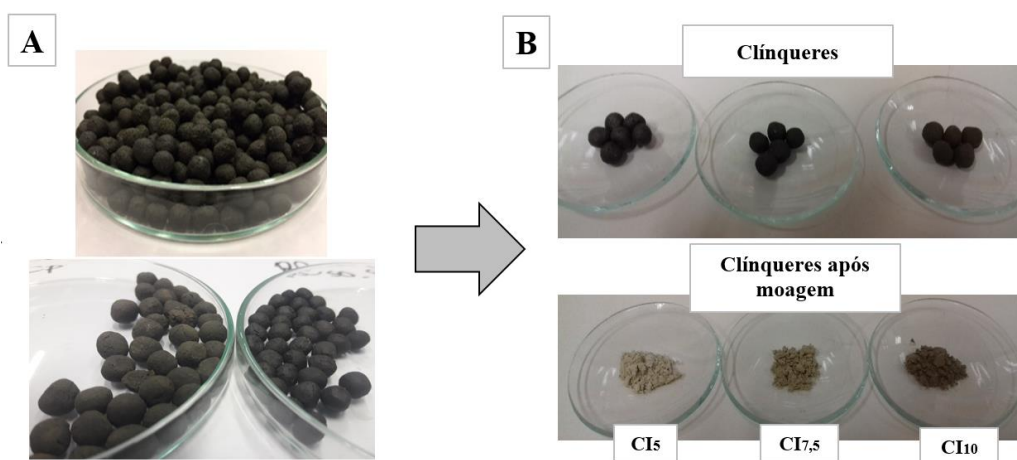


Figura 4-11. Clínqueres finais (A) e amostras moídas (B).

Os clínqueres foram caracterizados fisicamente em termos de distribuição do tamanho de partículas, massa específica (densidade) e área superficial específica (ASE). A distribuição granulométrica foi realizada de acordo com a **subseção 4.1**, com exceção do meio dispersante, pois nesse caso foi usado o álcool isopropílico para evitar a hidratação das partículas.

A densidade (massa específica) foi determinada por picnometria de gás Hélio (He) em um Multipicnômetro MVP 5DC (*Quantachrome Instruments*), a partir de uma média

simples de 5 medidas. A área de superfície específica (ASE) foi determinada em um equipamento *Belsorp Max*, com pré-tratamento das amostras a 60 °C e a 10⁻² psi por 24 h em um equipamento *Belprep vac-II*. Posteriormente, o cálculo da ASE foi realizado a partir do tratamento de dados de adsorção de nitrogênio gasoso (N₂ 5.0 analítico) a 77K (temperatura de liquefação do N₂) com base no modelo conhecido como BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). O teor de cal livre foi determinado conforme NBR 17086-10 (ABNT, 2023), com determinação do óxido de cálcio livre pelo etilenoglicol.

A composição mineralógica foi avaliada quantitativamente por QXRD e microscopia óptica. O procedimento de DRX foi executado de acordo com a **subseção 4.1**, bem como o tratamento dos dados de DRX pelo método de Rietveld. O método de Rietveld foi aplicado uma vez que é reconhecido na literatura como uma abordagem que fornece dados quantitativos com precisão (TLAMSAMANIA et al., 2023), resultantes de uma análise que engloba vários parâmetros estruturais, tais como sistema cristalino, parâmetros de rede, e orientação preferencial.

Para o refinamento dos dados de DRX das amostras CI₀, CI₅ e CI_{7,5} foram utilizadas as seguintes fases / estruturas cristalinas: alita monoclinica (ICSD 64759) (NISHI; TAKÉUCHI; IWAO, 1985), β -belita (ICSD 81096) (MUMME, 1995), aluminato cúbico (ICSD 151369) (STEELE; DAVEY, 1929), ferrita C₄AF (COD 969011114) (COLVILLE; GELLER, 1971) e óxido de cálcio (COD 961011328) (GERLACH; STERN, 1922). Na amostra CI₁₀ as estruturas cristalinas, exceto alita e ferrita, foram alteradas para melhor refinamento para β -belita (ICSD 24640) (MIDGLEY, 1952), aluminato cúbico (COD 961000040) (MONDAL; JEFFERY, 1975) e óxido de cálcio (ICSD 75785) (HUANG et al., 1994). Em relação à estrutura dos cristais, a alteração foi relacionada apenas à autoria da determinação das estruturas. No entanto, com relação à simetria, apenas o aluminato foi alterado de Pm-2m para Pa-3.

Por último observou-se a mineralogia dos clínqueres por microscopia óptica utilizando um microscópio óptico Zeiss Modelo II com sistema óptico triplo. Pelas fotomicrografias, o estudo foi realizado em grãos escolhidos aleatoriamente, com superfícies planas lixadas e secos em estufa a 100 °C durante 15 min. Foram realizados ataques químicos para expor a superfície polida da seção e diferenciar as fases mineralógicas presentes. Foram utilizados os seguintes ataques químicos:

- a) ataque por solução aquosa de $MgSO_4$ (5 g de $MgSO_4$ em 100 ml de água) por 10 s, que ataca fundamentalmente os cristais de alita; indicado para analisar a distribuição da belita, e o tamanho e a forma dos cristais de alita;
- b) Ataque por NH_4Cl (0,1 g de NH_4Cl em 100 ml de água) que ataca a alita e a belita, indicado para analisar a distribuição da belita e o tamanho dos cristais de alita;
- c) Ataque por KOH + sacarose (10 g de KOH + 10 g de sacarose em 100 ml de água), que destaca o C_3A da fase intersticial;
- d) Ataque por HNO_3 (0,1 ml de HNO_3 em 99,9 ml de álcool etílico), que realça os contornos dos cristais de alita e belita e nos mostra o grau de decomposição dos silicatos.

4.3.3 *Estudo de dosagem de sulfato nos cimentos formulados*

A composição de cimento contém clínquer, sulfato de cálcio e eventuais adições. A quantidade e tipo de adição varia de acordo com o tipo de cimento. O sulfato de cálcio deve ser incorporado para regular a pega do cimento, e segundo a NBR 16697 (2018) (ABNT, 2018a), pode ser de origem natural ou industrial, encontrado sob as formas de gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), hemidrato ou bassanita ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$), anidrita ($CaSO_4$) ou mistura das várias formas. Entretanto, não existe limite de dosagem por norma para sulfato de cálcio no cimento, apenas o limite de 4,5% para SO_3 .

Em vista disso, fez-se necessário um estudo de dosagem de sulfato apropriada para as amostras desenvolvidas e optou-se por realizar sem adição de material carbonático, usando apenas um sistema com clínquer e sulfato de cálcio. Para isso, tomou-se como método de avaliação a liberação de calor através do ensaio de calorimetria isotérmica. Essa técnica tem objetivo de estudar a cinética e duração das reações de hidratação do cimento durante as primeiras horas. Para isso foram produzidas pastas com relação a/s = 0,5 com mistura manual por 30 s. O ensaio foi realizado em um calorímetro isotérmico TAMAir, com controle de temperatura em 23°C.

A dosagem de sulfato de cálcio foi definida através de um estudo de otimização por meio de três rotas propostas. Todas as rotas foram avaliadas com a incorporação de sulfato de cálcio na forma de gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), reagente puro, conforme a seguir:

- a) **Rotas 1 e 2:** Nessas duas rotas (1 e 2) foi proposto um modelo de cálculo que considera o teor de aluminato no clínquer, isso porque o sulfato de cálcio é

responsável por desacelerar a sua reação e então controlar o tempo de pega (TAYLOR, 1997). Este modelo foi aplicado calculando teor de SO₃ no clínquer conforme **Equação 14**.

$$T_{SO_3} = 0,5 * \frac{MSO_3}{MC_3A} * T_{C_3A} \quad (14)$$

onde T_{SO_3} é o teor de SO₃ no clínquer, T_{C_3A} é o teor de aluminato de cálcio no clínquer, MSO_3 é a massa molar de SO₃ (80,03 g/mol), MC_3A é a massa molar do aluminato de cálcio (270,14 g/mol). O teor de aluminado de cálcio foi adotado pelos resultados quantitativos apresentados na **subseção 4.2.1**. Pela quantidade de SO₃ calculado pode-se então determinar o teor de gipsita multiplicando-se T_{SO_3} por 2,15 (razão entre as massas molares da gipsita e do SO₃).

A diferença entre as rotas consiste no fato de que a rota 1 adota o teor de gipsita calculado para a quantidade de C₃A da amostra referência (CI₀) e se aplica este mesmo teor em todas as amostras (CI₅, CI_{7,5} e CI₁₀). A rota 2 calcula o teor de gipsita em cada amostra de acordo com a presença de C₃A na mesma, resultando na redução do teor de gipsita na ordem CI₅ > CI_{7,5} > CI₁₀.

- b) Rota 3:** Para finalizar o estudo de dosagem, foi proposta ainda uma terceira rota (rota 3) em que se utiliza um teor de 3% de gipsita em relação à massa do clínquer em todas as amostras, isso porque trata-se de um valor comum para cimento.

4.4 Etapa IV: Preparação e caracterização de pastas de cimento

A última parte da pesquisa consiste na aplicação dos clínqueres para elaboração de cimento Portland e avaliação de sua classe de resistência conforme os requisitos de resistência mecânica NBR 16697 (2018) (ABNT, 2018a). Essa etapa foi subdividida em duas etapas: a) Análise das propriedades dos cimentos no estado fresco; b) Análise das propriedades mecânicas e dos produtos hidratados de pastas no estado endurecido.

4.4.1 Análise das pastas de cimento no estado fresco

A composição do cimento Portland produzido foi de 86,16% (g/g) de clínquer, 3,84% (g/g) de sulfato de cálcio (G) (gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e 10,0% (g/g) de CaCO_3 (C). Essa adição de material carbonático pode se enquadrar em dois tipos de cimentos da NBR 16697:2018 (ABNT, 2018a): CPV ou CPI-S. Em seguida, os cimentos Portland foram denominados $\text{CI}_5 - \text{GC}$, $\text{CI}_{7,5} - \text{GC}$ e $\text{CI}_{10} - \text{GC}$ com 5, 7,5 e 10% em peso de HI-IOT como matéria-prima na farinha crua. Como referência foi utilizado um cimento Portland de alta resistência inicial (CPV-ARI) cujas características são mostradas na **Tabela 4-6**.

Tabela 4-6. Caracterização físico, química e mineralógica do CPV-ARI.

| Composição química por FRX (%) | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------------------------|------------------|-----------------------------------------|--------------------------------|---------|----------------------|-------------------|----------------------|------------------|----------------------|-----|
| CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | Outros | PF |
| 66,9 | 15,0 | 3,64 | 3,61 | 0,75 | 2,98 | 0,41 | 0,92 | 0,29 | 1,00 | 4,5 |
| Composição mineralógica pelo método de Rietveld (%) | | | | | | | | | | |
| Alita | Belita | Aluminato de cálcio | Ferrita | Calcita | Sulfato de cálcio | Portlandita | R _{wp} | GOF | | |
| 63,5 | 13,0 | 3,8 | 5,7 | 8,7 | 2,2 | 3,1 | 13,7 | 2,89 | | |
| Caracterização física | | | | | | | | | | |
| ASE _{BET} (g/m ²) | | Densidade relativa (g/cm ³) | | | D ₁₀ (μm) | | D ₅₀ (μm) | | D ₉₀ (μm) | |
| 1,612 | | 3,053 ± 0,008 (GC = 95%) | | | 1,92 | | 11,1 | | 29,6 | |

Após a formulação do cimento, foram iniciados os ensaios com pastas de cimento no estado fresco, com relação $a/c = 0,5$. A avaliação da reatividade durante as primeiras horas foi executada pela análise de calorimetria isotérmica utilizando o equipamento I-CAL 8000 HPC (*Calmetrix*, com 8 canais) com massa de 75 g de pasta (50 g de sólidos e 25 g de água). A mistura foi realizada manualmente por 30 s de acordo com ASTM C1702-17 (C01 COMMITTEE, [s.d.]). O tempo de análise foi de 48 h a 23°C.

Nessa etapa de análise, avalia-se quatro fases de hidratação conforme **Figura 4-12**: período inicial (A), período de indução (B), período de aceleração (C) e período de desaceleração (D). DS é o "pico de depleção de sulfato". Portanto, as condições analisadas englobam:

a) o tempo de pega que foi obtido de acordo com a ASTM C1679 – 13 (C09 COMMITTEE, [s.d.]), em que se considera o tempo que representa 50% do fluxo máximo da curva (fase C);

b) a taxa de reação, que considera uma região na aceleração, passando pelo tempo de pega (fase C);

c) período de indução, sendo o tempo entre o fim do período de molhagem e começo da aceleração (WADSÖ et al., 2018) (fase B);

d) Calor acumulado total, que considera o início representativo das reações (desconsiderando pico de molhagem).

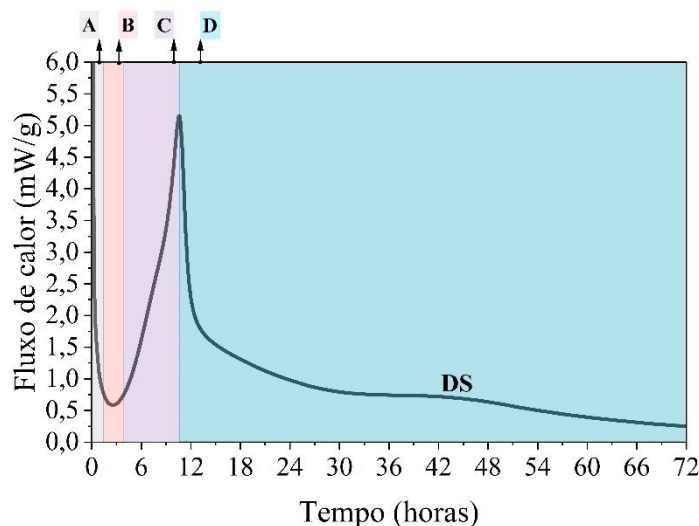


Figura 4-12. Diferentes fases de hidratação do cimento visto por calorimétrica isotérmica. Exemplo de clínquer ($C_3S = 65\%$, $C_2S = 14\%$, $C_3A = 14\%$ e $C_4AF = 5\%$). DS é o pico de depleção de sulfato.

Fonte: Elaborado pela autora baseado em (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2018).

4.4.2 Análise de pastas de cimento no estado endurecido

4.4.2.1 Análise por termogravimetria

A análise por termogravimetria (TG) foi utilizada para acompanhar as reações químicas de hidratação com perda de massa até 1000 °C. Isso inclui identificar hidratos amorfos, como C-S-H ou AH_3 (aluminatos hidratados), e os seus resultados podem ser usados de forma complementar à DRX. Todavia, o principal motivo de aplicação dessa técnica consiste no fato de ser possível, através dos resultados, calcular o teor de portlandita (*Calcium hydroxide*, sigla CH) e de água quimicamente combinada (AQC) dos hidratos (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2018), e este último valor leva ao cálculo do grau de hidratação da amostra.

Todavia, atentou-se em selecionar amostras representativas para este ensaio e em aplicar a paralisação da hidratação. Dessa maneira, foram tomados, aleatoriamente, três

corpos de prova moldados para o ensaio de resistência mecânica nas respectivas idades deste ensaio: 3, 7, 14, 28 e >90 dias (ver no **subitem 4.4.2.2** informações de moldagem).

A técnica de paralisação (**Figura 4-13**) realiza a troca de água livre por solventes orgânicos (MACIEL et al., 2019). Este procedimento inicia-se com isopropanol na relação volume de solvente:pasta endurecida de 10:1 em dois ciclos de imersão por 1 h cada, seguindo-se por um ciclo de imersão adicional, na relação solvente:pasta endurecida (50:1) por 24 h para garantir a remoção completa de água da amostra. Ao final do processo, as amostras devem ser submersas em éter dietílico para remoção do solvente inicial (isopropanol), na relação solvente:pasta endurecida de 1:25 por 16 h. A conclusão desse procedimento ocorre por meio da eliminação do éter retido por meio do aquecimento das amostras a 50 °C por 30 min. O material ainda deve ser moído manualmente em almofariz com 100% passante na peneira 45 µm. Os materiais assim preparados são armazenados até a análise em dessecador mantido sob vácuo.

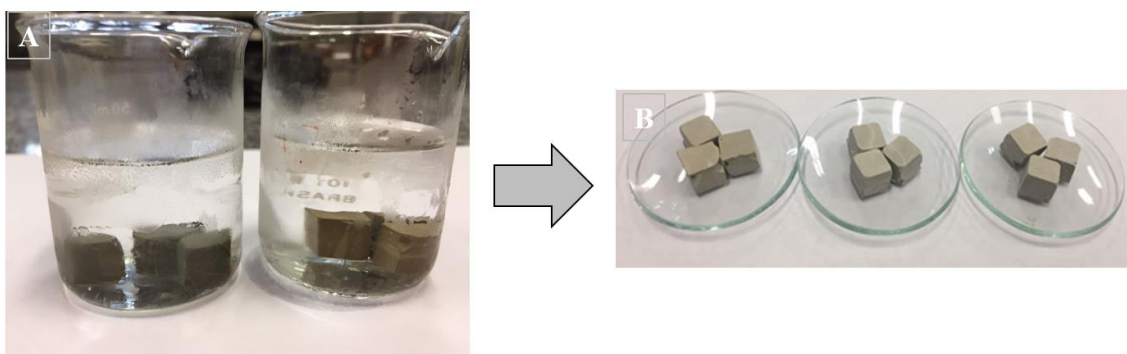


Figura 4-13. Amostras imersas em solvente para paralisação (A). Amostras após a paralisação (B).

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento NETZSCH, TG 209 F1 Libra. Utiliza-se 50 mg de material, que foi colocado em um cadinho de alumina aberto, onde ocorre o aquecimento a uma taxa de 10 °C/min da temperatura ambiente até 1000 °C em atmosfera inerte (N₂; vazão de gás de 20 cm³/min).

A quantidade de portlandita foi determinada através da perda de massa entre 410 e 550 °C, obtida pelo método tangencial pelo software *Protheus Thermal analysis 8.0.2* (NETZSCH). O método tangencial é mais adequado já que quantifica apenas a perda de massa da portlandita e é equivalente à integração da área do pico, em oposição ao método *stepwise*, utilizado com frequência em estudos, que inclui não apenas a perda de massa da portlandita, mas também a perda de massa do C-S-H e de qualquer outra fase que possa

perder água na mesma faixa de temperatura (400 – 550 °C) (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2018).

A perda de massa entre 40 a 550 °C foi considerada como água quimicamente combinada (AQC) (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2018). Para determinação do grau de hidratação, considerou-se que todos os materiais estavam totalmente hidratados aos 180 dias, o que foi estimado por extrapolação da curva experimental (ABRÃO; CARDOSO; JOHN, 2020). Portanto, AQC e CH são quantificados como mostrado na **Equação 15** e **Equação 16** (DE WEERDT et al., 2011):

$$AQC = \frac{W_{40} - W_{550}}{W_{550}} \quad (15)$$

$$CH = \frac{W_{410} - W_{550}}{W_{550}} \cdot \frac{M(Ca(OH)_2)}{M(H_2O)} \quad (16)$$

onde M é a massa molar dos compostos, W_x é a porcentagem de perda de massa à temperatura x°C.

4.4.2.2 Propriedades mecânicas

4.4.2.2.1 Moldagem dos corpos de prova

Nessa fase foram moldadas pastas de cimento para ensaios referentes ao seu estado endurecido, sendo empregada uma relação a/c = 0,5. Os materiais secos e a água foram misturados em coqueteleira com homogeneização manual por 30 s, seguida de homogeneização mecânica em agitador IKA de alta velocidade rotacional (10.000 rpm) por 60 s. O objetivo da utilização dessa mistura em alta velocidade, não usual em argamassas e concretos, foi reduzir a ocorrência de aglomerados, que podem interferir na dispersão dos resultados dos ensaios mecânicos (SILVA et al., 2019).

A moldagem foi realizada com 140 g de cimento em moldes de silicone em formatos cúbicos de 1 cm³ cada (**Figura 4-14a**), com semelhança ao formato proposto por (AHMADI SHESHDE; CHESHOMI, 2015), com vibração em mesa vibratória por 60 s ou até que seja feito a retirada de bolhas, reduzindo os defeitos de moldagem.



Figura 4-14. Moldes de silicone para corpos de prova (amostras) cúbicos (1cm^3)(A) e corpos de prova (amostras) submersos em água, em cura (B).

Nas primeiras 24 horas, as amostras foram seladas em sacos plásticos contendo recipientes com água para garantir uma elevada umidade relativa ($\approx 90\%$) e minimizar a perda de água de mistura por secagem (**Figura 4-15**). Por fim, desmoldou-se as amostras e a cura foi realizada por imersão em água deionizada até a data de rompimento (**Figura 4-14b**).

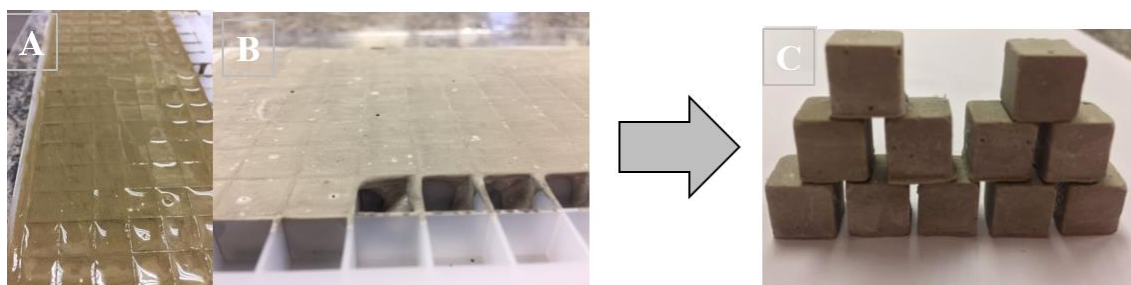


Figura 4-15. Corpos de prova (amostras) recém moldados (A) e após 24 h (B). Cubos conformados (C).

Foram avaliados em torno de 20 cubos por idade compreendendo 3, 7, 28 e acima de 90 dias (amostras saturadas).

4.4.2.2.2 Ensaio PLT-LVDT

As propriedades mecânicas (resistência à tração, σ_t , e módulo de elasticidade, E) de pastas cimentícias endurecidas foram determinadas usando um método recentemente publicado (OLIVEIRA et al., 2021) utilizando ensaio de carga pontual (*Point Load test* – PLT) (D18 COMMITTEE, 2016), para determinar a resistência à tração de pastas cimentícias. Para determinar o módulo de elasticidade, o PLT foi instrumentado com um LVDT (*Linear Variable Differential Transformer*) e utilizou a Teoria do Contato Elástico

de Hertz. Esse ensaio foi denominado PLT-LVDT (OLIVEIRA et al., 2021; SILVA et al., 2019).

A teoria do contato elástico de Hertz é comumente utilizada no contato entre uma esfera rígida de diâmetro d e uma superfície plana e o método PLT-LVDT atende essas condições conforme mostrado na **Figura 4-16**. Portanto, a carga de compressão é aplicada por hemisférios de tungstênio em condição quase-estática, com taxa de carregamento de 0,2 mm/min em duas faces paralelas das faces planas das amostras cúbicas. O ensaio foi executado em máquina universal *Instron* (Modelo 5569) com célula de carga de 50 kN, e o aparato do ensaio é mostrado na **Figura 4-17**.

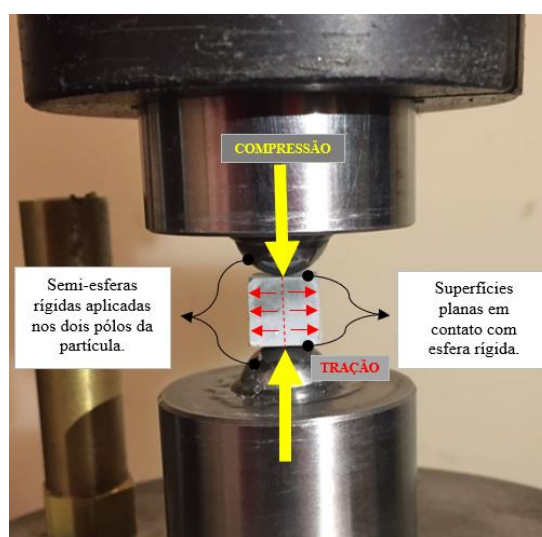


Figura 4-16. Estrutura de aplicação de carga do PLT-LVDT.

Este ensaio foi adequadamente calibrado com amostras de vidro, material homogêneo e com propriedades conhecidas, e posteriormente aplicado em agregados (SILVA et al., 2019) e em pasta de cimento (OLIVEIRA et al., 2021).

O ensaio fornece resultados de carga e deslocamento. A partir daí obtém-se a resistência à tração (σ_t) conforme **Equação 17** (HIRAMATSU; OKA, 1966).

$$\sigma_t = \frac{0,9F}{D^2} \quad (17)$$

Dessa maneira, a resistência à tração das partículas depende apenas da carga compressiva de ruptura (F) e do quadrado da distância entre os pontos de carregamento

(D²). Durante o ensaio, as amostras com fraturas inválidas foram desconsideradas (**Figura 4-18**) (BROOK, 1985; D18 COMMITTEE, 2016).

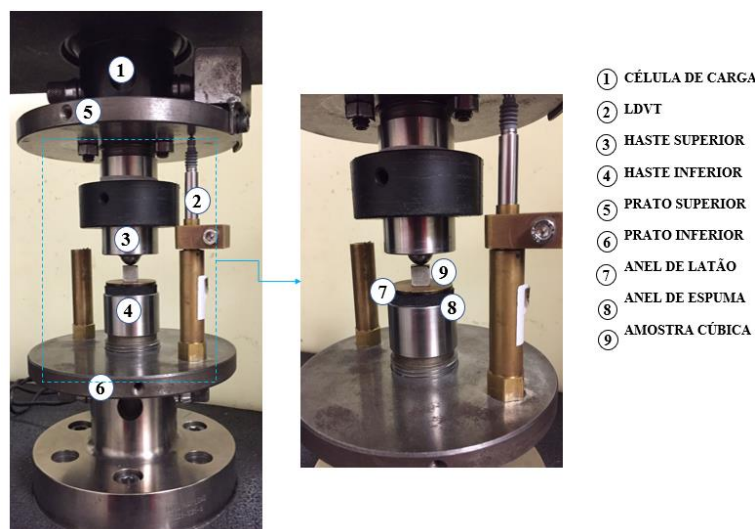


Figura 4-17. Aparato do ensaio PLT-LVDT.

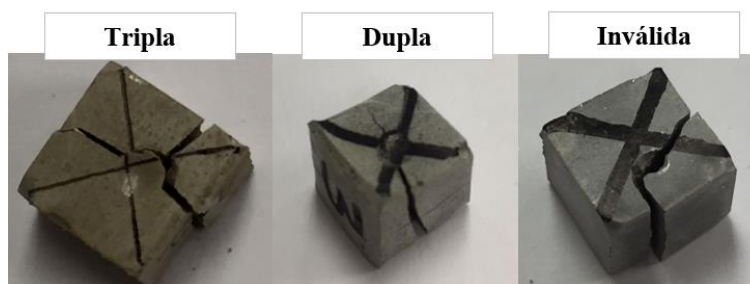


Figura 4-18. Fraturas observados no estudo: tripla, dupla e inválida.

4.4.2.2.3 Análise probabilística

A análise dos resultados de PLT-LVDT inclui uma análise probabilística, uma vez que são gerados em torno de vinte dados por idade. Assim, a resistência à tração foi calculada pela distribuição de Weibull, isso porque a fratura é principalmente governada pelo ponto mais fraco, ou seja, pelo tamanho e posição dos defeitos (essencialmente poros) no material (PIZETTE et al., 2010; ZHANG et al., 2017). A **Equação 18** mostra que por essa análise se obtém a probabilidade de falha das pastas de cimento.

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (18)$$

onde P_f é a probabilidade de falha, m é o módulo de Weibull ou parâmetro de forma (“*shape parameter*”) usado para descrever a variabilidade da resistência do material, σ_f é a resistência de fratura e σ_0 é o parâmetro de escala (“*scale parameter*”)

que corresponde a resistência característica que corresponde a 63% de probabilidade de falha.

Outra propriedade que pode ser calculada com os resultados do ensaio é o módulo de elasticidade (E), com uso da teoria do contato elástico de Hertz, conforme (SILVA et al., 2019). Neste caso, é realizada a análise por distribuição *lognormal* que é adequada para o módulo de elasticidade de amostras em pequena escala (DIMAS et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2021).

4.4.2.2.4 Conversão dos resultados

Os dados de resistência obtidos pelo ensaio PLT-LVDT foram convertidos considerando duas situações: conversão do fator de escala e a conversão de resistência à tração para compressão. A diferença desta última conversão deve-se à fácil propagação da fissura sob tração quando comparada à compressão (TAYLOR, 1997).

Para isso, foram utilizados dados de ensaio de compressão uniaxial realizados em pastas de cimento em corpos de prova cilíndricos (27 x 54 mm) e dados do PLT-LVDT (10 x 10 x 10 mm), de um mesmo cimento comercial, tipo CPV-ARI. A **Figura 4-19a** mostra que a conversão variou com a faixa de resistência à compressão e a equação de correlação é mostrada na **Figura 4-19b**. Para conversão de escala do módulo de elasticidade foi utilizada a seguinte relação: $E_{\text{cilíndrico}} = 6,68 E_{\text{PLT-LVDT}}^{0,4339}$ (cilíndrico com 27 x 54 mm) (SILVA, 2022).

Ressalta-se que as dimensões dos corpos de prova são menores e ensaiadas apenas em pasta de cimento, quando comparadas com os ensaios padrão típicos (feitos em dimensões maiores e ensaiados em argamassa com areia padrão). Ou seja, manteve-se os resultados em pastas de cimento visto que a presença de areia nos ensaios padrão influencia o módulo de elasticidade, bem como a resistência à compressão (SCRIVENER; CRUMBIE; LAUGESSEN, 2004).

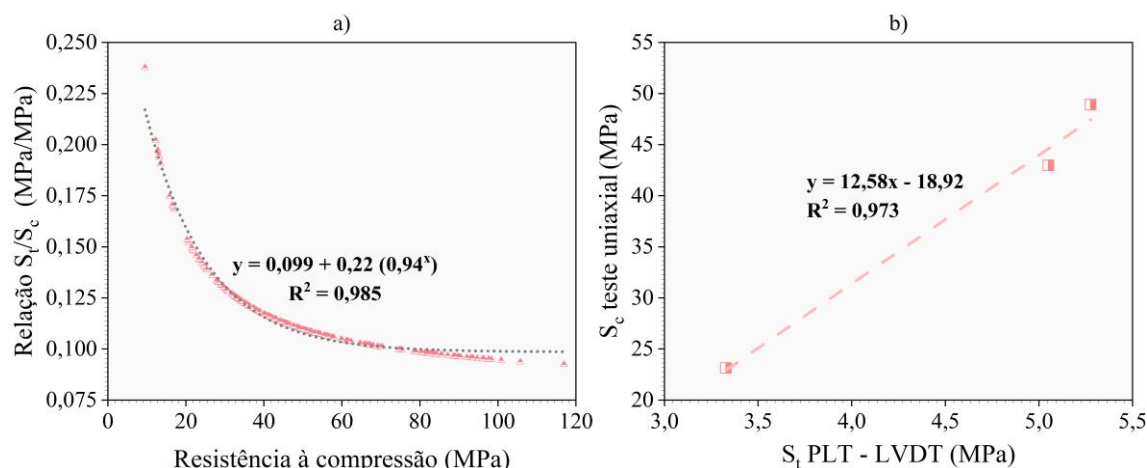


Figura 4-19. Fator de correlação entre resistência à tração (S_t) e à compressão (S_c) versus resistência à compressão (a) e conversão de escala e de tração para compressão do PLT-LVDT (b).

4.4.2.3 Composição volumétrica das pastas de cimento

A porosidade capilar (P_{capilar}) foi calculada de acordo com o modelo de Powers (POWERS, 1946), em que se utiliza o grau de hidratação e a água quimicamente combinada (**subseção 4.4.2.1**). As **Equações de (19) a (21)** mostram os cálculos necessário para determinar a porosidade capilar:

$$V_{\text{poros capilares}} = V_{\text{pasta}} - V_{\text{sólidos totais}} \quad (19)$$

$$V_{\text{sólidos totais}} = V_{\text{hidratos sólidos}} + V_{\text{anidro}} + V_{\text{gel water}} \quad (20)$$

$$V_{\text{hidratos sólidos}} = V_{\text{cimento}} * DH_{x\text{dias}} + (Cw_{x\text{dias}} * 0.75) \quad (21)$$

$$V_{\text{gel water}} = V_{\text{hidratos sólidos}} * 0.389 \quad (22)$$

$$V_{\text{anidros}} = V_{\text{cimento}} * (1 - DH_{x\text{dias}}) \quad (23)$$

$$P_{\text{capilar}} = V_{\text{poros capilares}} / V_{\text{pasta}} \quad (24)$$

$$R_q = 0.254 * V_{\text{poros capilares}} \quad (25)$$

onde $DH_{x\text{dias}}$ é o grau de hidratação em x dias; $Cw_{x\text{dias}}$ é a água combinada em x dias; $V_{\text{hidratos sólidos}}$ é o volume de hidratos sólidos; $V_{\text{gel water}}$ é o volume de “gel water”; V_{anidros} é o volume de cimento anidro; $V_{\text{poros capilares}}$ é o volume dos poros capilares; V_{cimento} é volume de cimento; R_q é o volume de retração química.

O QXRD das pastas endurecidas foi executado de acordo com os procedimentos mostrados na **subseção 4.1**. Foi utilizado o conteúdo de portlandita, obtido conforme descrito na **subseção 4.4.2.1** como padrão interno. A composição volumétrica foi

calculada utilizando o banco de dados *Cemdata18* de Lothenbach et al. (LOTHENBACH et al., 2019).

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos clínqueres

Esse capítulo é estruturado mostrando os resultados das etapas III e IV da metodologia, uma vez que, as etapas I e II tratam dos procedimentos de caracterização das matérias-primas e de preparação do clínquer. Logo, a **subseção 5.1** abrange a etapa III e as **subseção 5.2**, **subseção 5.3** e **subseção 5.4** tratam dos resultados da etapa IV.

5.1.1 Composição química dos clínqueres e suas implicações

A composição química experimental dos clínqueres obtida por FRX é apresentada na **Tabela 5-1**. Estes resultados são comparados com a composição química estimada na dosagem conforme mostrado na **Figura 5-1a**. Nessa avaliação, observa-se que as porcentagens em óxidos nos dados experimentais foram quase iguais daquelas pretendidas pelos cálculos de dosagem, de acordo com a alta correlação linear observada ($R^2 \approx 1$). Contudo, pela **Figura 5-1b** constata-se diferenças nos teores absolutos dos óxidos, com redução dos teores de Fe_2O_3 e alumina de 10 a 30%, e, no teor de SiO_2 , um aumento de 5 a 15% nos dados experimentais. Em virtude a estas variações, foram calculados os módulos químicos experimentais para que estes sejam usados nas correlações durante a pesquisa.

Tabela 5-1. Composição química experimental obtida por FRX. Perda ao fogo (PF).

| Óxidos (%) | Clínqueres | | | |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|------------------|
| | CI ₀ | CI ₅ | CI _{7,5} | CI ₁₀ |
| CaO | 67,1 | 66,8 | 66,4 | 66,4 |
| SiO ₂ | 23,5 | 22,6 | 22,7 | 22,6 |
| Al ₂ O ₃ | 6,18 | 5,16 | 4,59 | 4,14 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,47 | 3,84 | 4,56 | 5,14 |
| MgO | 0,60 | 0,51 | 0,50 | 0,62 |
| K ₂ O | 0,03 | 0,04 | 0,04 | 0,03 |
| TiO ₂ | 0,39 | 0,34 | 0,31 | 0,29 |
| SrO | 0,31 | 0,29 | 0,28 | 0,28 |
| P ₂ O ₅ | 0,13 | 0,18 | 0,21 | 0,23 |
| MnO | 0,01 | 0,06 | 0,08 | 0,10 |
| PF | 0,54 | 0,26 | 0,52 | 0,49 |

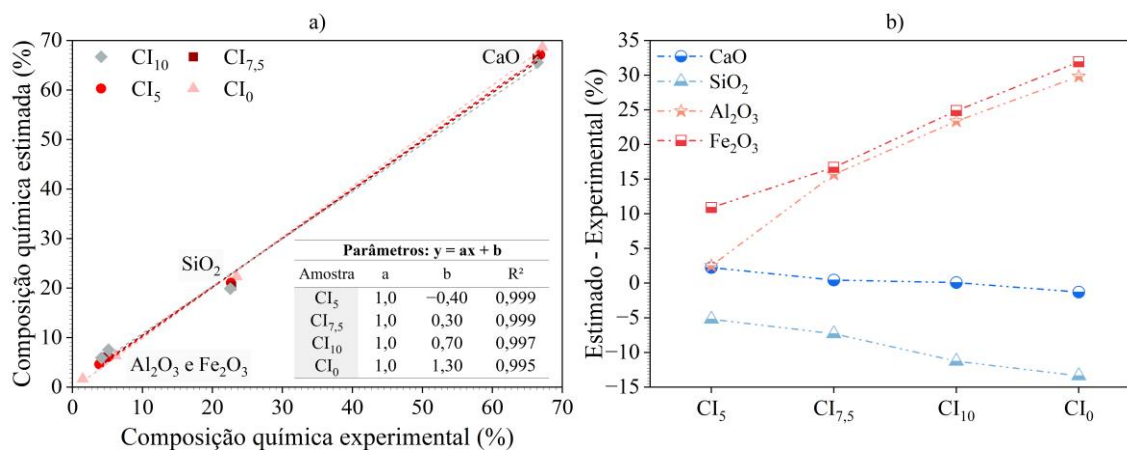


Figura 5-1. Relação entre composição química dos clínques pela dosagem da mistura bruta (estimados) e por FRX (experimentais) (a) e a diferença absoluta de seus principais óxidos (b).

Em comparação aos módulos iniciais determinados durante a dosagem (**subseção 4.2**), os módulos químicos experimentais, exibidos na **Figura 5-2a**, demonstraram diferenças em dois momentos:

- Redução do FSC de 0,97 para 0,93, porém mantendo-se próximo de uma faixa de valores esperado para clínquer Portland (0,92 – 0,98) (TAYLOR, 1997);
- Aumento do MS para 3,0 em CI₀ e para 2,5 nas amostras com HI-IOT, respeitando os limites para clínquer Portland ($2 \leq MS \leq 3$) (TAYLOR, 1997);

Por outro lado, a tendência dos módulos químicos determinada na metodologia foi mantida, isso é, o FSC e o MH mantiveram-se constantes enquanto apenas MS e o MA poderiam alterar com incorporação de HI-IOT.

Desse modo, contata-se que a incorporação de HI-IOT de 5% a 10% não altera o MS, uma vez que seus valores se mantiveram na faixa de 2,43 a 2,51. Portanto, a redução de MA consiste na principal mudança com a incorporação de HI-IOT verificada no estudo, que reduz exponencialmente (**Figura 5-2b**) de 4,20 a 0,81 e pode então afetar a queimabilidade do clínquer. Apesar dessa variação, considerando os limites de MA para clínquer Portland (1 – 4) (TAYLOR, 1997), apenas a amostra CI₁₀ mostra-se fora dessa faixa.

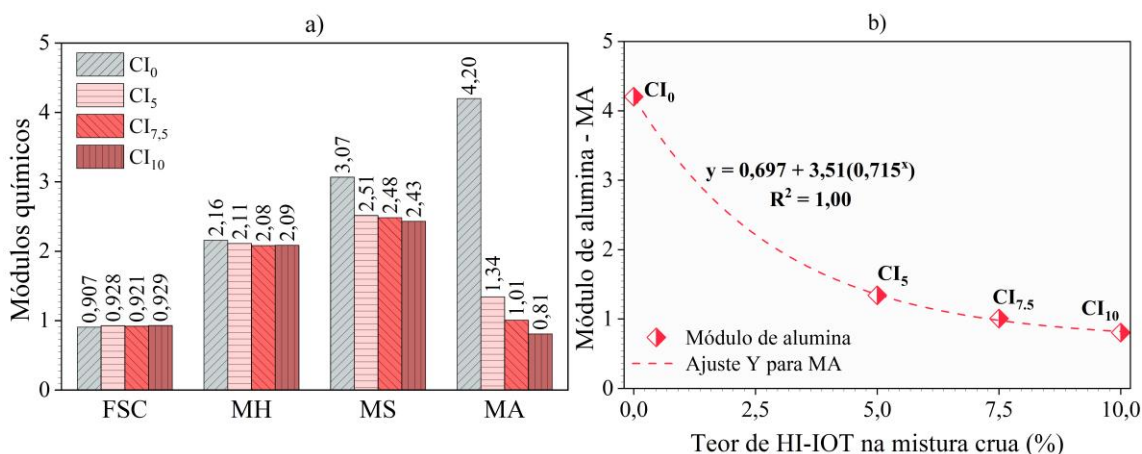


Figura 5-2. Módulos químicos dos clínqueres (a) e a relação entre os teores de MA e HI-IOT na farinha crua (b). FSC = fator de saturação da cal, MH = módulo de hidráulicidade, MS = módulo de sílica e MA = módulo de alumina.

Diante da redução do MA, pode haver alteração no teor de fase líquida (FL) em sua temperatura inicial de formação (1.338 °C), como salientado na **subseção 3.1.2**. A **Figura 5-3** mostra em detalhes a avaliação da fase líquida formada em diferentes temperaturas durante a clinquerização. Salienta-se que se trata de um cálculo teórico.

Destaca-se que nesse aspecto, tem-se situações diferentes em termos de fluxos (óxidos fundentes) predominantes na fase líquida (FL). De um lado, na amostra CI₀ os fluxos são majoritariamente compostos por Al₂O₃ enquanto, por outro lado, as demais amostras possuem Fe₂O₃ como principal fluxo. Esse cenário pode formar fases líquidas com diferentes propriedades intrínsecas, como viscosidade e tensão superficial, e um dos motivos seria a eletronegatividade dos íons (BHATTY; MILLER; BOAHN, 2011; TIMASHEV, 1980). Por esse motivo, evita-se a comparação dos resultados da fase líquida existente em CI₀ (MA > 4) com a fase líquida existente nas demais amostras, como CI₅, CI_{7.5} e CI₁₀ (MA < 1,38).

Diante da incorporação de HI-IOT, verificou-se a redução do teor de FL, em 1.338 °C, em função da redução do MA (**Figura 5-3b**). Assim, o CI₅ apresentou maior quantidade de fase líquida (~23%) e próximo das condições ideais (FL = 25% e MA = 1,38) e as demais amostras apresentaram FL por volta de 14% e 8% para CI_{7.5} e CI₁₀, respectivamente. Todavia, teores de FL na faixa de 15 a 25% são considerados adequados (BHATTY; MILLER; BOAHN, 2011) e, portanto, considera-se que na amostra CI₁₀ podem ser observados efeitos negativos mais significativos resultantes do baixo teor de fase líquida nessa temperatura (1,338 °C). Esses impactos englobam interferência na

formação das fases minerais do clínquer, porém, são principalmente prejudiciais na taxa de formação da alita, visto que o líquido atua como meio de transporte dos reagentes da reação: $C_2S + CaO \rightarrow C_3S$ (BHATTY; MILLER; BOAHN, 2011; YOUNG; MILLER, 2011).

Em oposição ao comportamento em baixas temperaturas, nas altas temperaturas (1.400 °C e 1.450 °C), todos os clínqueres possuem teor de FL apropriado (**Figura 5-3a**), com destaque para um aumento de aproximadamente 2% nas amostras com HI-IOT devido ao aumento do teor de Fe_2O_3 nessas composições (BHATTY; MILLER; BOAHN, 2011).

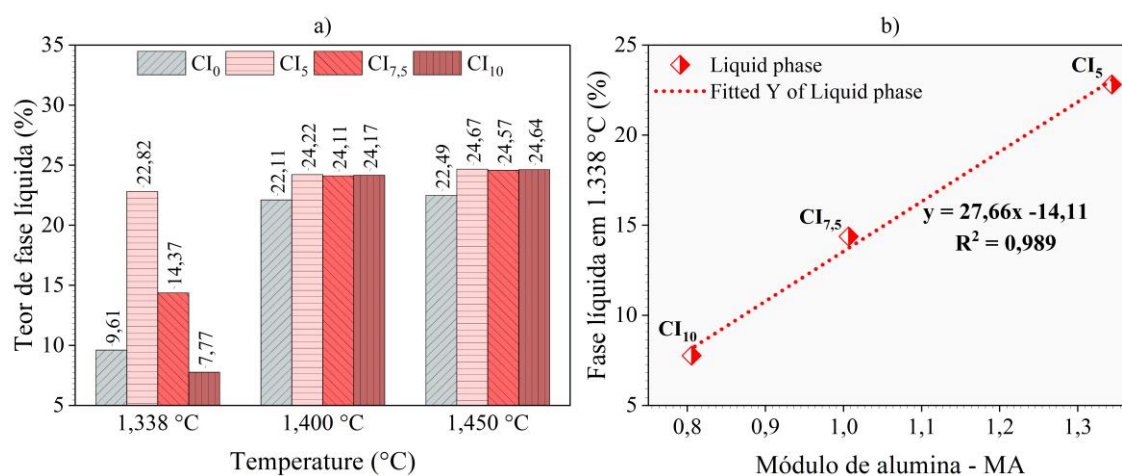


Figura 5-3. Teor de fase líquida em diferentes temperaturas durante a queima (a). Ajuste linear entre o conteúdo de MA (abaixo de 1,38) e o conteúdo de fase líquida (b).

5.1.2 Mineralogia dos clínqueres

5.1.2.1 Difração de raios X

A **Figura 5-4** apresenta as curvas de difração de raios X dos clínqueres. Foram detectados os principais minerais de clínqueres em todas as amostras: alita, belita, aluminato de cálcio e ferrita. Todavia, devido à sobreposição de picos de difração em mesmas regiões angulares, uma análise qualitativa pode ser realizada apenas em regiões angulares onde os picos relativos às fases encontram-se isolados.

A **Figura 5-5** evidencia as fases intersticiais, compostas pelo aluminato de cálcio e ferrita. A região angular entre $11,8^\circ$ e $12,4^\circ$ (2θ) (**Figura 5-5a**) apresenta um pico isolado de C_4AF em que fica evidente um aumento de intensidade em função do aumento de HI-IOT, comportamento esperado em virtude do aumento de Fe_2O_3 (BOGUE, 1929).

A região angular entre $32,9^\circ$ e $33,6^\circ$ (2θ) (**Figura 5-5b**) é representativa do aluminato de cálcio, na qual existe uma redução significativa da intensidade de pico com a adição de HI-IOT.

A **Figura 5-6** exibe os picos relativos às fases de silicato de cálcio (belita e alita). A região entre $30,7^\circ$ e $31,4^\circ$ (2θ) (**Figura 5-6a**) corresponde à belita, onde observou-se um aumento da intensidade do pico em CI_{10} quando comparada às demais amostras (CI_0 , CI_5 e $CI_{7,5}$). Em seguida, destaca-se três regiões de alita. Pela análise da região da **Figura 5-6c** e **Figura 5-6d** pode-se identificar estruturas do polimorfo M_1 , mas outra região exibida na **Figura 5-6b** é característica do polimorfo M_3 (COURTIAL et al., 2003; DVORŤÁK et al., 2023). Estes resultados concordam com o esperado para os clínqueres, uma vez que os teores de MgO e SO_3 mantiveram-se entre 0,5 - 0,6% e em 0% (**Tabela 5-1**), respectivamente, sendo estas as condições para formação de M_1 e M_3 com predominância de M_3 (**Figura 3-8**). Além disso, em clínquer Portland comumente formam-se ambos os polimorfos M_1 e M_3 . Portanto, a incorporação de HI-IOT aumenta a intensidade dos picos de alita em CI_0 e CI_5 , mas não altera os tipos de polimorfos de alita das amostras mantendo então a mesma reatividade hidráulica dessa fase em termos de tipo de polimorfo presente.

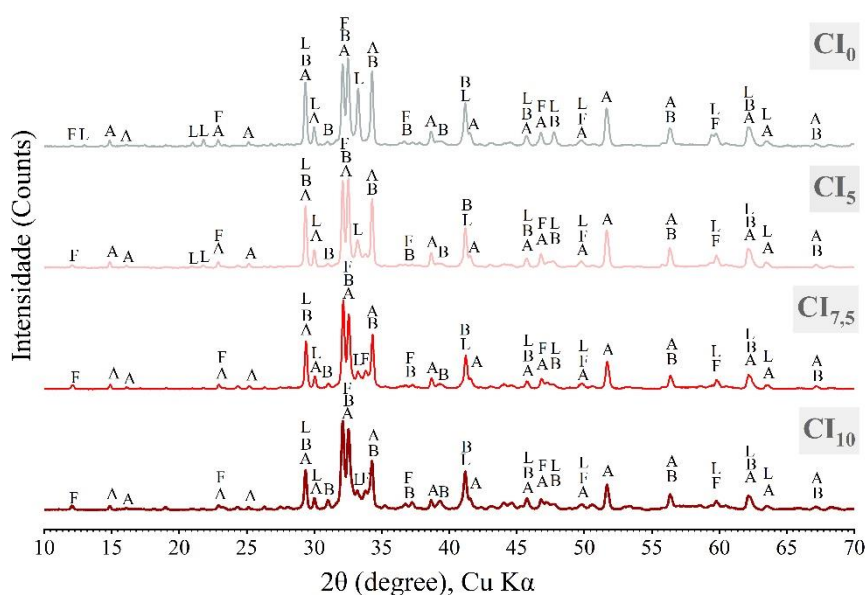


Figura 5-4. Difratogramas (10° - 70° 2θ) dos clínqueres. Dados normalizados para Intensidade máxima. Alita (A), Belita (B), Ferrita (F) and Aluminato (L).

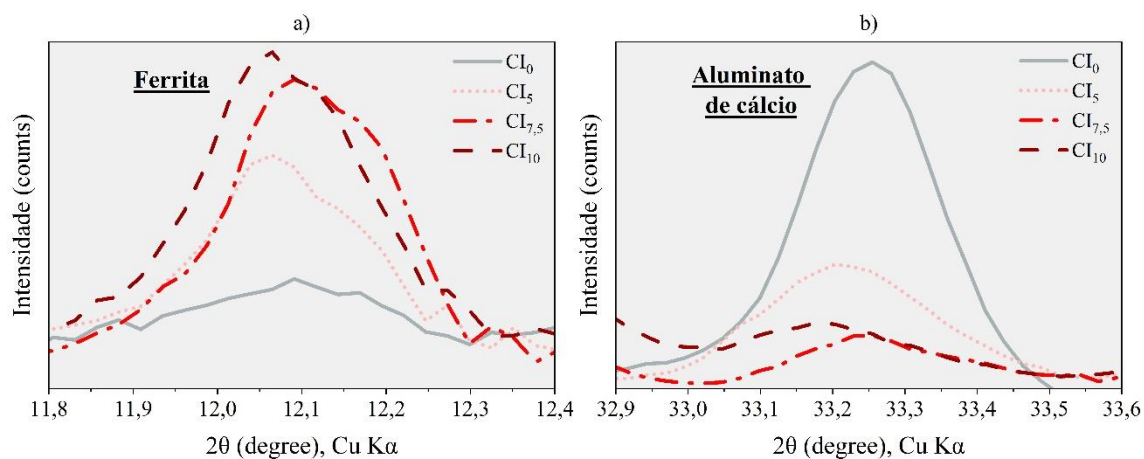


Figura 5-5. Regiões angulares dos difratogramas representativos de ferrita (a) e aluminato de cálcio (b).

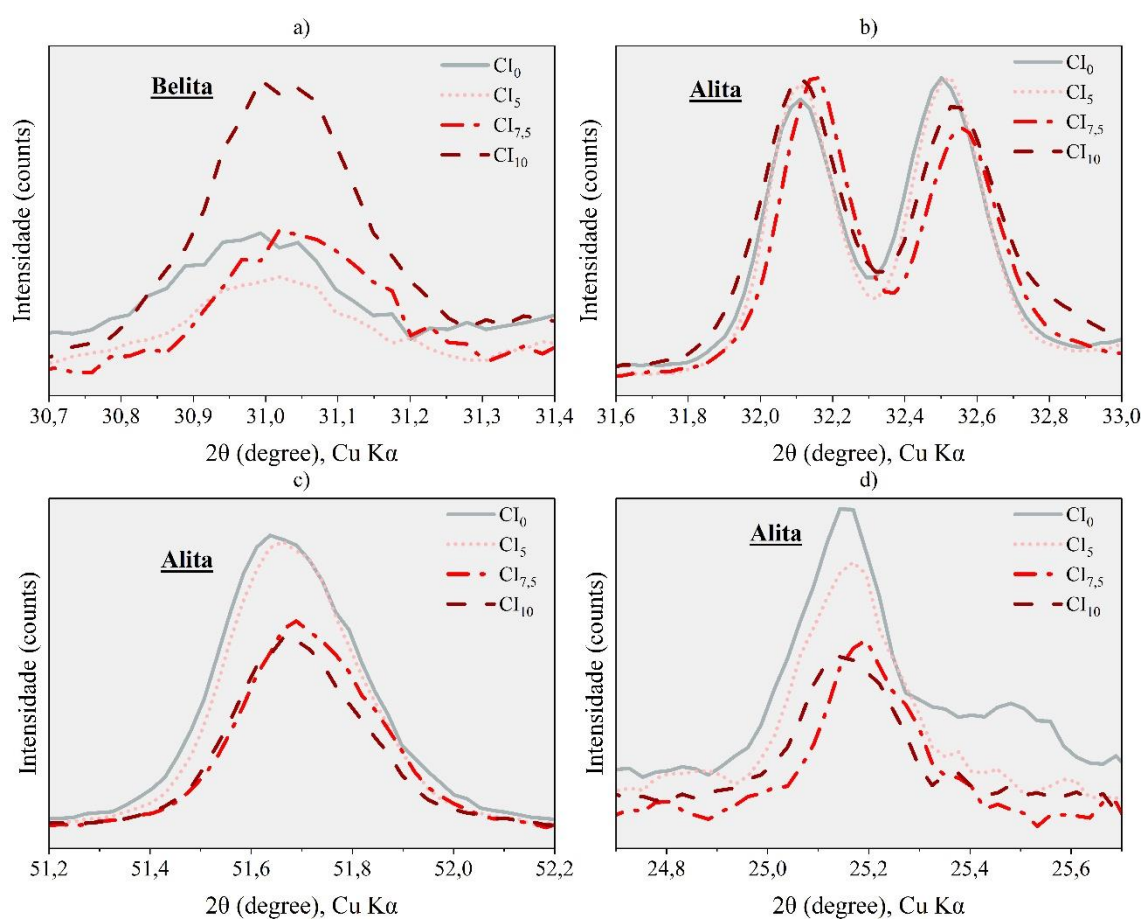


Figura 5-6. Regiões angulares dos difratogramas representativos de silicatos de cálcio isolados: belita (a) e alita (b - d).

Os resultados da análise mineralógica quantitativa (QXRD) são apresentados na **Figura 5-7** e estes concordam com a análise qualitativa feita anteriormente. Os dados da quantificação e os índices de refinamento de Rietveld são apresentados no **Apêndice B**.

As amostras não apresentaram pico principal representativo de cal livre $37,1^\circ$ (2 θ) e em concordância os refinamentos realizados incluindo essa fase resultaram em porcentagens nulas para ela. Todavia, pela análise química com etilenoglicol (ABNT, 2023), foram detectados teores de 0,44%, 0,26%, 0,26% e 0,26% para as amostras CI₀, CI₅, CI_{7,5} e CI₁₀, respectivamente. Esses baixos teores dificilmente seriam detectados por DRX. Considera-se que os baixos teores de cal livre nas amostras podem ser resultado da alta presença de fase líquida, que aumenta a taxa de reação da cal livre para formação de alita e, além disso, deve-se considerar que a formação de ferrita ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) consome cálcio em alta quantidade (4CaO). Destaca-se também que o estudo foi desenvolvido com pelotas pequenas de aproximadamente 3 mm de diâmetro, o que favorece o consumo por completo do cálcio presente (da superfície até seu núcleo).

Nas condições de queima do estudo (temperatura, tempo de residência e taxa de aquecimento) verifica-se uma redução do teor de alita (**Figura 5-7 a**), principalmente em CI₁₀, em oposição ao valor fixado da metodologia (~65%). Esse resultado pode ser explicado em virtude da redução de fase líquida em 1.338°C (**Figura 5-3b**), que comprometeu a taxa de formação de alita para o tempo de residência fixado (BHATTY; MILLER; BOAHN, 2011). As demais amostras (CI₀, CI₅ e CI_{7,5}) possuem teor de alita dentro do esperado, ainda que a amostra CI_{7,5} demonstre uma redução da alita por volta de 7%, novamente como resultado da redução do teor de fase líquida. No geral, esse cenário sugere que valores de MA acima de 1,0 com FL acima de 14% a 1.338°C foram suficientes para a formação de alita em porcentagem adequada para clínquer Portland (~60%).

Com relação à belita, foi observado um aumento progressivo com a incorporação de HI-IOT (**a**), fato que contradiz as previsões do cálculo de Bogue mostrados na **subseção 4.2.1**. Neste caso, verifica-se um comportamento fora do esperado dessa previsão, o que eventualmente poderia ser explicado levando-se em conta que nela se pressupõe condições ideais de queima, e as amostras com fase líquida reduzida podem ficar fora do âmbito do cálculo de Bogue (BOGUE, 1929).

A **Figura 5-7b** mostra o conteúdo das fases intersticiais, aluminato de cálcio e ferrita. Para esse caso, houve coerência os resultados previstos pelos cálculos do Bogue, ou seja, aumento de ferrita e redução de aluminato com incorporação de HI-IOT. Em relação aos limites para clínquer, todas as amostras com HI-IOT resultaram em maiores

teores de C_4AF e menores teores de C_3A (TAYLOR, 1997) do que aqueles observados em um clínquer Portland, que tipicamente são de 8% e 10%, respectivamente.

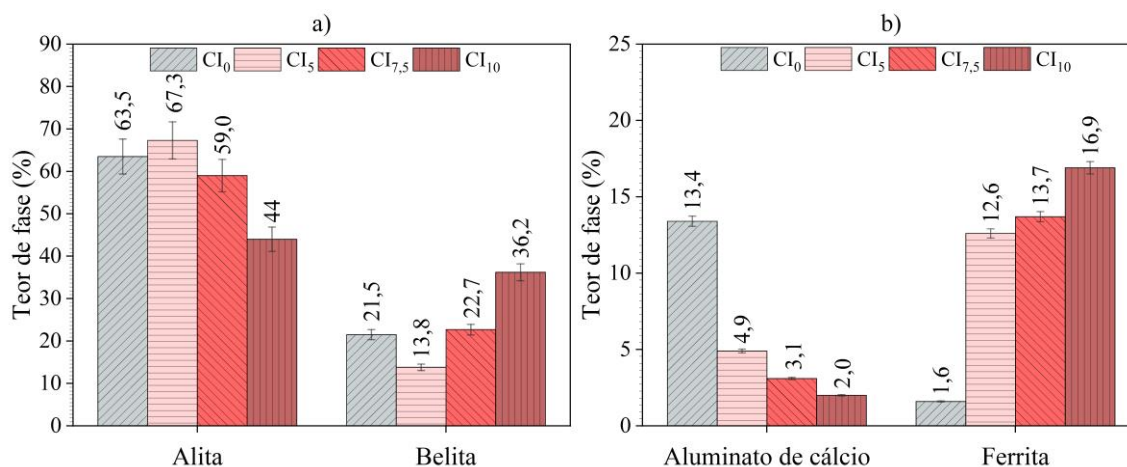


Figura 5-7. Resultados de QXRD para as fases de silicatos (a) e fases intersticiais (b) dos clínqueres. Incertezas de Robin round do método de Rietveld (6,5 %; 5,5 %; 2,5 %; 1,6 % para alita, belita, aluminato e ferrita, respectivamente) (LEÓN-REINA et al., 2009).

5.1.2.2 Microscopia óptica

As **Figura 5-8**, **Figura 5-9** e **Figura 5-10** mostram as microestruturas dos clínqueres observadas por microscopia óptica. Em geral, não foram encontrados cristais de periclásio nas amostras, e a cal livre apresentou-se dispersa principalmente na forma de cristais arredondados. Uma porosidade semelhante foi identificada nas amostras, com teores na faixa de 20 a 30%, com poros preferencialmente individualizados e arredondados.

A **Figura 5-8** apresenta as regiões de belita, que estão distribuídas em áreas predominantemente regulares com dimensão média entre 250 e 300 μm . Na fotomicrografia identifica-se cristais de belita arredondados, que se caracterizam como grãos de belita denominados tipo I, que tem dimensões, em média, de 20 a 40 μm e consistem em grande parte ou totalmente do polimorfo β (TAYLOR, 1997).

A **Figura 5-9** apresenta os cristais de alita. Estes cristais são principalmente sub-hexagonais, idiomórficos a subidiomórficos e predominantemente de equidimensionais a alongados. A dimensão média dos cristais de alita foi de 20,2 μm , 25 μm , 22 μm e 33 μm para CI₀, CI₅, CI_{7,5} e CI₁₀, respectivamente. Neste caso, as amostras mantiveram-se dentro da região para clínquer Portland: 25 a 65 μm (GOBBO, 2003). Por fim, as bordas dos

crístais de alita mostram-se retílineas e sem indícios de decomposição, indicando que o resfriamento empregado foi adequado.

A **Figura 5-10** mostra a fase intersticial dos clínqueres, na qual foram observadas diferenças consideráveis na quantidade de aluminato. O CI_0 apresentou região cristalizada com alta concentração de aluminato, provavelmente cúbico, enquanto os demais clínqueres apresentaram região intersticial de cristalizada a semicristalizada, com menor presença de C_3A .

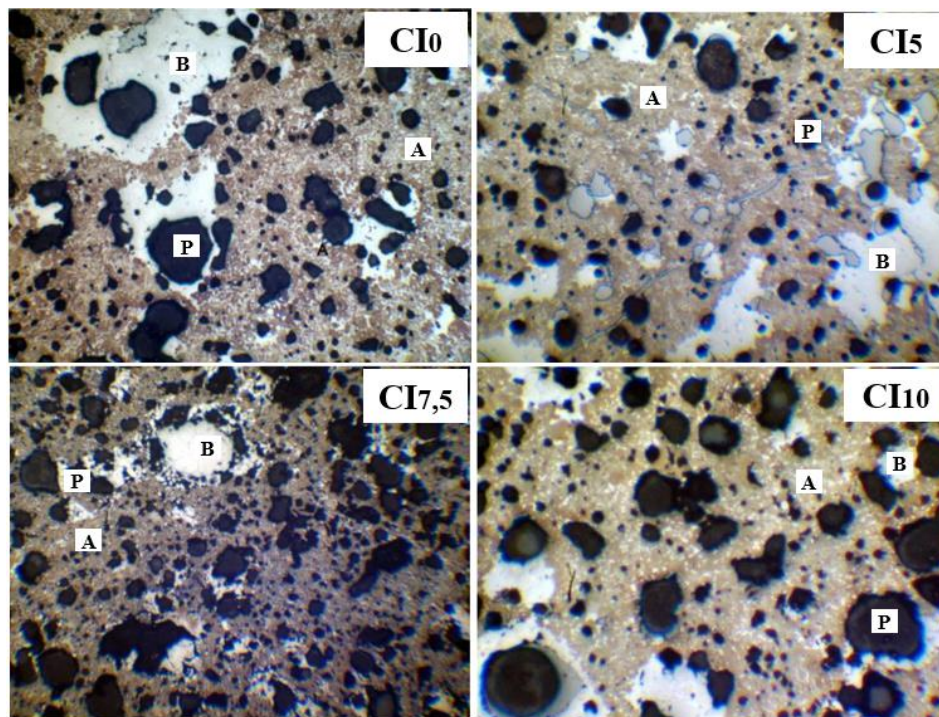


Figura 5-8. Aspecto geral dos clínqueres mostrando as zonas regulares e irregulares de belita. Belita (B), alita (A), zona intersticial (F) e poros (P). Aumento 100x (1,0 x 1,0 mm).

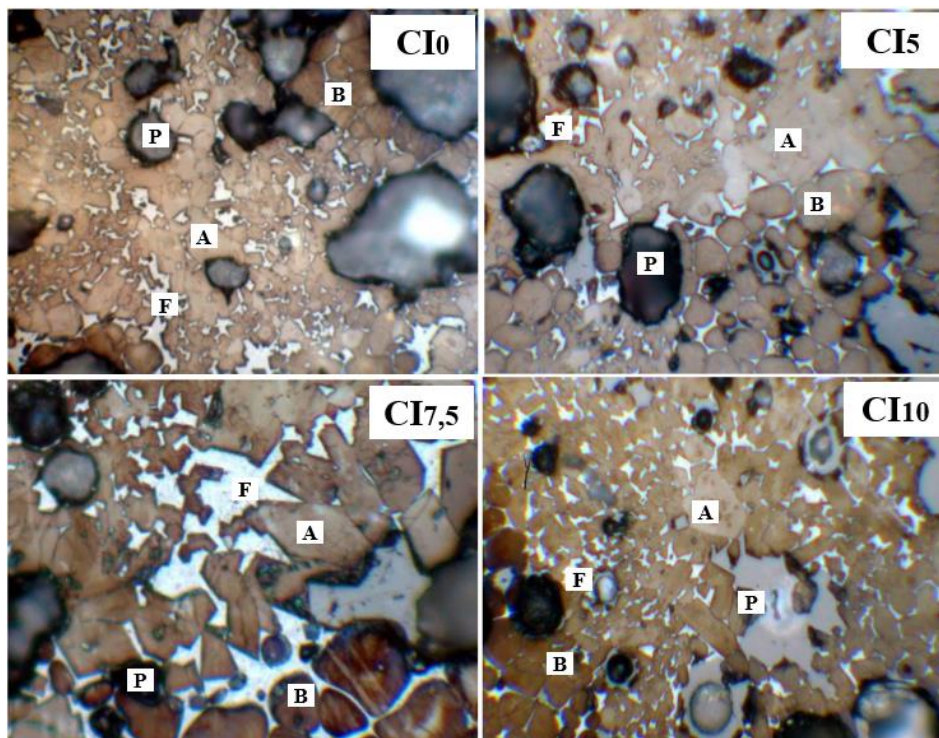


Figura 5-9. Aspecto geral dos clínques mostrando as zonas de alita (A). Belita (B), alita (A), zona intersticial (F) e poros (P). Aumento 250x (0,62 x 0,62 mm), 400x (0,41 x 0,41 mm), 600x (0,24 x 0,24 mm) e 250x para CI₀, CI₅, CI_{7,5} e CI₁₀, respectivamente.

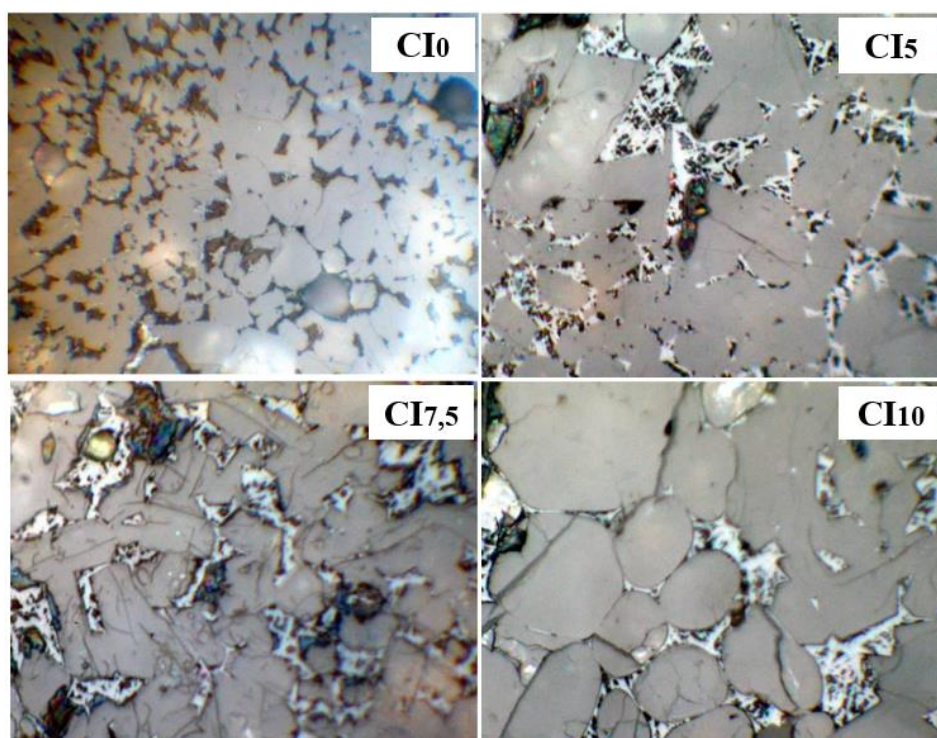


Figura 5-10. Aspecto geral dos clínques mostrando as zonas de fases intersticiais. Aumento de 600x (0,24 x 0,24 mm).

5.1.2.3 Discussão dos resultados mineralógicos

A **Tabela 5-2** mostra o resumo da composição mineralógica dos clínqueres a partir do método de Rietveld. As amostras com HI-IOT não possuem variações consideráveis nas frações de silicatos e frações intersticiais. Neste caso, a fração de silicatos encontra-se na faixa de 80 a 82% e a fração intersticial na faixa de 17 a 19%.

No entanto, verifica-se alterações nas proporções entre as fases, ou seja, a incorporação de HI-IOT de 5 a 10% reduz a relação Alita/Belita em 75% e aumenta a relação Ferrita/Aluminato em 70% (**Figura 5-11a**). Além disso, constata-se uma alta correlação entre estas relações (últimas duas colunas) com o teor de fase líquida teórico em 1.338 °C (**Figura 5-11a e Figura 5-11b**), com destaque para relação alita/belita, que é altamente influenciada pela presença desse líquido (BHATTY; MILLER; BOAHN, 2011).

Tabela 5-2. Sumário da composição mineral por QXRD dos clínqueres.

| Amostra | Fração de silicatos ¹ | Fração Intersticial ² | Relação mineral | |
|-------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------|-------------------|
| | | | Alita/Belita | Ferrita/Aluminato |
| CI ₀ | 85,0 | 15,0 | 2,95 | 0,12 |
| CI ₅ | 81,1 | 17,5 | 4,88 | 2,57 |
| CI _{7,5} | 81,7 | 16,8 | 2,60 | 4,42 |
| CI ₁₀ | 80,2 | 18,9 | 1,22 | 8,45 |

¹Fração de silicatos = soma de alita e belita; ²Fração intersticial = soma de ferrita e aluminato.

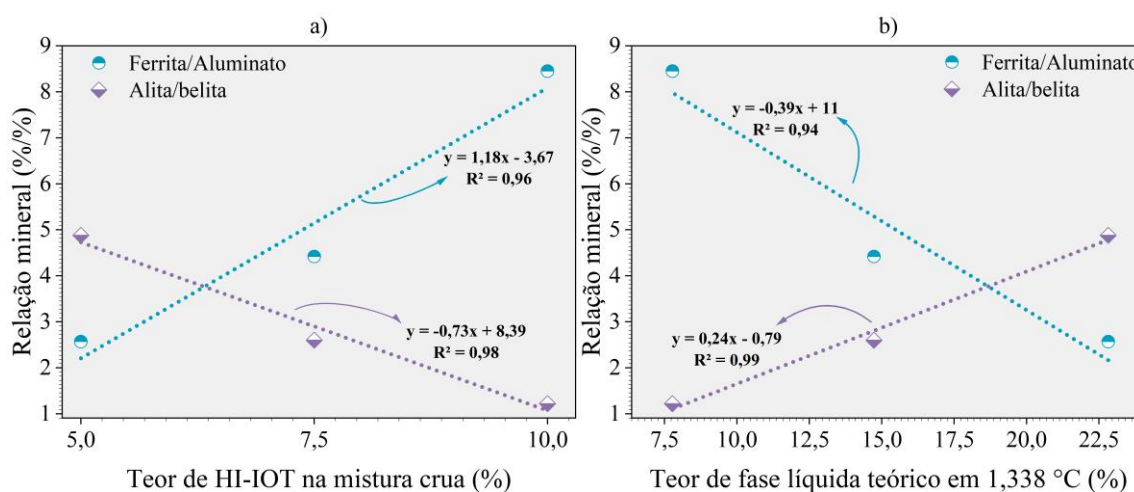


Figura 5-11. Correlação entre relação mineral com teor de HI-IOT na mistura crua (a) e com teor de fase líquida teórico em 1.338°C (b).

5.1.3 Caracterização física

As distribuições granulométricas dos clínqueres são mostradas na **Figura 5-12**. Na **Tabela 5-3** são apresentados os parâmetros estatísticos de distribuição granulométrica e demais propriedades físicas como área superficial específica e massa específica (densidade).

A ASE_{BET} das amostras foi mantida na faixa de 0,69 a 0,78 m^2/g . O D_{90} manteve-se em uma faixa de 37 a 45 μm , mas os resultados de D_{50} ficaram em uma faixa mais estreita, de 11,5 a 13,1 μm . Portanto, mesmo que a mineralogia possa afetar essas propriedades (tamanho de partículas e ASE), não foram constatadas alterações consideráveis no presente estudo.

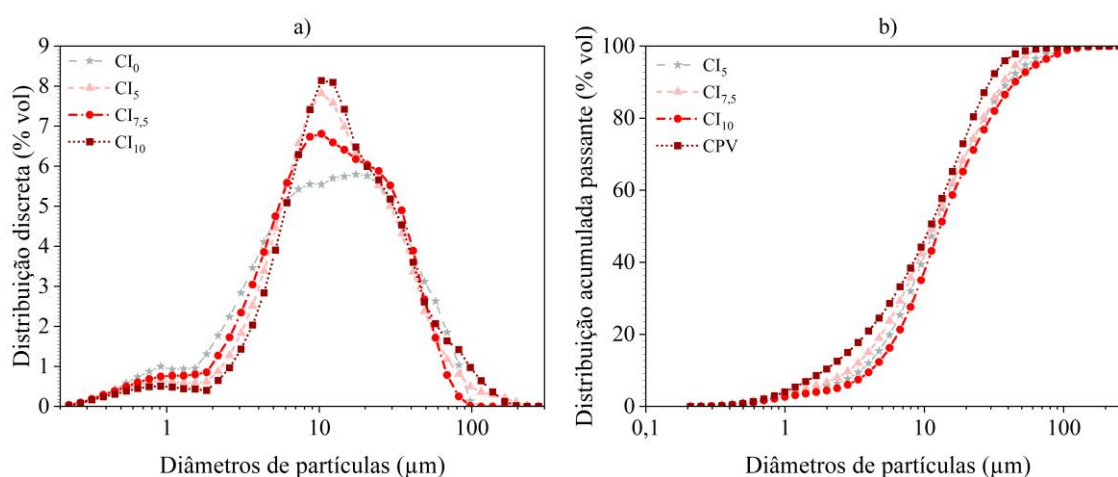


Figura 5-12. Distribuição do tamanho de partículas, distribuição discreta (a) distribuição acumulada (b).

Tabela 5-3. Caracterização física dos clínqueres.

| Amostras | ASE_{BET} (m^2/g) | Densidade (g/cm^3) | Diâmetros característicos (μm) | | |
|-------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------------------|----------|----------|
| | | | D_{10} | D_{50} | D_{90} |
| CI ₀ | 0,736 | $3,19 \pm 0,008$ | 2,4 | 11,6 | 42,8 |
| CI ₅ | 0,688 | $3,22 \pm 0,001$ | 3,5 | 12,1 | 40,0 |
| CI _{7.5} | 0,711 | $3,24 \pm 0,005$ | 2,9 | 11,5 | 37,0 |
| CI ₁₀ | 0,781 | $3,27 \pm 0,010$ | 4,1 | 13,1 | 44,7 |

Considerando a densidade de cada fase (3,15; 3,28; 3,04 e 3,77 g/cm^3 para alita, belita, aluminato e ferrita (LEA, 1971), respectivamente) e o teor de fases determinado pelo método de Rietveld, calcula-se densidades de 3,17; 3,20; 3,21 e 3,27 g/cm^3 para CI₀,

CI₅, CI_{7,5} e CI₁₀ respectivamente, ou seja, resultados que concordam com a densidade específica (**Tabela 5-3**).

Assim, a densidade observada na amostra CI₀ foi menor que nas demais, pois esta amostra apresenta maior teor de alita e aluminato (que possuem as menores densidades entre as fases minerais de clínquer Portland). Para as demais amostras, a densidade aumentou em função do aumento do teor de ferrita (que tem densidade de 3,77 g/cm³, a maior entre os minerais de clínquer).

5.1.4 Otimização do teor de sulfato nos cimentos formulados

O cálculo de teor de gipsita, conforme a metodologia apresentada na **subseção 4.3.3**, resultou em quatro composições para cada rota com teor de gipsita exibidas na **Tabela 5-4**. Para a amostra CI₀, o teor de gipsita foi o mesmo na rota 1 e 2, isso porque a rota 1 considera o teor de C₃A referente ao CI₀ para todas as amostras e na rota 2 é considera o teor de aluminato de cálcio de cada amostra. Verifica-se que na rota 2 o teor de gipsita reduziu inicialmente em 1,8% entre CI₀ e CI₅, seguido por reduções de 0,8% para cada 2,5% de incorporação de HI-IOT.

Tabela 5-4. Teores de gipsita, em relação a massa de clínquer, adotados e as identificações das amostras.

| Amostra | Rota 1 | Sigla | Rota 2 | Sigla | Rota 3 | Sigla |
|-------------------|-----------|-------------------------|-----------|-------------------------|-----------|-----------------------|
| CI ₀ | 4,46% | CI ₀ -4,5G | 4,46% | CI ₀ -4,5G | 3% | CI ₀ -3G |
| CI ₅ | 4,46% | CI ₅ -4,5G | 2,69% | CI ₅ -2,7G | 3% | CI ₅ -3G |
| CI _{7,5} | 4,46% | CI _{7,5} -4,5G | 1,78% | CI _{7,5} -1,8G | 3% | CI _{7,5} -3G |
| CI ₁₀ | 4,46% | CI ₁₀ -4,5G | 0,91% | CI ₁₀ -0,9G | 3% | CI ₁₀ -3G |

A **Figura 5-13** mostra os gráficos de fluxo de calor de hidratação das amostras para todas as rotas, que foram subdivididas em dois grupos: a) grupo A: calor do pico máximo, de pelo menos uma amostra, acima de 3,5 W/kg, formado por CI₀ e CI₅; b) grupo B: calor do pico máximo abaixo de 3,5 W/kg formado por CI_{7,5} e CI₁₀.

Inicialmente, no grupo A verifica-se que ambos os clínqueres foram adequadamente sulfatados para retardar as reações do aluminato, isso é, o pico de hidratação do aluminato ocorre após o pico principal da alita. Todavia, com a redução do teor de sulfato ocorre uma redução do fluxo de calor em ambas as amostras. Neste caso, trata-se de um comportamento correlacionado ao efeito da gipsita na alita, que em teor menor pode desacelerar a nucleação dessa fase, uma vez que a diminuição o teor de

gipsita aumenta a concentração de íons de alumínio em solução, o que reduz a reação da alita durante o período de aceleração (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013). Portanto, para teores de alita de 64% e 67% (CI₀ e CI₅, respectivamente) o aumento de 1,5% de gipsita (de 3% para 4,5%) causou o aumento de nucleação da alita.

O grupo B é composto pelas amostras com maior teor de HI-IOT. Para teores de gipsita de 3 e 4,5% verificam-se que as amostras foram adequadamente sulfatadas, como verificado nas amostras do grupo A e não houve efeito de redução de nucleação da alita com a redução de gipsita como ocorreu no grupo A, visto que, essas amostras já possuem teores baixos de íons alumínio em solução. Este comportamento (desaceleração da reação de alita) foi verificado apenas para a incorporação de 1,8% de gipsita na amostra CI_{7,5}. A incorporação de 0,9% de gipsita na amostra CI₁₀ enquadra-se como subsulfatado com retardo do pico principal de alita (QUENNOZ; SCRIVENER, 2013).

Assim, pela análise da **Figura 5-13a**, observa-se que a adição de 4,5% de gipsita foi mais adequada em ambas as amostras do grupo A. Considerando o grupo B, a **Figura 5-13b** mostra uma inferioridade da rota 2 (adição de 1,8% e 0,9% de gipsita em CI_{7,5} e CI₁₀, respectivamente) comparada com as rotas 1 e 3 em termos de liberação de calor até 72 horas. Portanto, conclui-se que essa rota não foi adequada nestas amostras. Diante destes resultados, foi selecionada a aplicação da rota 1 (4,5% de gipsita) para todas as amostras, visto que se trata da rota que apresentou adequada reatividade em ambos os grupos nos quais as quatro composições foram reunidas nesta análise.

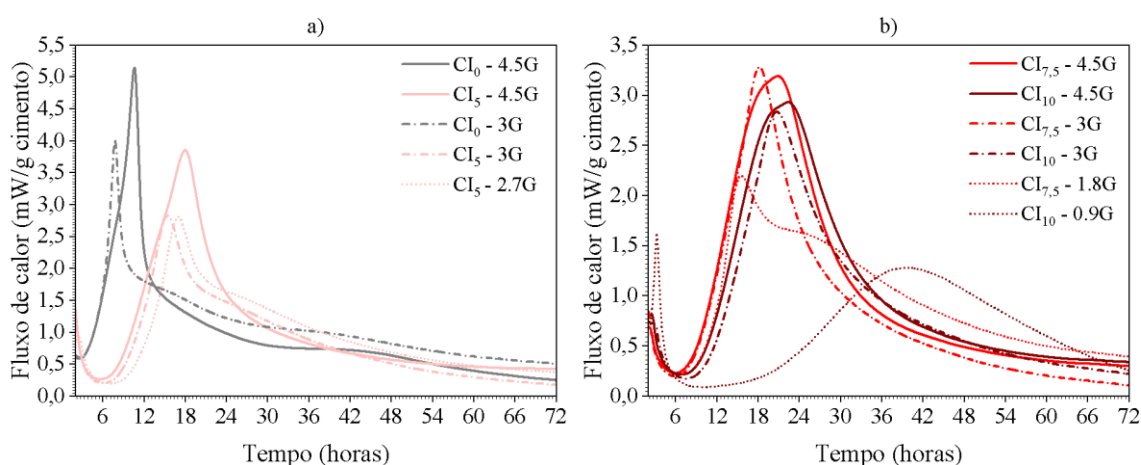


Figura 5-13. Fluxo de calor das amostras do grupo A (CI₀ e CI₅) (a) e do grupo B (CI_{7,5} e CI₁₀) (b) para as rotas 1, 2 e 3 de dosagem de sulfato.

A **Figura 5-14** mostra a análise das curvas de calor de hidratação com incorporação de 4,5% de gipsita em relação à massa de clínquer (resultados da rota 1 selecionada). Observa-se que a amostra de referência CI_0 é caracterizada por um cimento reativo nas primeiras horas com menor tempo de pega em relação às demais amostras - isso ocorre porque trata-se de um clínquer com teor elevado de C_3A (~14%). Isso resulta em uma alta taxa de reação na aceleração e pico máximo da curva superior aos resultados das amostras de clínquer produzidas com HI-IOT (**Tabela 5-5**).

Avaliando o teor de incorporação de HI-IOT na mistura crua, observa-se que a taxa de reação na aceleração, o pico máximo da curva de fluxo de calor e o calor acumulado total diminuem com a adição de HI-IOT (**Tabela 5-5**), já que essa adição tem como consequência a redução das fases mais reativas nas idades iniciais (alita e aluminato), como previsto na **subseção 5.1.2**. Além disso, o tempo de pega aumentou com o teor de HI-IOT nos clínqueres e, novamente, isso é devido à mineralogia dos clínqueres (o aumento da do teor de HI-IOT adicionado aumenta a razão ferrita/aluminato no clínquer, o que retarda as reações). O período de indução observado permaneceu na faixa de 4h a 5h30min.

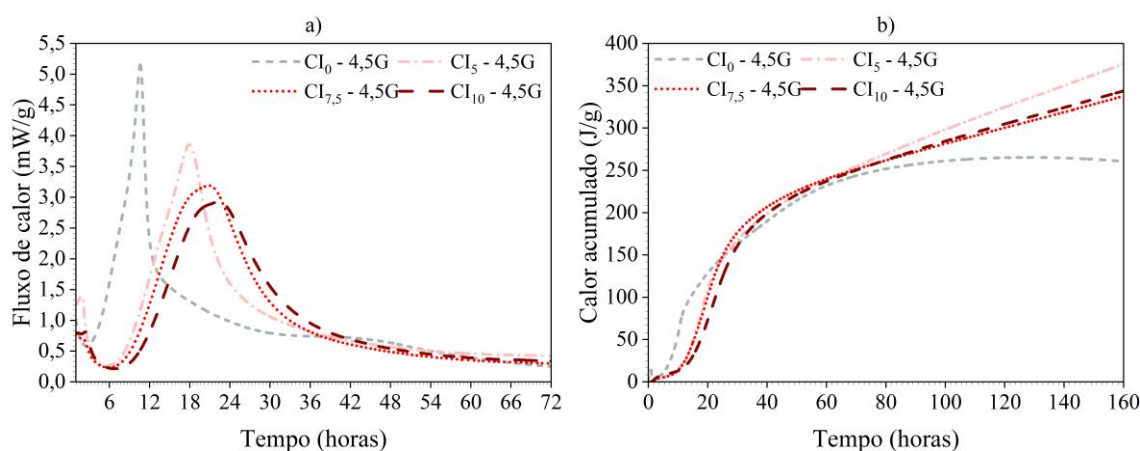


Figura 5-14. Fluxo de calor e calor acumulado para 4,5% de gipsita adicionada (rota 1).

Tabela 5-5. Análise dos resultados da curva de calor das amostras para rota 1.

| Amostras | Taxa de reação (mW/g.h) | Tempo de pega ^a (h:min) | Pico máximo (mW/g) | Período de indução (h:min) | Calor acumulado total ^b (J/g) |
|--------------------------|-------------------------|------------------------------------|--------------------|----------------------------|------------------------------------------|
| CI ₀ – 4,5G | 0,551 | 07:40 | 5,15 | 04:00 | 265,29 |
| CI ₅ – 4,5G | 0,384 | 12:35 | 3,85 | 05:15 | 378,81 |
| CI _{7,5} – 4,5G | 0,282 | 13:00 | 3,19 | 04:50 | 338,86 |
| CI ₁₀ – 4,5G | 0,286 | 14:20 | 2,93 | 05:25 | 348,67 |

^a Tempo de pega calculado segundo a ASTM C1679-17: 2017;

^b Calor acumulado a partir de 1 hora em CI₅, CI_{7,5} e CI₁₀. Em CI₀ inicia-se em 24 minutos devido a maior reatividade da amostra.

5.2 Caracterização das pastas de cimento no estado fresco

A composição mineralógica dos cimentos é apresentada na **Figura 5-15**. O teor de ferrita dos cimentos variou em uma faixa de 12 – 15% enquadrando-se dentro dos valores para cimento Portland comum (OPC) (ODLER, 2000). Deve-se salientar que cimentos com baixo teor de Al₂O₃ melhoram a resistência ao ataque de sulfato, uma vez que a fase Aft derivada da hidratação da fase ferrita não é facilmente convertida em monossulfato (Afm) (LOTA; PRATT; BENSTED, 1995). A NBR 16697 (ABNT, 2018a) não classifica cimentos resistentes a sulfatos em termos de sua composição mineralógica, todavia normas internacionais sugerem que cimentos com valores de C₃A reduzidos no clínquer (< 8%) pode ser denominados como resistentes a sulfatos (C01 COMMITTEE, 2022; STANDARDS, 2011).

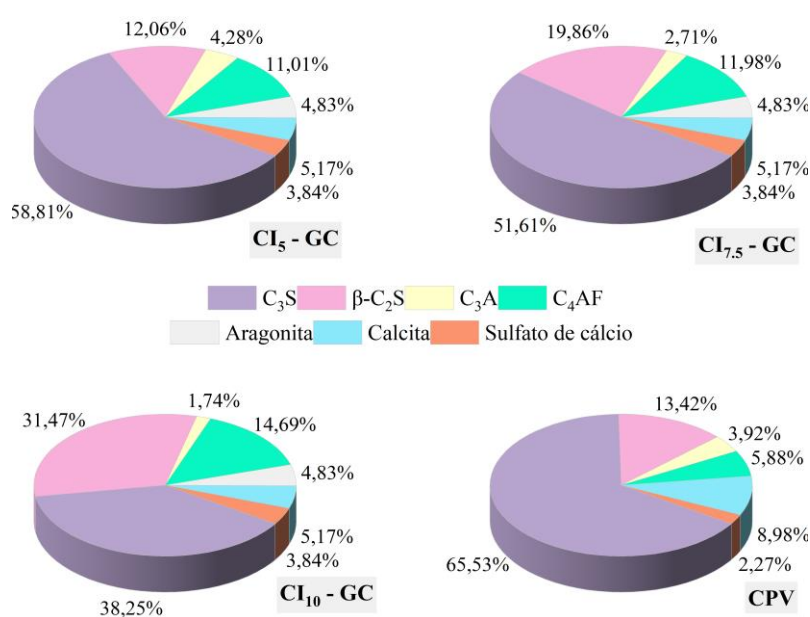


Figura 5-15. Composição mineralógica (em massa) de cimentos anidros.

A **Figura 5-16a** mostra as curvas de fluxo de calor e as curvas de calor acumulado durante as 48 h de hidratação das pastas de cimento. A finura do cimento possui papel relevante na taxa de hidratação (TAYLOR, 1997), todavia como a distribuição granulométrica dos clínqueres ficou dentro de uma faixa próxima em todas as amostras (**Figura 5-12**) e o mesmo carbonato de cálcio foi utilizado em todas as pastas estudadas, conclui-se que a interferência dessa característica na liberação de calor dos cimentos pode ser desconsiderada. Por outro lado, devido à redução do aluminato, sendo mantido o teor de gipsita nas amostras com HI-IOT, há um aumento na relação gipsita/C₃A de 0,90 para 2,20 entre 5 e 10% de HI-IOT, respectivamente. Isso leva ao retardamento das reações de C₃A na sequência CI₁₀ – GC > CI_{7,5} – GC > CI₅ – GC (ZUNINO; SCRIVENER, 2020) resultando no perfil do fluxo de calor observado no período de 7 a 14 h.

Todas as amostras, incluindo aquela de referência, possuem carbonato de cálcio (reagente analítico) na composição. Todavia, a finura dessa adição (D₅₀ ≈6,6μm) nos cimento elaborados, mostrada na **Figura 4-6**, pode influenciar na hidratação do cimento (MOON et al., 2017) e talvez por esse motivo as amostras com HI-IOT apresentaram um calor liberado ligeiramente superior ao CPV, uma vez que materiais carbonáticos comumente utilizados pela indústria não possuem essa granulometria ultrafina. No entanto, essas diferenças são de pequena magnitude e se refletem no calor acumulado total, com a maior diferença abaixo de 8% (**Tabela 5-6**).

Os dados obtidos indicaram uma redução tanto na taxa máxima, como no calor acumulado total, com o aumento do teor de HI-IOT incorporado na mistura crua (**Figura 5-16b**). Isso pode ser atribuído à redução na formação de fases mais reativas, como alita e C₃A (SCRIVENER; NONAT, 2011). Além disso, houve uma diminuição de 10 J/g para cada 2,5% em peso de HI-IOT adicionado (**Tabela 5-6**, última coluna).

Tabela 5-6. Características do período de hidratação inicial das pastas de cimento.

| Amostras | Taxa de reação na aceleração (mW/g.h) | Pico máximo (mW/g) | Tempo de pega por ASTM C1679-13 (h:min) | Período de indução (h:min) | Calor acumulado total (J/g)* |
|------------------------|---------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| CI ₅ - GC | 1,05 | 5,31 | 04:35 | 01:15 | 254,1±4,8 |
| CI _{7,5} - GC | 1,03 | 4,46 | 04:20 | 01:20 | 244,9±4,8 |
| CI ₁₀ - GC | 1,32 | 3,93 | 04:30 | 01:15 | 235,7±4,8 |
| CPV | 1,06 | 3,81 | 05:30 | 01:50 | 224,4±4,8 |

* Desvio padrão de repetibilidade (no mesmo laboratório) para o calor acumulado por *robin round* (WADSÖ; ARNDT, 2016).

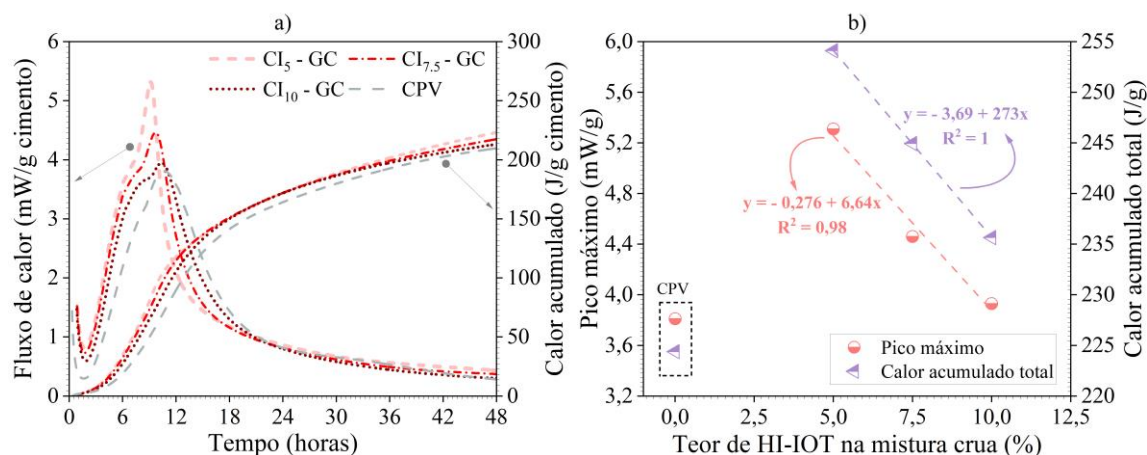


Figura 5-16. Fluxo de calor (eixo à esquerda) e calor acumulado (eixo à direita) durante as primeiras horas de hidratação (a) e relação entre o calor liberado e o teor de HI-IOT; as linhas tracejadas foram ajustadas para o eixo y (b).

5.3 Caracterização das pastas no estado endurecido

5.3.1 Monitoramento da hidratação por termogravimetria

5.3.1.1 Resultados de DTG em diferentes idades de hidratação

As **Figura 5-17** e **Figura 5-18** mostram as curvas da derivada da perda de massa por termogravimetria (DTG), que permite identificar eventos térmicos típicos de produtos hidratados de cimento, para diferentes idades de hidratação para todas as composições estudadas. Nessa avaliação, pode-se subdividir a perda de massa total das amostras em três eventos: a) Evento representativo da perda de água quimicamente combinada (AQC), que ocorre entre 40 e 550 °C, subdividido em Evento I (E_I) com perda de massa até 400 °C e Evento A (E_A) que corresponde a perda entre 410°C e 550°C; b) Evento B (E_B) que corresponde a perda entre 550°C e 800°C; c) Evento C (E_C) que corresponde a perda acima de 800°C. Os dados experimentais completos de termogravimetria (TG) encontram-se no **Apêndice C**.

O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) mostra-se presente em E_I e E_A, visto que apresenta perda de água das camadas interlamelares e por desidroxilação entre 50 e 600°C (WADSÖ et al., 2018). A etringita (3CaO.Al₂O₃.3CaSO₄.32H₂O) pode ser observada em E_I, principalmente em torno de 100 °C, em virtude da perda de água, e entre 200 e 400°C ocorre perda de massa devido à desidroxilação do hidróxido de alumínio (AH₃) (perda principal ≈ 260°C) (WADSÖ et al., 2018). Ainda no evento E_I, pode-se observar a perda de água devida a fases Afm (Al₂O₃-Fe₂O₃-monofase) (WADSÖ et al., 2018). A

identificação das fases Afm formadas deve ser realizada juntamente com a análise por DRX adiante no estudo (**subseção 5.4.3**).

A desidroxilação do hidróxido de cálcio ($\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$) responde pela principal perda de massa no evento E_A , com pico principal (máximo do evento térmico) por volta de 460°C (WADSÖ et al., 2018). Neste caso, é possível quantificar o teor de portlandita pela perda de massa dessa faixa.

No evento E_B observa-se a perda de massa correspondente à liberação de CO_2 : trata-se da decomposição do carbonato de cálcio ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$). O pico principal do evento térmico relacionado com essa reação ocorre por volta de 750°C (WADSÖ et al., 2018). A quantidade de carbonato de cálcio entre 550 e 800°C manteve-se na faixa 10 a 12% nos cimentos avaliados.

O último evento (E_C) trata da formação de carbonato de cálcio devido a paralisação com uso de isopropanol, que dentre diferentes tipos de solventes causa a menor perturbação na hidratação do cimento (ZHANG; SCHERER, 2011). Esse evento ocorre devido a reação entre o solvente e a superfície da portlandita (MITCHELL; MARGESON, 2006) formando carbonato de cálcio, que sofre descarbonatação em altas temperaturas.

Com relação à semelhança entre as amostras, observa-se que todas apresentam os mesmos quatro eventos mencionados, e a perda de massa total aumenta com o tempo de hidratação. Durante E_I pode-se observar o aumento do pico de fases Afm com a evolução da hidratação, que se torna mais evidente apenas após 3 dias. Ainda com relação ao evento E_I , o pico representativo de portlandita cresce com o tempo.

Com relação às diferenças entre as amostras, observa-se principalmente a divergência nos picos representativos de etringita e C-S-H (início de E_I), tanto em intensidade quanto na evolução com o tempo, de forma que não foi possível observar um comportamento definido entre as amostras.

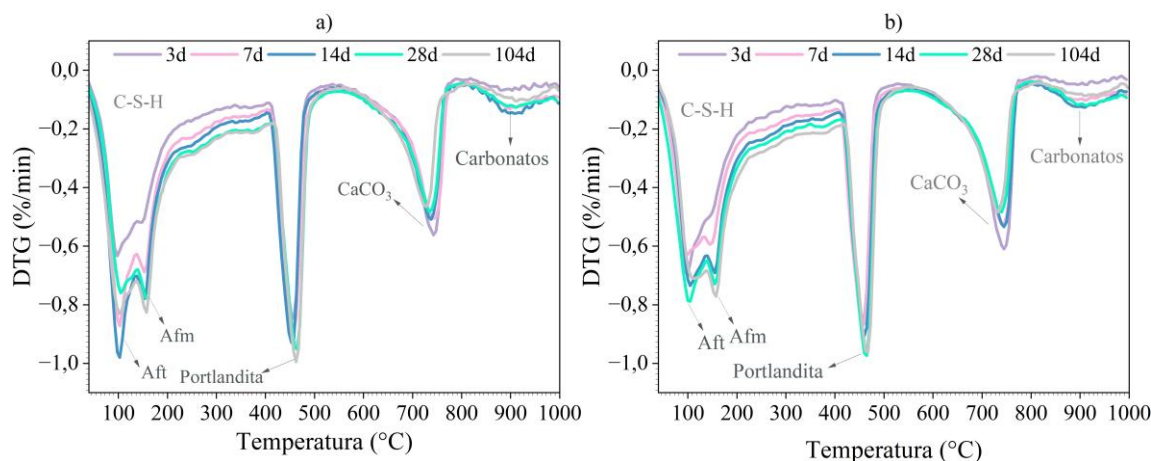


Figura 5-17. Resultados de DTG das pastas de cimento hidratadas: CI₅ – GC (a), CI_{7,5} – GC (b).

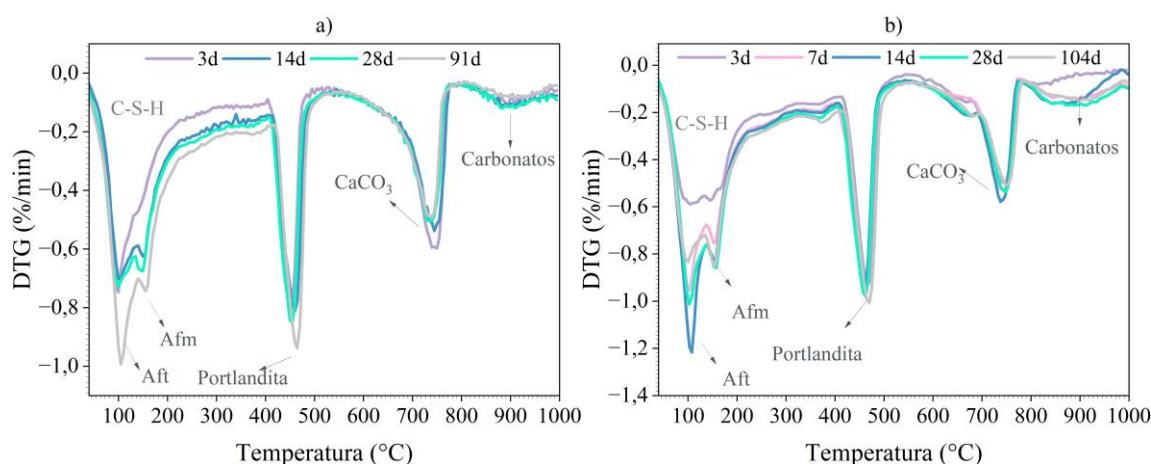


Figura 5-18. Resultados de DTG das pastas de cimento hidratadas: CI₁₀ – GC (a) e CPV (b).

5.3.1.2 Portlandita, AQC e grau de hidratação

A **Figura 5-19** exibe evolução da quantidade de portlandita (CH) formada até 108 dias. Diante da evolução da hidratação, todas as amostras possuem aumento de CH no tempo com formação máxima por volta de 28 dias e seguidas por uma estabilização de seu teor. O CI₁₀ - GC apresenta menores quantidades de CH, o que pode ser atribuído ao seu menor conteúdo de alita (44% g/g) (**Figura 5-7a**). Em contraste, o CPV apresenta 7 a 14% mais alita do que as outras amostras (CI₅ – GC e CI_{7,5} – GC) e por isso seu conteúdo de CH foi maior no período avaliado.

Após 28 dias, a diferença de CH entre CPV e as amostras com 5 e 7,5% de HI-IOT torna-se mais acentuada, com a maior diferença em torno de 12% (CPV > CI₅ – GC \cong CI_{7,5} – GC > CI₁₀ – GC). As diferenças na formação de CH podem ser atribuídas a vários fatores, além do teor de alita, entre os quais podem ser importantes a solubilidade

e a microestrutura dos silicatos (em especial, sua área superficial específica), e até mesmo a aceleração da hidratação dos silicatos de cálcio induzida pelo CaCO_3 (KAKALI et al., 2000; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015; SCRIVENER; NONAT, 2011).

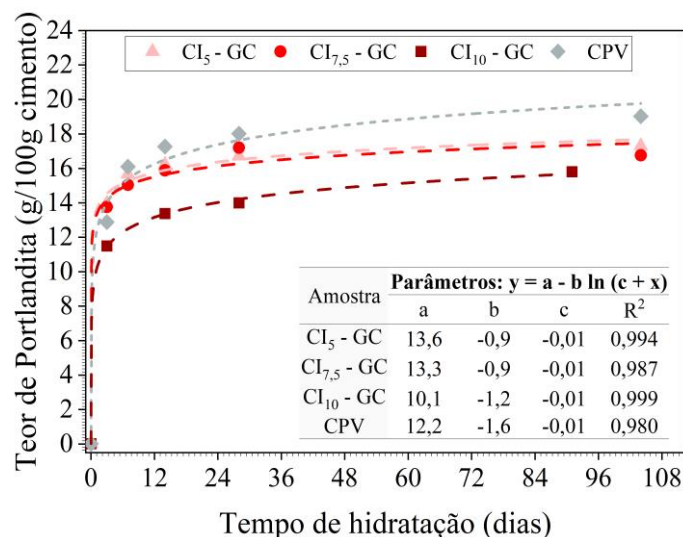


Figura 5-19. Teor de portlandita das pastas de cimento hidratadas.

A **Figura 5-20** mostra os teores de água quimicamente combinada (AQC) e do grau de hidratação (GH). A **Figura 5-20a** mostra que o CPV exibe maior reatividade no período avaliado (20 a 28% de AQC), como esperado para cimento Portland de alta resistência inicial. Por outro lado, as amostras com HI-IOT apresentaram teores de AQC entre 14 e 21%. Destaca-se que houve um aumento significativo de AQC na amostra CI₁₀-GC em idade avançada, e isso foi causado pelo alto teor de belita ($\approx 44\%$) nessa amostra. Isso ocorre porque a belita (C_2S) dissolve mais lentamente do que a alita (C_3S), (SCRIVENER; NONAT, 2011), fazendo com que a AQC aumente em idades mais avançadas na amostra CI₁₀-GC.

A **Figura 5-20b** exibe o grau de hidratação (GH) das amostras, que demonstra comportamento diferente do observado para AQC. Nesse caso, o cimento de referência (CPV) possui maior GH apenas nas idades iniciais, ou até 14 dias. Após esse período, seu GH se aproxima daqueles das demais amostras, com uma estabilização após 28 dias. Por outro lado, as amostras com HI-IOT aumentam o grau de hidratação no tempo, inclusive após 28 dias. A hidratação final dos cimentos no fim do período avaliado (104 dias) foi de 91,7%, 90,5%, 94,2% e 86,5% para CI₅-GC, CI_{7,5}-GC, CI₁₀-GC e CPV, respectivamente. Neste caso destaca-se que a amostra CI₁₀-GC possui maior aumento do

grau de hidratação nas idades avançadas, novamente, devido ao seu teor elevado de belita, inclusive resultando no maior grau de hidratação (94,2%) dentre os cimentos estudados.

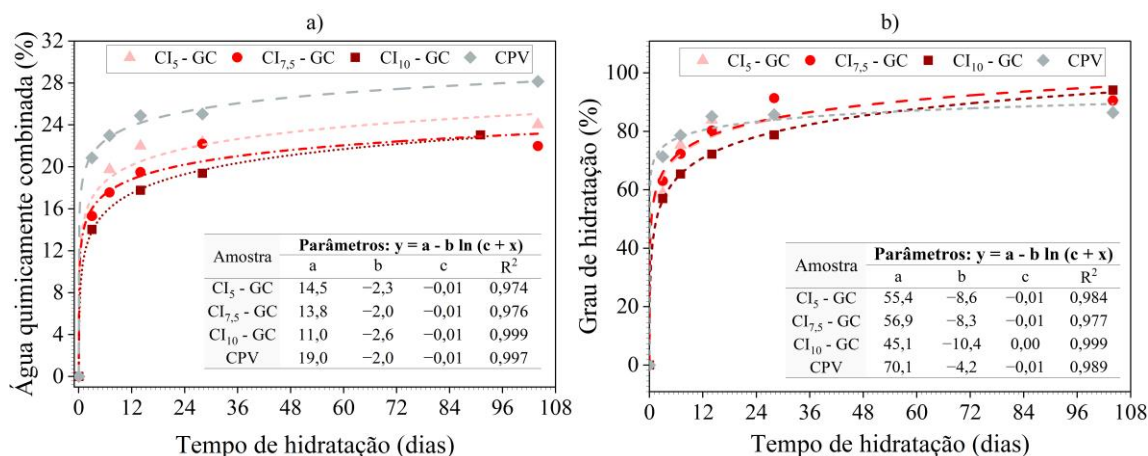


Figura 5-20. Teor de água quimicamente combinada (a) e grau de hidratação (b) das pastas de cimento hidratadas.

A **Figura 5-21** avalia a relação entre o teor de portlandita e o grau de hidratação dos cimentos com HI-IOT com as diferentes idades de hidratação. Com relação ao teor de portlandita observa-se que teores mais elevados estão entre 5 e 7,5% de HI-IOT (**Figura 5-21a**) mantendo um padrão nas idades de hidratação analisadas. Todavia, o grau de hidratação possui comportamento diferente, ou seja, demonstra relação diferente dependendo da idade (**Figura 5-21b**). Assim, verifica-se que em idades de até 28 dias, o conteúdo máximo do grau de hidratação é observado próximo de 5 e 7,5% de HI-IOT, sendo especificamente observado em 7,5% de HI-IOT aos 3 e 28 dias. Entretanto, em idades avançadas (104 dias), a amostra com 10% de HI-IOT apresentou maior grau de hidratação decorrente de seu conteúdo de belita, como já foi discutido anteriormente.

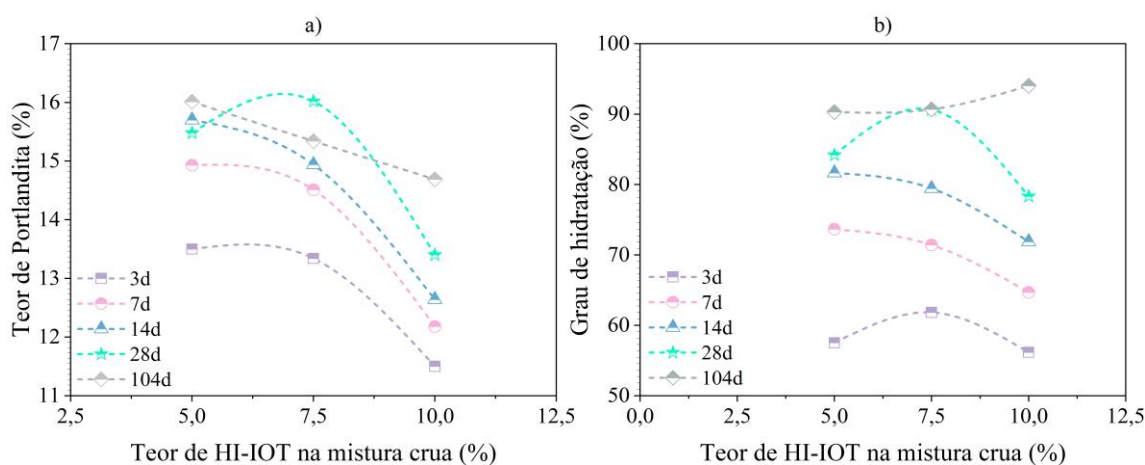


Figura 5-21. Relação entre teor de HI-IOT na mistura crua com o teor de portlandita (a) e grau de hidratação (b).

5.3.2 *Propriedades mecânicas*

5.3.2.1 Análise da evolução no tempo das propriedades mecânicas

A **Figura 5-22** apresenta os resultados de resistência à compressão das amostras de cimento estudadas. Trata-se dos resultados convertidos conforme metodologia apresentada anteriormente (**subseção 4.4.2.2.4**); os dados originais encontram-se no **Apêndice D**. Foi verificado que o CPV apresentou uma evolução da resistência à compressão acelerada nas idades iniciais, que posteriormente se estabilizou (**Figura 5-22^a**). Essa observação é consistente com sua reatividade (**Figura 5-20**). A **Figura 5-22b** destaca que o ganho de resistência do CPV nas idades iniciais é superior ao das demais amostras. Por outro lado, as demais amostras exibiram uma taxa mais lenta de desenvolvimento da resistência à compressão, mas por outro lado, seus valores médios ultrapassam aos de CPV a partir de 7 dias de hidratação.

Considerando que os teores de alita dos cimentos são de 59%, 52% e 66% para CI₅-GC, CI_{7,5}-GC e CPV, respectivamente, e a resistência mecânica dos cimentos com 59% e 52% foram maiores, temos aqui um fato que contradiz a teoria de que a alita é responsável pela resistência mecânica nas idades iniciais. Por isso, destaca-se que a comparação de cimentos produzidos em laboratório com cimento produzidos industrialmente não é recomendada e pode levar a conclusões errôneas.

Neste caso, outras características do cimento comercial podem influenciar no seu comportamento mecânico observado, tais como condição microestrutural dos minerais (reatividade), teor e tipo de sulfato, tipo de adição (material carbonático) e propriedades físicas (condição de moagem e ASE) das suas partículas. Por isso, esse estudo foi direcionado para uma avaliação dos cimentos com HI-IOT e não especificamente para a busca de uma explicação do porquê estes se diferenciam do CPV. Neste caso, explica-se as diferenças apenas entre os cimentos elaborados do âmbito desta dissertação (mesmas condições de queima, moagem e produção).

Assim, as diferenças na resistência à compressão entre os cimentos com HI-IOT podem ser atribuídas a vários fatores (LEA; HEWLETT; LISKA, 2019), tais como: teor e finura de fontes de sulfato de cálcio, distribuição do tamanho das partículas e a área superficial específica dos clínqueres. Todavia, estes fatores foram controlados e foram semelhantes entre estes cimentos, então a suas influências podem ser consideradas

mínimas. Portanto, destaca-se que o principal fator que afeta o desenvolvimento da resistência, com variação significativa entre os cimentos, é a composição mineral dos clínques, com maior impacto das fases de silicato de cálcio (LEA; HEWLETT; LISKA, 2019; MECHLING; LECOMTE; DILIBERTO, 2009).

Os maiores valores de resistência à compressão nos estágios iniciais (até 14 dias) foram observados principalmente nas amostras com alto teor de alita. Em seguida, a continuidade de ganho da resistência à compressão ao longo do tempo (**Figura 5-22b**) é resultado do teor de belita, uma vez que sua hidratação ocorre em idades mais avançadas (LEA; HEWLETT; LISKA, 2019).

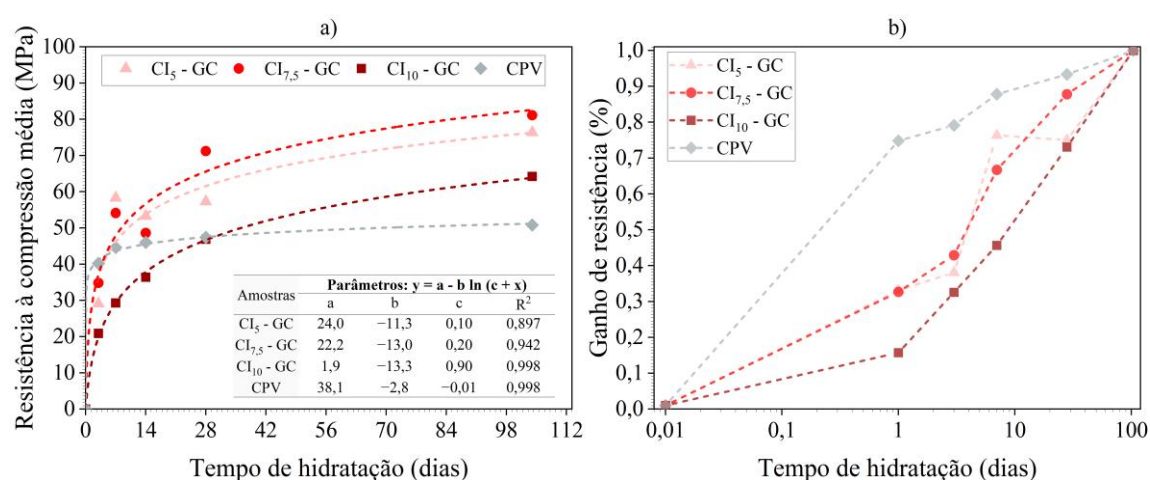


Figura 5-22. Evolução da resistência à compressão no tempo (a) e ganho de resistência (%) no período avaliado (normalizado para 100% em 104 dias) (b).

A **Figura 5-23** exibe os resultados do módulo de elasticidade médio ($E_{\text{médio}}$) convertidos conforme a metodologia empregada nesta dissertação (**subseção 4.4.2.2.4**). Constata-se que os valores de $E_{\text{médio}}$ de CPV, CI₅-GC e CI_{7,5}-GC permanecem próximos ou até mesmo estatisticamente iguais com a evolução da idade, enquanto apenas o valor na amostra CI₁₀-GC manteve-se inferior ao das demais por todo período avaliado. Em síntese, em 7 e 14 dias o CPV possui $E_{\text{médio}}$ significativamente diferente das demais amostras, confirmando superioridade nessas idades, e acima disso torna-se estatisticamente igual ao da amostra CI_{7,5}-GC. Enquanto isso, a amostra CI₅-GC foi superior em 28 e 104 dias às demais amostras. Essas análises foram embasadas no teste de Tukey (**Apêndice D**).

As distinções no módulo de elasticidade sugerem diferenças na precipitação de C-S-H, ou seja, no desenvolvimento de rigidez das pastas devido ao preenchimento do

espaço pelo C-S-H e pelas suas características morfológicas adquiridas durante a hidratação (DUNANT et al., 2020). Por fim, o módulo de elasticidade mantém-se numa faixa de 10 a 15 GPa, o que é coerente com os valores esperados para os cimentos (10 – 30 GPa) (DUNANT et al., 2020).

A **Figura 5-24** relacionou o teor de HI-IOT e as propriedades mecânicas. Em termos de módulo de elasticidade (**Figura 5-24a**), as amostras apresentam tendência linear, ou seja, a substituição da argila por HI-IOT pode causar uma redução no módulo de elasticidade do material, que foi mais expressiva com 10% de HI-IOT incorporado. A relação entre a resistência à compressão e o teor de HI-IOT (**Figura 5-24b**) indica que o teor de 7,5% apresenta os resultados mais promissores para essa propriedade mecânica.

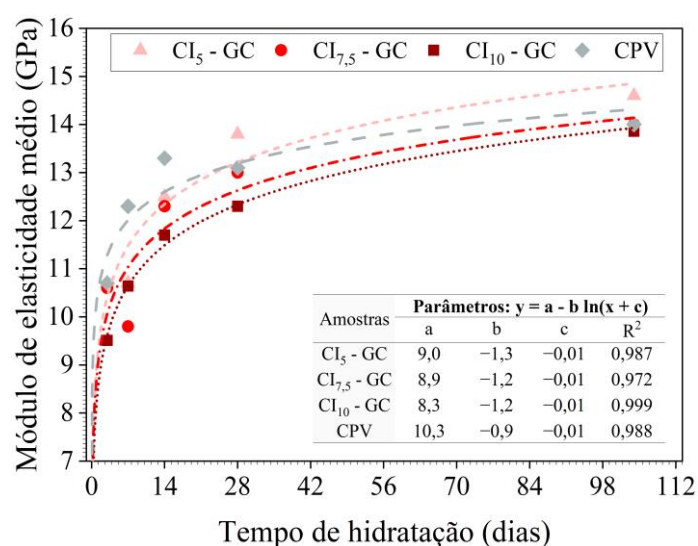


Figura 5-23. Módulo de elasticidade médio das pastas de cimento hidratadas.

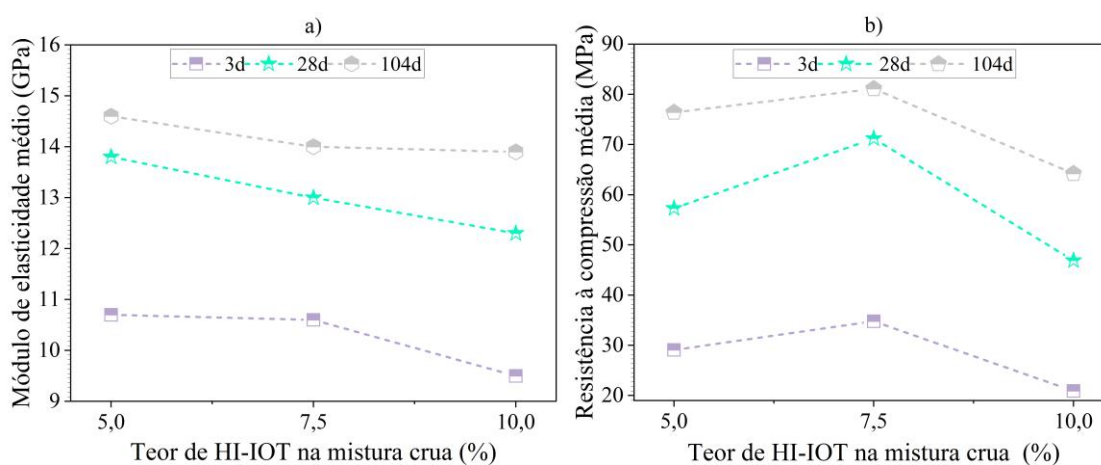


Figura 5-24. Correlação entre módulos de elasticidade médio (a) e resistência à compressão média (b) com o teor de HI-IOT na mistura crua.

Conclui-se que, nas condições testadas, a incorporação de até 7,5% de HI-IOT pode produzir cimento Portland similar ou com reatividades semelhantes a um CPV. Por outro lado, 10% de HI-IOT adicionado reduz a resistência da pasta de cimento em virtude da redução do teor de alita. Assim, esses resultados podem enquadrar as amostras CI₅-GC e CI_{7,5}-GC como CPI-S ou CPV-ARI classe 40 e o CI₁₀-GC como CPI-S classe 32 segundo a NBR 16697:2018 (ABNT, 2018a).

5.3.2.2 Análise probabilística

As **Figura 5-25** e **Figura 5-26** mostram os resultados da aplicação da análise de Weibull para a resistência à compressão, como mencionado na **subseção 4.5.2.2.3**. Nessa etapa foi observada uma variabilidade dos valores de resistência à compressão, representados pelo módulo de Weibull (parâmetro de forma, m) entre 3,0 e 9,0 conforme esperado para pastas de cimento em escala reduzida (OLIVEIRA et al., 2021; ZHANG et al., 2017, 2018). Nesse caso, a amostra CPV demonstrou menor variabilidade em todas as idades avaliadas por volta de 5,5 a 8,0, enquanto as amostras com HI-IOT permaneceram por volta de 3,0 a 6,0, com a amostra CI₁₀-GC possuindo maior variabilidade, na maioria dos casos. Considerando os valores da resistência característica (σ_0 , probabilidade de falha de 63%), pode-se concluir que apenas com idade de 3 dias as amostras com HI-IOT possuem resistência inferiores ao CPV, já com a evolução da hidratação até 28 dias as amostras CI₅-GC e CI_{7,5}-GC começam a apresentar aumento da resistência à falha para valores acima ao do CPV. Por fim, após 28 dias todas as amostras com HI-IOT possuem resistência característica superior ao CPV, inclusive o cimento CI₁₀-GC.

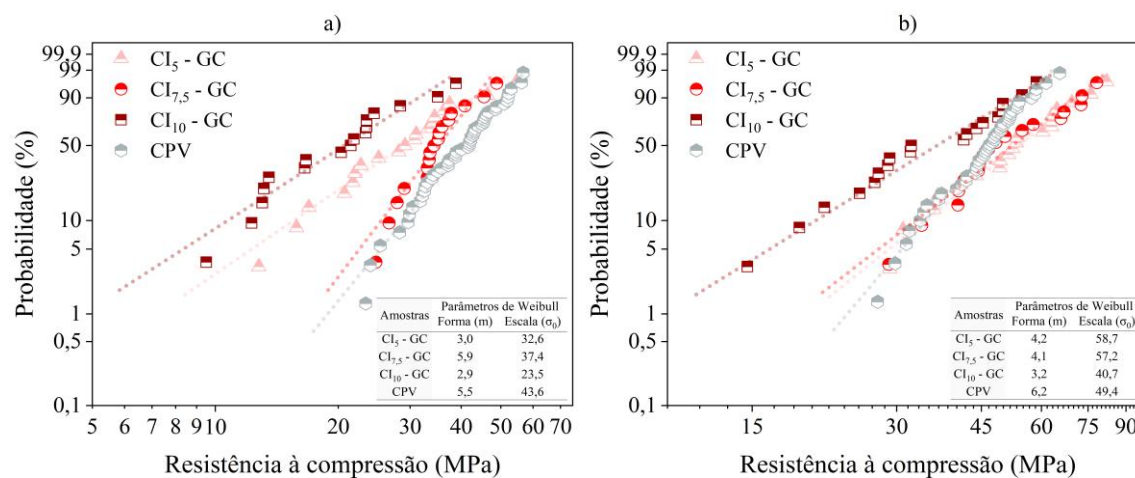


Figura 5-25. Probabilidade de falha da resistência mecânica e parâmetros de Weibull para idade de 3 dias (a) e 14 dias (b). As linhas pontilhadas são linhas de referência.

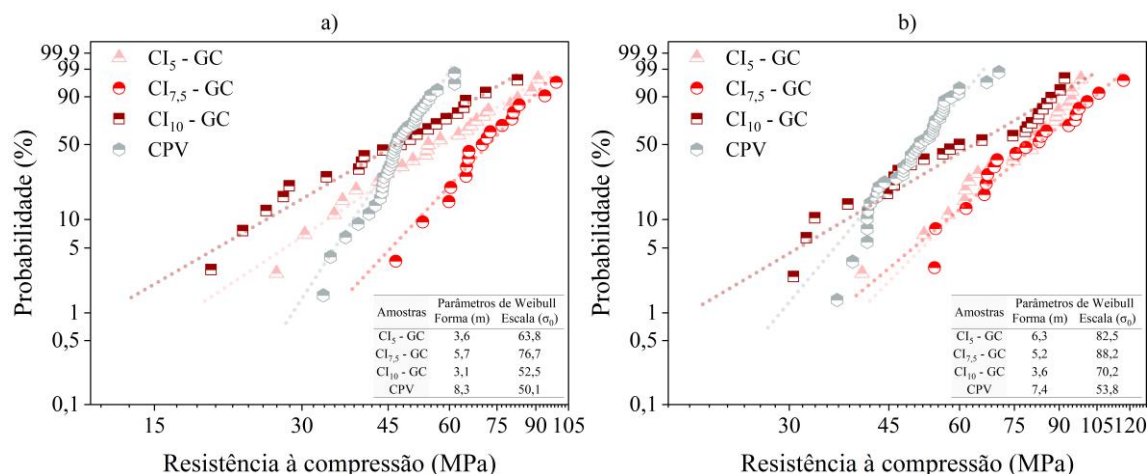


Figura 5-26. Probabilidade de falha da resistência mecânica e parâmetros de Weibull para idade de 28 dias (a) e 104 dias (b). A amostra CI₁₀-GC corresponde a 91 dias. As linhas pontilhadas são linhas de referência.

As **Figura 5-27** e **Figura 5-28** mostram a distribuição *lognormal* do módulo de elasticidade das amostras. Nesse caso, o cimento CPV demonstrou superioridade apenas em 14 dias, depois disso sua distribuição fica muito próxima das amostras com 5,0 e 7,5% de HI-IOT, todavia com maior variabilidade. Com relação às amostras com HI-IOT, verificou-se uma tendência segundo a qual nas idades iniciais CI₅-GC e CI_{7,5}-GC são semelhantes e CI₁₀-GC possui valores característicos inferiores independentes da probabilidade, mas nas idades avançadas firma-se a relação CI₅-GC > CI_{7,5}-GC > CI₁₀-GC com variabilidades análogas.

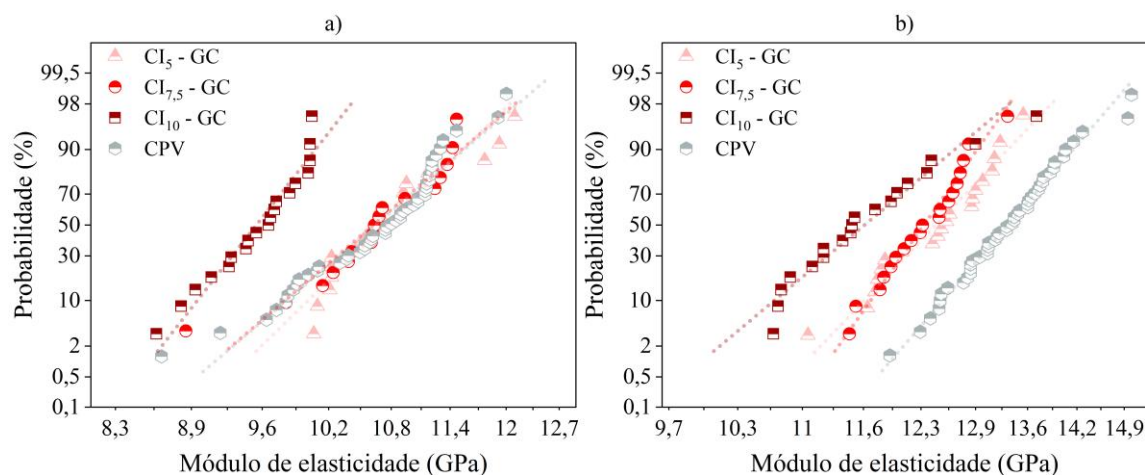


Figura 5-27. Distribuição *lognormal* para o módulo de elasticidade para idade de 3 dias (a) e 14 dias (b). As linhas pontilhadas são linhas de referência.

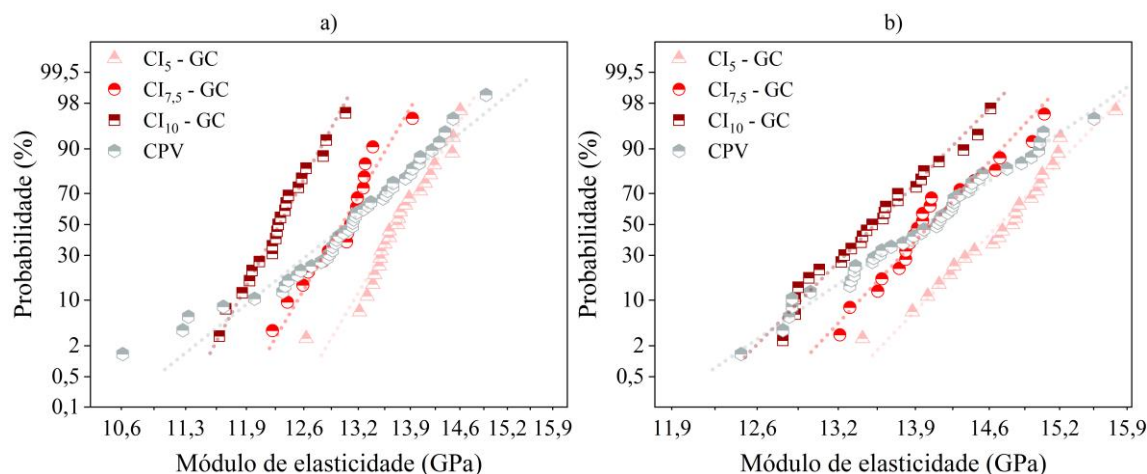


Figura 5-28. Distribuição *lognormal* para o módulo de elasticidade para idade de 28 dias (a) e 104 dias (b). As linhas pontilhadas são linhas de referência. A amostra CI₁₀-GC corresponde a 91 dias.

5.3.2.3 Correlação das propriedades mecânicas e evolução da hidratação

A **Figura 5-29** mostra que as propriedades mecânicas possuem alta correlação ($R^2 > 0,95$) com o grau de hidratação, principalmente o módulo de elasticidade.

A **Figura 5-30** ilustra a correlação entre a resistência à compressão e a fração de água combinada (“*combined water fraction*” - *cwf*) (ABRÃO; CARDOSO; JOHN, 2020). Os resultados indicam que valores distintos de *cwf* podem resultar na mesma resistência à compressão, mas um aumento em *cwf* produz consistentemente um aumento na resistência à compressão (**Figura 5-30a**). Nesse sentido, fica evidente que o CI_{7,5}-GC requer menor fração de água combinada, mantendo a classe de resistência mecânica (**Figura 5-30b**).

Além disso, as amostras contendo HI-IOT foram capazes de atingir resistência ao longo do tempo com *cwf* consideravelmente menor do que o do CPV. Enquanto o CPV requer um *cwf* de 0,40 a 0,50, as demais amostras permanecem dentro da faixa de 0,30 a 0,45 para 40 a 50 MPa. Consequentemente, fatores além da água combinada, como porosidade das pastas e microestrutura dos minerais de clínquer, podem estar contribuindo para esses resultados de resistência mecânica.

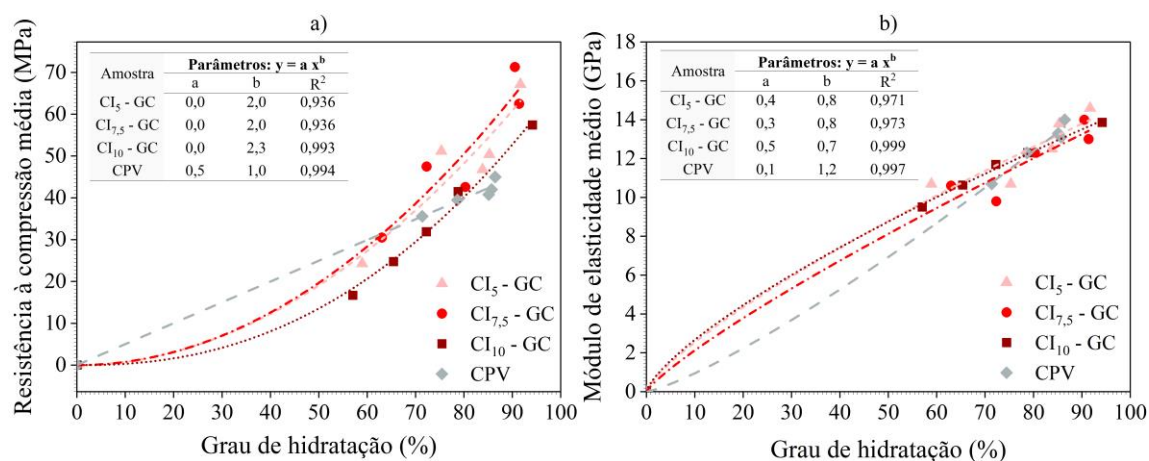


Figura 5-29. Correlações entre as propriedades mecânicas, resistência à compressão média (a) e módulo de elasticidade médio (b) e o grau de hidratação das pastas de cimento hidratado.

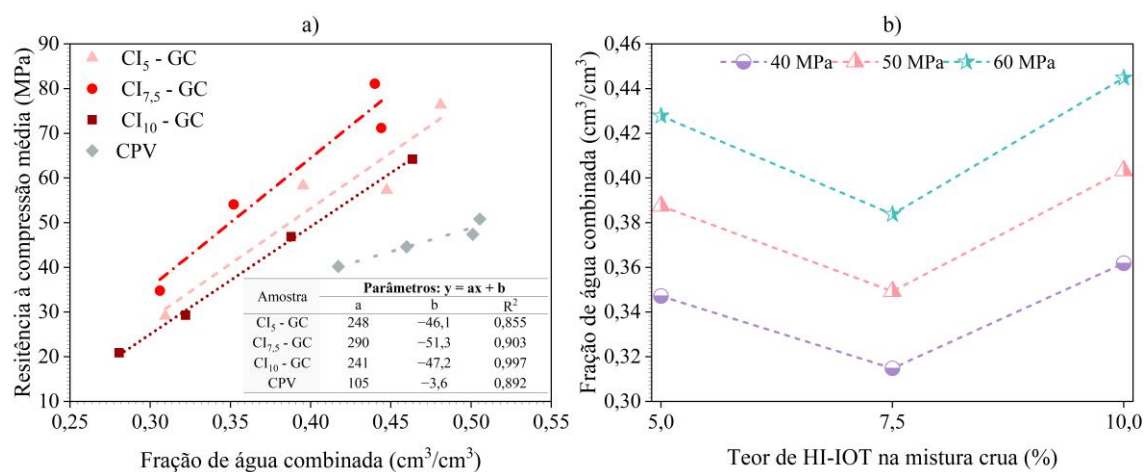


Figura 5-30. Fração de água combinada versus resistência à compressão (a) e sua relação com o teor de HI-IOT na mistura crua para 40, 50 e 60 MPa (b).

5.3.3 Mineralogia das pastas de cimento

A evolução da composição mineralógica dos cimentos hidratados até idades avançadas (> 90 dias) foi examinada em duas condições. Primeiro, faz-se a avaliação da composição mineralógica em massa (**subseção 5.5.5.1**), em que se observa a formação das estruturas cristalinas (análise qualitativa) através dos difratogramas e o consumo das fases minerais de clínquer durante a hidratação (análise quantitativa). Em seguida, avalia-se a composição volumétrica (**subseção 5.5.5.2**), uma vez que a distribuição volumétrica dos produtos hidratados controla a porosidade das pastas, fator que é crucial nos resultados de suas propriedades mecânicas.

5.3.3.1 Evolução da composição em massa de cimento hidratado

A composição mineralógica dos cimentos hidratados em 3, 7, 28 e > 90 dias foi obtida por DRX. As **Figura 5-31** e **Figura 5-32** mostram os difratogramas de 5° a $75^\circ(2\theta)$ dos cimentos hidratados. No geral, foi detectada a formação das estruturas cristalinas pertinentes ao cimento hidratado. Assim, formou-se portlandita e fases amorfas (C-S-H principalmente) como resultado da hidratação dos silicatos de cálcio, enquanto etringita e monocarboaluminato foram resultados da hidratação dos aluminatos (C_3A e C_4AF). Salienta-se que a formação de monocarboaluminato ocorre, posto que, houve incorporação de carbonato de cálcio na formulação do cimento (LOTHENBACH et al., 2008). Além disso, existe presença de fases residuais do cimento anidro (fases minerais de clínquer e carbonato de cálcio).

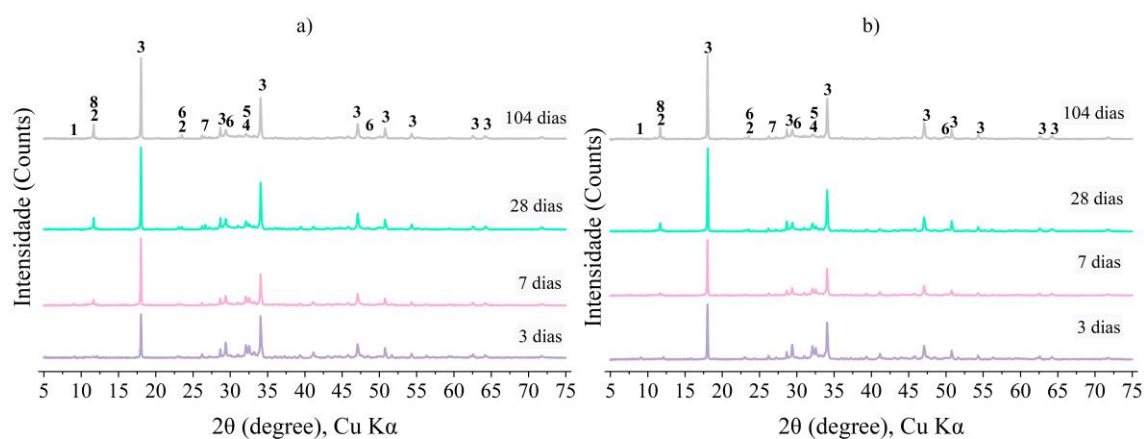


Figura 5-31. Difratogramas na faixa de 5° a $75^\circ 2\theta$ do CI_5 -GC (a) e do $CI_{7.5}$ -GC (b) em 3, 7, 28 e 104 dias de hidratação. Etringita (1), Monocarboaluminato (2), Portlandita (3), Alita (4), Belita (5), Calcita (6), Aragonita (7) e Ferrita (8).

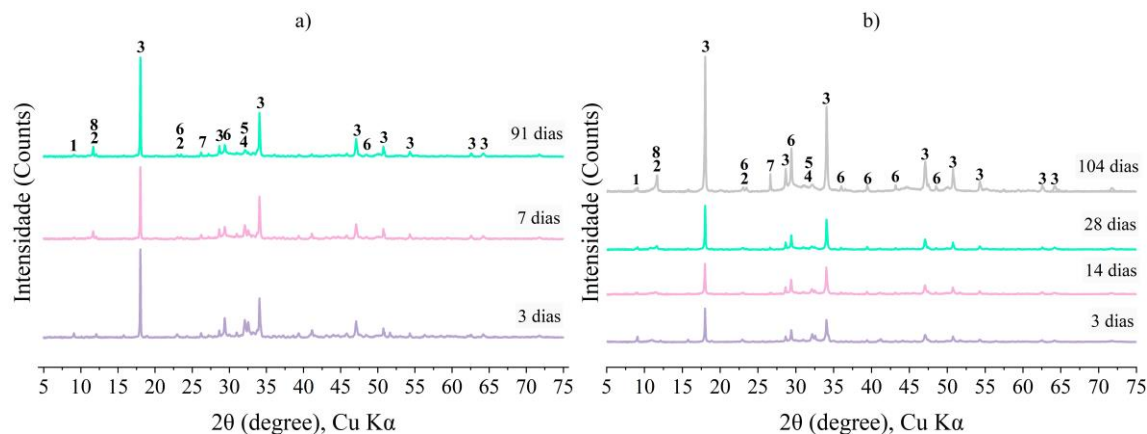


Figura 5-32. Difratogramas na faixa de 5° a $75^\circ 2\theta$ do CI_{10} -GC (a) e do CPV (b) em 3, 7, 28 e 104 dias de hidratação. Etringita (1), Monocarboaluminato (2), Portlandita (3), Alita (4), Belita (5), Calcita (6), Aragonita (7) em CI_{10} -GC, Quartzo (7) em CPV e Ferrita (8).

Nesse estudo, destaca-se a faixa entre 8° (2θ) e 17° (2θ) dos difratogramas, mostradas nas **Figura 5-33** e **Figura 5-34**. Nessa região, observa-se picos representativos principalmente de produtos de aluminato de cálcio hidratado, como fases Aft⁵ e fases Afm⁶. Nesse caso, a formação de etringita ($Ca_2Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$) foi observada nas amostras com picos intensos apenas nas idades iniciais.

Por outro lado, a identificação das fases Afm por DRX é dificultada devido à sua baixa cristalinidade. Mesmo assim, foi possível detectar a presença de monocarboaluminato ($Ca_4Al_2(CO_3)(OH)_{12} \cdot 5H_2O$) a partir de 7 dias com aumento de intensidade de pico nas idades posteriores. Este composto é resultado de uma reação de $CaCO_3$ e fontes de alumina (incluindo C_3A e C_4AF). Todavia, destaca-se que existe possibilidade de formação de Fe-monocarbonato ($Ca_4Fe_2(CO_3)(OH)_{12} \cdot 6H_2O$) (DILNESA et al., 2011; LOTHENBACH et al., 2019), já que o teor de Al_2O_3 reduz com a incorporação de HI-IOT, enquanto ocorre aumento de Fe_2O_3 .

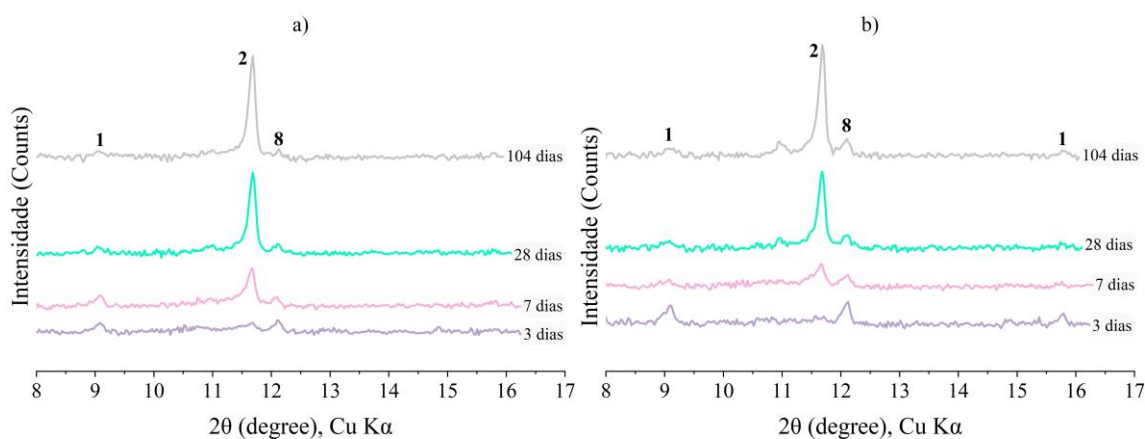


Figura 5-33. Difratogramas de 8° - $16^\circ 2\theta$ dos cimentos hidratados para CI_5 - GC (a) e $CI_{7.5}$ - GC (b). Etringita (1), Monocarboaluminato (2) e ferrita (8).

⁵ “fases Aft” ou sistema Al_2O_3 - Fe_2O_3 -tri. Em cimento Portland a principal fase Aft formada é a etringita.

⁶ “fases Afm” ou sistema Al_2O_3 - Fe_2O_3 -mono. Em cimento Portland o termo “mono” representa uma fórmula simples CaX_2 e os principais ânions que representam o X são OH^- , SO_4^{2-} e CO_3^{2-} (TAYLOR, 1997).

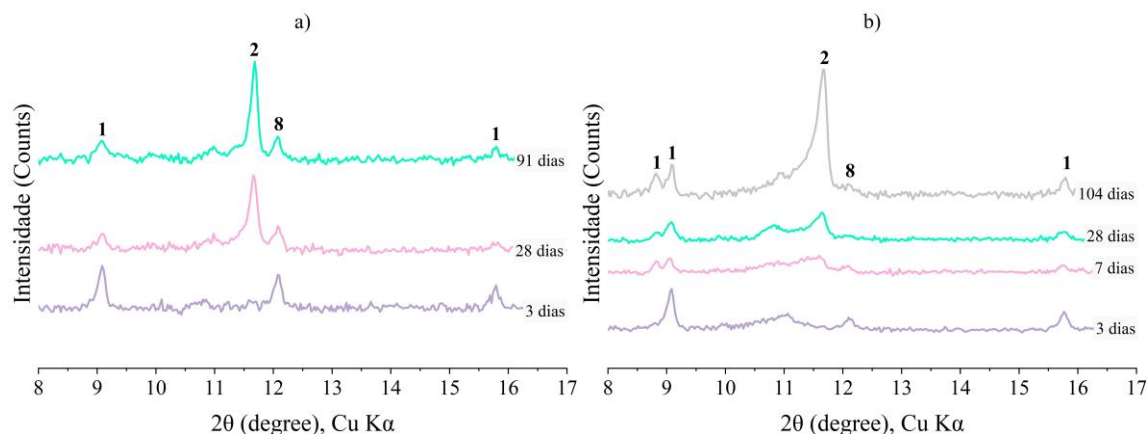


Figura 5-34. Difratomogramas de 8° - 16° 2θ dos cimentos hidratados para $CI_{7,5}$ – GC (a) e CPV (b). Etringita (1), Monocarboaluminato (2) e ferrita (8).

Para avaliação mineralógica quantitativa foi utilizada o método de Rietveld e seus resultados completos são apresentados no **Apêndice E**. Dessa avaliação, destaca-se na **Figura 5-35** o consumo dos minerais de clínquer (alita, belita e ferrita) durante os tempos de hidratação avaliados. A discussão quantitativa de fase amorfas e demais compostos hidratados é realizada através da composição volumétrica.

Foram constatadas diferenças significativas nos teores de belita, e assim, CI_{10} e $CI_{7,5}$ possuem teores de aproximadamente 8% e 5% em 28 dias, respectivamente, enquanto nas demais amostras (CI_5 e CPV) estão próximos de 3,5%. Essas diferenças contribuem para o comportamento de resistência mecânica em idades avançadas. Por outro lado, a presença de alita acima de 28 dias é pequena (0-2%), ou seja, seu consumo ocorre quase totalmente nas idades iniciais, contribuindo então para resistência mecânica nessas idades. Portanto, as fases minerais de silicato de cálcio representam um mecanismo com impacto considerável na resistência mecânica de pastas cimentícias endurecidas (LEA; HEWLETT; LISKA, 2019; SVINNING; HØSKULDSSON; JUSTNES, 2010).

Os teores de ferrita nas idades iniciais seguem a relação $CI_{10} > CI_{7,5} > CI_5$, em concordância com o teor de ferrita em cada amostra. Entretanto, em 28 dias os teores para as amostras com HI-IOT se aproximam e estão na faixa de 1,5 a 2%. O CPV possui baixo teor de ferrita e, portanto, essa fase foi quase totalmente consumida até 28 dias.

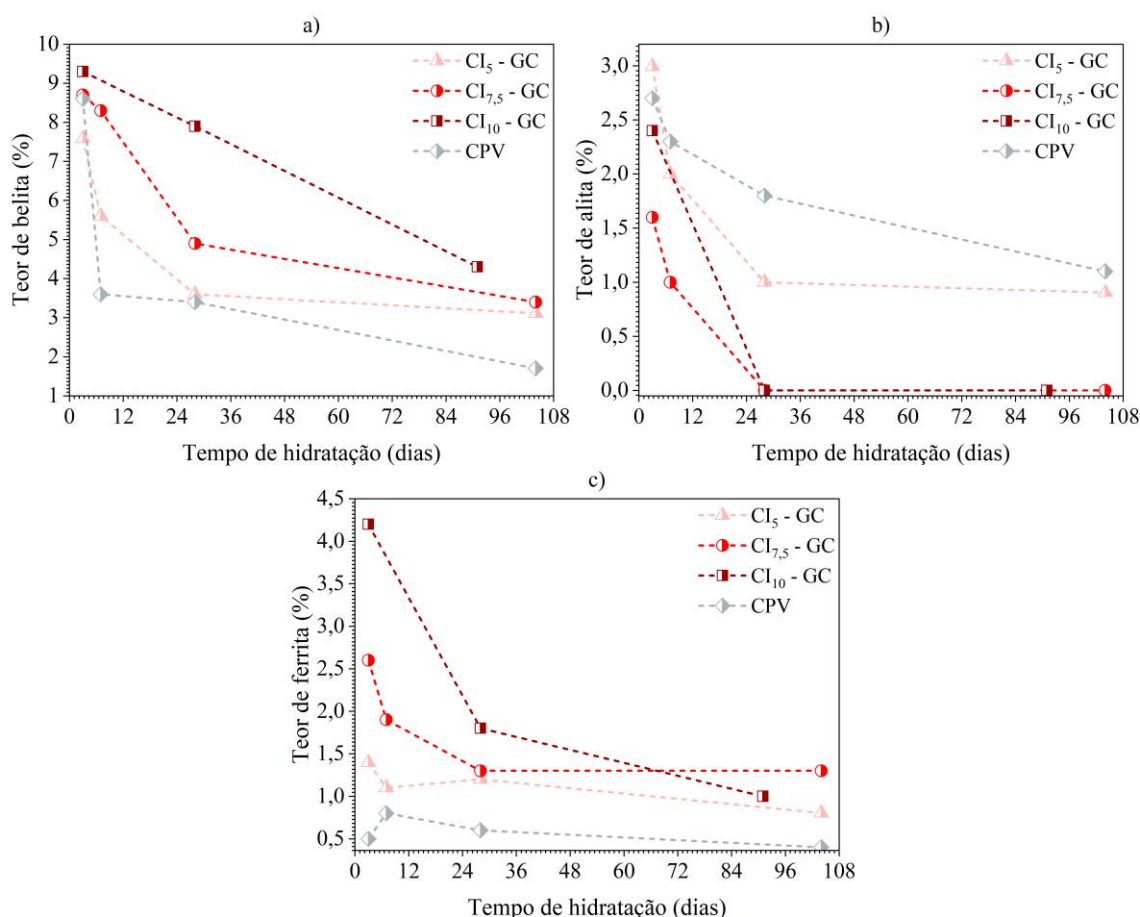


Figura 5-35. Teor de belita (a), alita (a) e ferrita (c) residuais durante a hidratação dos cimentos.

5.3.3.2 Evolução da composição volumétrica de cimento hidratado

A partir das composições mineralógicas obtidas pelo método de Rietveld (**Apêndice E**) foram determinadas as composições volumétricas dos cimentos hidratados conforme metodologia apresentada da **subseção 4.4.2.3**.

As **Figura 5-36** e **Figura 5-37** mostram os diagramas de composição volumétrica das pastas de cimento ao longo do tempo. Em primeiro lugar, os diagramas volumétricos mostram o consumo dos minerais de clínquer, que inicialmente compõem 40% da mistura e os outros 60% são água livre (relação a/s = 0,5). Conforme a hidratação da matriz cimentícia progride, a composição se torna majoritariamente composta por produtos hidratados, especialmente C-S-H. Ademais, forma-se uma porosidade capilar.

A hidratação das fases de silicatos, alita e belita, resulta na formação de portlandita e C-S-H (LEA; HEWLETT; LISKA, 2019). Pela observação da distribuição volumétrica dos hidratos no período avaliado, nota-se que a formação de C-S-H representa uma diferença mais significativa entre as amostras. Nesse sentido, tem-se o CPV com

estabilização na formação de C-S-H próximo de 10 dias de hidratação, enquanto a amostra CI₁₀-GC continuou a aumentar seu conteúdo de C-S-H sem estabilização no período avaliado. As demais amostras (CI₅-GC e CI_{7,5}-GC) demonstraram um patamar na formação de C-S-H a partir dos 28 dias. Essa circunstância pode ser atribuída à menor quantidade de silicato de cálcio anidro presente no CPV após 10 dias de hidratação, consequência de sua alta reatividade em idades precoces, observado na **subseção 5.3.1**.

Conforme já mencionado anteriormente, a principal fase Afm formada consiste no monocarboaluminato. Pela avaliação volumétrica essa formação ocorre devido a reação rápida da calcita (~50%) que promove uma relação molar CO₂/Al₂O₃ acima de 1,0. Ressalta-se que o hemicarboaluminato ($Ca_4Al_2(CO_3)_{0.5}(OH)_{13} \cdot 5.5H_2O$) não persistirá na composição cimentícia devido ao excesso de calcita (MATSCHEI; LOTHENBACH; GLASSER, 2007).

Além do Fe-monocarbonato mencionado, outro produto hidratado esperado para ferrita é a hidrogranada com ferro (“*Fe-siliceous hydrogarnet*”). No entanto, sua detecção por DRX é difícil, uma vez que o primeiro pico dessa fase está localizado próximo a um pico de CH ($\approx 17,47^\circ 2\theta$). Ressalta-se que estudos recentes demonstraram que aproximadamente 2% de Fe pode ser incorporado ao C-S-H (LOTHENBACH et al., 2019; NOGUCHI et al., 2021). Assim, pela dificuldade de identificação e quantificação, esses compostos não foram considerados na composição volumétrica.

Todas as amostras apresentaram alta correlação entre porosidade e resistência mecânica ($R^2 > 0.94$) (**Figura 5-38**). A correlação entre porosidade e resistência mecânica é um resultado esperado, visto que a porosidade é reflexo do grau de hidratação das amostras, a qual possui alta correlação com a resistência mecânica (**subseção 5.3.2.3**).

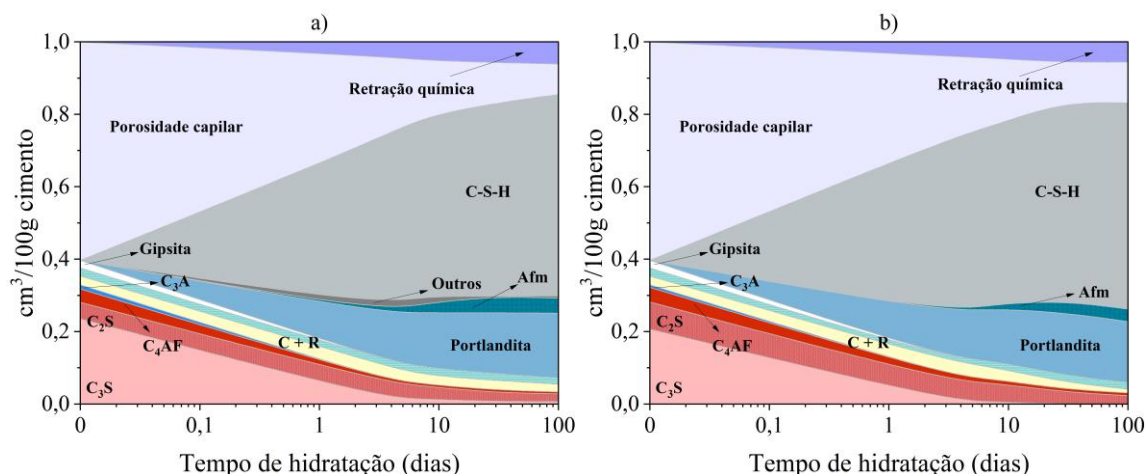


Figura 5-36. Composição volumétrica das pastas de cimento hidratadas: CI₅-GC (a) e CI_{7,5}-GC (b). Calcita (C) e Aragonita (R). Relação a/s = 0,5.

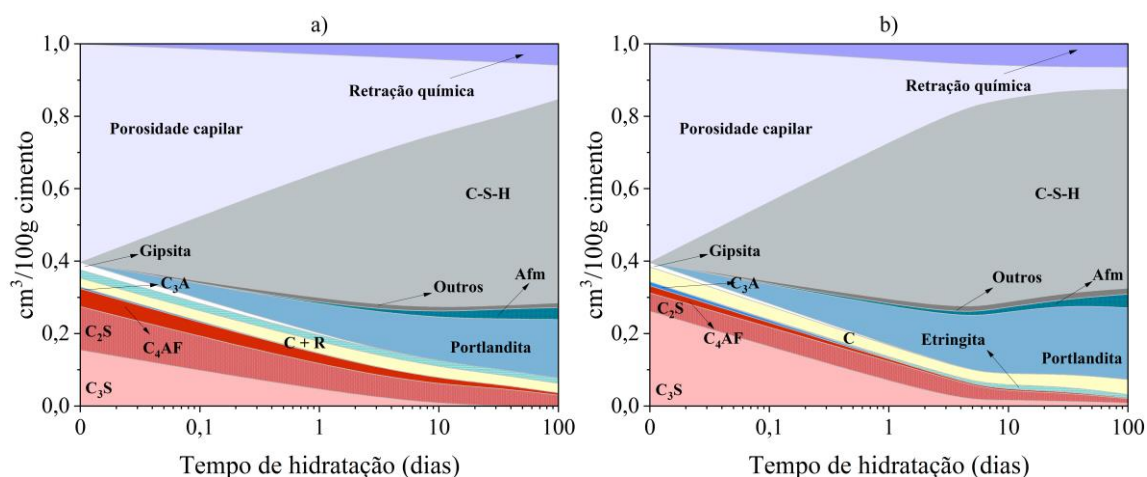


Figura 5-37. Composição volumétrica das pastas de cimento hidratadas: CI₁₀-GC (a) e CPV (b). Calcita (C) e Aragonita (R). Relação a/s = 0,5.

Em uma análise geral, encontra-se, para uma porosidade capilar semelhante, diferenças entre os cimentos, com vantagens daqueles que incorporam HI-IOT. Assim a incorporação de HI-IOT na mistura crua produz cimentos capazes de apresentar resistência alta, mesmo que apresentando uma porosidade capilar maior do que o cimento de referência. Considerando a resistência mecânica de 50 MPa, as porosidades variam de 15 a 30% na relação CPV < CI₁₀-GC < CI₅-GC < CI_{7,5}-GC.

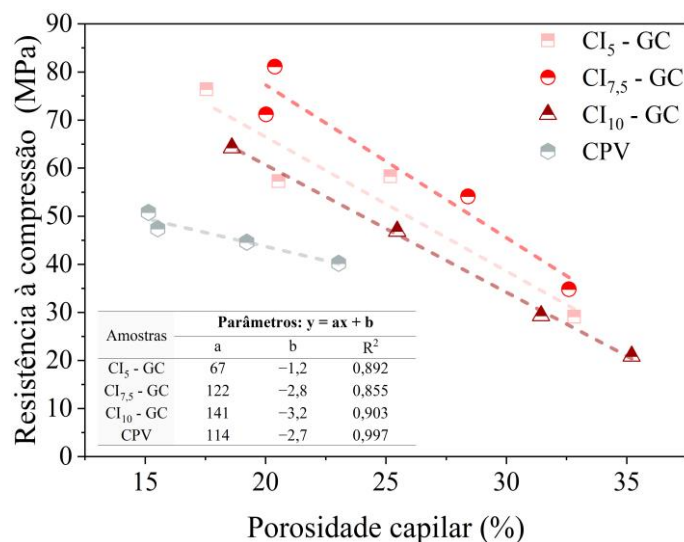


Figura 5-38. Resistência à compressão vs. porosidade capilar.

5.4 Conclusões do capítulo

Os clínqueres produzidos nesse estudo laboratorial com incorporação de HI-IOT na mistura crua foram influenciados pela variação Al_2O_3/Fe_2O_3 (MA) durante a sua queima. o que resultou na redução da fase líquida. Desse fato, surgem mudanças na composição mineral dos clínqueres com relação ao esperado e previsto por Bogue. Assim, as amostras com 10% de HI-IOT possuem uma mudança significativa na relação alita/belita e ferrita/aluminato.

Em virtude disso, e sabendo que a mineralogia do clínquer interfere na qualidade dos cimentos produzidos, constata-se uma sequência de comportamentos dos cimentos que concordam com a mineralogia do clínquer, iniciando pela redução de liberação de calor com incorporação de HI-IOT, seguido por diferenças na hidratação dos cimentos e suas interferências nos resultados de resistência mecânica.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

A metodologia utilizada mostrou-se eficiente quanto à produção de clínquer com incorporação de subprodutos de mineração. O procedimento proposto de garantir disponibilidade de óxido de cálcio e, conseqüentemente, formação de altos teores de alita através dos módulos químicos e cálculo de Bogue foram suficientes para formação das fases minerais previstas. Todavia, houve uma exceção quando com as amostras com maior teor de ferrita apresentaram-se fora do escopo do cálculo de Bogue tradicional. Recomenda-se então, em casos especiais, o estudo de diferentes parâmetros de controle.

A incorporação de HI-IOT causou, essencialmente, a redução do MA, visto que, a pesquisa foi elaborada apenas com a substituição de argila por um HI-IOT, sem incorporação matéria-prima corretiva de óxidos na composição. A redução desse módulo diminuiu o teor de fase líquida em 1.338 °C, que resultou na alta correlação com a relação alita/belita dos clínques.

Os resultados indicam possibilidade de produção de cimento Portland comum com MA do clínquer entre 1,00 e 1,35, visto que houve a formação de teor de alita adequado. Além disso, foi observado teor de fase líquida apropriado, de no mínimo 15% em 1.338°C, para produção de clínquer Portland.

A abordagem de teste em escala de laboratório aqui utilizada foi potencialmente relevante para encontrar as correlações entre as características dos clínques com as características dos cimentos produzidos, bem como forneceu relações entre as diferentes avaliações (hidratação e propriedades mecânicas) das pastas de cimento. Assim, esse estudo produz uma avaliação precisa de condições adequadas para o uso de rejeitos de mineração, tais como o HI-IOT, como matéria-prima alternativa na produção de clínquer. Todos os resultados foram obtidos em laboratório utilizando testes em escala reduzida, mas a metodologia foi eficaz para esclarecer o potencial de evolução de reatividade, indicando que o uso desse tipo de resíduos é promissor para a aplicação em escala industrial.

Portanto, rejeitos de mineração com alto teor de ferro (HI-IOT) constituem matérias-primas para cimentos de qualidade e podem descartar a possibilidade de uso de

corretivos de óxido de ferro na indústria. A substituição de argila pelo rejeito de minério de ferro brasileiro com teores elevados de óxido de ferro é promissora em até 7,5% na mistura crua de clínquer, sendo adequada para a produção de um cimento Portland de alta resistência inicial (CPV).

Por outro lado, o uso de até 10% em massa de HI-IOT na farinha crua de clínquer pode produzir cimento Portland com classe de resistência de 32 MPa e possivelmente cimento resistente a sulfato. Esse tipo de cimento apresenta melhora na resistência mecânica após 90 dias, compatível com a construção de barragens e outros tipos de obras de infraestrutura.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

Com base nas conclusões obtidas com o estudo pode-se destacar eventuais trabalhos futuros dentro do tema, listados abaixo:

- I. Avaliação do potencial de redução da temperatura máxima de clinquerização com a incorporação de HI-IOT e seu efeito nas propriedades do cimento.
- II. Estudo sobre a resistência ao ataque de sulfatos das amostras, já que possuem teor de C_3A reduzido.
- III. Avaliação de diferentes relações de a/c , explorando então possibilidades de redução de demanda de água das composições cimentícias.
- IV. Estudo da microestrutura dos hidratos formados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-LATIEF, M. A. K. et al. A new insight upon the use of weathered basalt as alternative raw material in Portland clinker production. **Ain Shams Engineering Journal**, v. 12, n. 1, p. 885–896, mar. 2021.
- ABNT. ABNT NBR 10005 (PT-BR). ABNT NBR 10005, Procedure for obtaining leached extract from solid waste (PT - BR). . PT - BR 2004 a.
- ABNT. ABNT NBR 10004 (PT-BR). ABNT NBR 10004, Solid waste - Classification (PT - BR). . 2004 b.
- ABNT. NBR 16697 (PT-BR). Cimento Portland - Requisitos. . 2018 a.
- ABNT. ABNT NBR 16697 (PT-BR). ABNT NBR 16697, Portland Cement - Requirements (PT - BR). . 2018 b.
- ABNT. NBR 17086-10. Cimento Portland — Análise química - Parte 10: Determinação de óxido de cálcio livre pelo etilenoglicol. . 2023.
- ABRÃO, P. C. R. A.; CARDOSO, F. A.; JOHN, V. M. Efficiency of Portland-pozzolana cements: Water demand, chemical reactivity and environmental impact. **Construction and Building Materials**, v. 247, p. 118546, jun. 2020.
- AHMADI SHESHDE, E.; CHESHOMI, A. New method for estimating unconfined compressive strength (UCS) using small rock samples. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 133, p. 367–375, set. 2015.
- AIRES, U. R. V. et al. Changes in land use and land cover as a result of the failure of a mining tailings dam in Mariana, MG, Brazil. **Land Use Policy**, v. 70, p. 63–70, jan. 2018.
- ANDRADE NETO, J. S. et al. Effects of TiO₂ waste on the formation of clinker phases and mechanical performance and hydration of Portland cement. **CEMENT**, v. 9, p. 100036, set. 2022.
- ARANDA USÓN, A. et al. Uses of alternative fuels and raw materials in the cement industry as sustainable waste management options. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 242–260, 1 jul. 2013.
- ASSOCIACIÓN MERCOSUR DE NORMALIZACIÓN. NM18. NM18: Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. . 2012.
- BENSTED, J.; BARNES, P. **Structure and performance of cements**. London; New York: Spon Press, 2002.
- BHATTY, J. I.; MILLER, F. M.; BOAHN, R. P. **Innovations in Portland Cement Manufacturing**. 2nd edition ed. Skokie, Illinois: Portland Cement Assn, 2011.
- BOGUE, R. H. Calculation of the Compounds in Portland Cement. **Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition**, v. 1, n. 4, p. 192–197, out. 1929.
- BONECKER, A. C. T. et al. An integrated study of the plankton community after four years of Fundão dam disaster. **Science of The Total Environment**, v. 806, p. 150613, fev. 2022.

BROOK, N. The equivalent core diameter method of size and shape correction in point load testing. **International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts**, v. 22, n. 2, p. 61–70, abr. 1985.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, fev. 1938.

BUCCHI, R. **Influence of the nature and preparation of raw materials on the reactivity of raw mix**. Em: 7TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT. Paris: 1980.

C01 COMMITTEE. **Standard Specification for Portland Cement**. [s.l.] ASTM International, 2022. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?C150C150M-22>>. Acesso em: 12 abr. 2023.

C01 COMMITTEE. **Test Method for Measurement of Heat of Hydration of Hydraulic Cementitious Materials Using Isothermal Conduction Calorimetry**. [s.l.] ASTM International, [s.d.]. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?C1702-17>>. Acesso em: 26 jan. 2023.

C09 COMMITTEE. **Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry**. [s.l.] ASTM International, [s.d.]. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?C1679-13>>. Acesso em: 24 ago. 2022.

CAMPBELL, D. H. **Microscopical examination and interpretation of portland cement and clinker**. Skokie, Ill: Construction Technology Laboratories, 1986.

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

CASTRO MENDES, J. et al. Coating mortars based on mining and industrial residues. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 22, n. 5, p. 1569–1586, set. 2020.

CBDB. Barragens de rejeitos no Brasil. 2012.

CECHIN, L. et al. Ceramics composites from iron ore tailings and blast furnace slag. **Ceramics International**, v. 48, n. 8, p. 10506–10515, abr. 2022.

CENTURIONE, S. L. **Influência das características das matérias-primas no processo de sinterização do clínquer portland**. Mestrado em Mineralogia e Petrologia—São Paulo: Universidade de São Paulo, 17 set. 1993.

CHATTERJEE, A. K. Chémico-Mineralogical Characteristics of Raw Materials. Em: **Advances in Cement Technology**. [s.l.] Elsevier, 1983a. p. 39–68.

CHATTERJEE, A. K. **Cement Production Technology: Principles and Practice**. 1 st ed. [s.l.] CRC Press, 2018.

CHATTERJEE, T. K. Burnability and Clinkerization of Cement Raw Mixes. Em: **Advances in Cement Technology**. [s.l.] Elsevier, 1983b. p. 69–113.

CHEN, Y.-L. et al. Reusing pretreated desulfurization slag to improve clinkerization and clinker grindability for energy conservation in cement manufacture. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 9, p. 1892–1897, set. 2010.

CHENG, Y. et al. Durability of concrete incorporated with siliceous iron tailings. **Construction and Building Materials**, v. 242, p. 118147, maio 2020.

CHRISTENSEN, N. H.; F.L. SMIDTH & CO. Burnability of cement raw mixes at 1400°C II the effect of the fineness. **Cement and Concrete Research**, v. 9, n. 3, p. 285–294, 1 maio 1979.

CHRISTENSEN, N. H.; JEPSEN, O. L. Diffusion in Three-Component Cement Clinkers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 54, n. 4, p. 208–210, 1971.

CLAVIER, K. A. et al. Washed waste incineration bottom ash as a raw ingredient in cement production: Implications for lab-scale clinker behavior. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 169, p. 105513, jun. 2021.

COLVILLE, A. A.; GELLER, S. The crystal structure of brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 27, n. 12, p. 2311–2315, 15 dez. 1971.

COSTA, P. G. et al. Temporal and spatial variations in metals and arsenic contamination in water, sediment and biota of freshwater, marine and coastal environments after the Fundão dam failure. **Science of The Total Environment**, v. 806, p. 151340, fev. 2022.

COURTIAL, M. et al. Polymorphism of tricalcium silicate in Portland cement: A fast visual identification of structure and superstructure. **Powder Diffraction**, v. 18, n. 1, p. 7–15, mar. 2003.

CUESTA, A. et al. Hydration of C4AF in the presence of other phases: A synchrotron X-ray powder diffraction study. **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 818–827, dez. 2015.

CUI, L. et al. Reutilizing Waste Iron Tailing Powders as Filler in Mortar to Realize Cement Reduction and Strength Enhancement. **Materials**, v. 15, n. 2, p. 541, 11 jan. 2022.

D18 COMMITTEE. **Test Method for Determination of the Point Load Strength Index of Rock and Application to Rock Strength Classifications**. [s.l.] ASTM International, 2016. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D5731-16>>. Acesso em: 12 abr. 2023.

DA, Y. et al. Utilizing titanium-containing pickling sludge to prepare raw meal for clinker production. **Construction and Building Materials**, v. 268, p. 121216, jan. 2021a.

DA, Y. et al. Potential of preparing cement clinker by adding the fluorine-containing sludge into raw meal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 123692, fev. 2021b.

DE ANDRADE, L. C. R. Barragens de Rejeitos da Mineração de Ferro: Panorama Geral Brasileiro e Avaliação de Impactos Associados. **Revista de Ciências Exatas e Tecnologia**, v. 13, n. 13, p. 29, 30 dez. 2018.

DE WEERDT, K. et al. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 3, p. 279–291, mar. 2011.

DEFÁVERI, K. D. C. E. S. et al. Iron ore tailing-based geopolymer containing glass wool residue: A study of mechanical and microstructural properties. **Construction and Building Materials**, v. 220, p. 375–385, set. 2019.

DILNESA, B. Z. et al. Iron in carbonate containing AFm phases. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 3, p. 311–323, mar. 2011.

DILNESA, B. Z. et al. Fe-containing phases in hydrated cements. **Cement and Concrete Research**, v. 58, p. 45–55, abr. 2014a.

- DILNESA, B. Z. et al. Synthesis and characterization of hydrogarnet $\text{Ca}_3(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_4(3-y)$. **Cement and Concrete Research**, v. 59, p. 96–111, maio 2014b.
- DIMAS, L. S. et al. Random Bulk Properties of Heterogeneous Rectangular Blocks With Lognormal Young's Modulus: Effective Moduli. **Journal of Applied Mechanics**, v. 82, n. 1, p. 011003, 1 jan. 2015.
- DOS SANTOS VERGILIO, C. et al. Immediate and long-term impacts of one of the worst mining tailing dam failure worldwide (Bento Rodrigues, Minas Gerais, Brazil). **Science of The Total Environment**, v. 756, p. 143697, fev. 2021.
- DUNANT, C. F. et al. Microstructural simulation and measurement of elastic modulus evolution of hydrating cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 130, p. 106007, abr. 2020.
- DVOŘÁK, K. et al. Synthesis of M1 and M3 alite polymorphs and accuracy of their quantification. **Cement and Concrete Research**, v. 163, p. 107016, jan. 2023.
- ELAW. **Guidebook for Evaluating Mining Project EIAs**. [s.l.] Environmental Law Alliance Worldwide, 2010. Disponível em: <<https://www.elaw.org/files/mining-eia-guidebook/Full-Guidebook.pdf>>. Acesso em: 28 maio. 2022.
- FAURE, A. et al. Beneficial reuse of dam fine sediments as clinker raw material. **Construction and Building Materials**, v. 218, p. 365–384, set. 2019.
- FENG, W. et al. Comparison on micromechanical properties of interfacial transition zone in concrete with iron ore tailings or crushed gravel as aggregate. **Journal of Cleaner Production**, v. 319, p. 128737, out. 2021.
- FILHO, J. N. S. et al. Technical and Environmental Feasibility of Interlocking Concrete Pavers with Iron Ore Tailings from Tailings Dams. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, n. 9, p. 04017104, set. 2017.
- FONTES, W. C. et al. Hydraulic Tiles Produced with Fine Aggregates and Pigments Reclaimed from Iron Ore Tailings. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 7, n. 1, p. 151–165, mar. 2021.
- FRANT, M. S.; ROSS, J. W. Electrode for Sensing Fluoride Ion Activity in Solution. **Science**, v. 154, n. 3756, p. 1553–1555, 23 dez. 1966.
- FREITAS, C. M. DE et al. Desastres em barragens de mineração: lições do passado para reduzir riscos atuais e futuros. **Epidemiologia e Serviços de Saúde**, v. 28, n. 1, abr. 2019.
- GERLACH, W.; STERN, O. Das magnetische Moment des Silberatoms. **Zeitschrift Physik**, v. 9, n. 1, p. 353–355, dez. 1922.
- GERMAN, R. M.; SURI, P.; PARK, S. J. Review: liquid phase sintering. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 1, p. 1–39, jan. 2009.
- GHOSH, S. N. Portland Cement Phases: Polymorphism, Solid Solution, Defect Structure and Hydraulicity. Em: **Advances in Cement Technology**. [s.l.] Elsevier, 1983. p. 289–305.
- GLASSER, F. P. Advances in Cement Clinkering. Em: **Innovations in Portland cement manufacturing**. Section 3. [s.l.: s.n.]. p. 38.

GOBBO, L. DE A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld**. Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia—São Paulo: Universidade de São Paulo, 14 mar. 2003.

GU, X. et al. Hydration characteristics investigation of iron tailings blended ultra high performance concrete: The effects of mechanical activation and iron tailings content. **Journal of Building Engineering**, v. 45, p. 103459, jan. 2022.

GUO, X. et al. Effects of phosphorus and iron on the composition and property of Portland cement clinker utilized incinerated sewage sludge ash. **Construction and Building Materials**, v. 341, p. 127754, jul. 2022.

HAN, F. et al. Early-age hydration characteristics of composite binder containing iron tailing powder. **Powder Technology**, v. 315, p. 322–331, jun. 2017.

HAN, F.; ZHOU, Y.; ZHANG, Z. Effect of gypsum on the properties of composite binder containing high-volume slag and iron tailing powder. **Construction and Building Materials**, v. 252, p. 119023, ago. 2020.

HEILMANN, T. **The influence of the fineness of cement raw mixes on their burnability**. . Em: CHEMISTRY OF CEMENT. London: 1952.

HER, S. et al. Feasibility study on utilization of pulverized eggshell waste as an alternative to limestone in raw materials for Portland cement clinker production. **Construction and Building Materials**, v. 324, p. 126589, mar. 2022.

HERATH BANDA, R. M.; GLASSER, F. P. Role of iron and aluminum oxides as fluxes during the burning of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 8, n. 3, p. 319–324, maio 1978.

HIRAMATSU, Y.; OKA, Y. Determination of the tensile strength of rock by a compression test of an irregular test piece. **International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences and**, v. 3, n. 2, p. 89–90, 1966.

HUANG, Q. et al. Neutron powder diffraction study of the crystal structure of $\text{HgBa}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{12+\delta}$ at room temperature and at 10 K. **Physica C: Superconductivity**, v. 227, n. 1–2, p. 1–9, jun. 1994.

IBRAM. **Gestão e manejo de Rejeitos da Mineração**. Brasília: Instituto Brasileiro de Mineração, 2016. Disponível em: <<https://ibram.org.br/wp-content/uploads/2021/02/Gestao-e-Manejo-de-Rejeitos-da-Mineracao-2016.pdf>>. Acesso em: 25 abr. 2022.

IBRAM. **Informações sobre a economia mineral brasileira 2020 - ano base 2019**. Brasília: Instituto Brasileiro de Mineração, 2020.

JIAN, S. et al. Potential utilization of copper tailings in the preparation of low heat cement clinker. **Construction and Building Materials**, v. 252, p. 119130, ago. 2020.

JIANG, W. et al. Mechanical and hydration properties of low clinker cement containing high volume superfine blast furnace slag and nano silica. **Construction and Building Materials**, v. 238, p. 117683, mar. 2020.

JOHANSEN, V.; BHATTY, J. I. Fluxes and Mineralizers in Clinkering Process. p. 34, 2004.

KAKALI, G. et al. Hydration products of C 3 A, C 3 S and Portland cement in the presence of CaCO_3 . **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 7, p. 1073–1077, jul. 2000.

- KIHARA, Y. **Estudo mineralógico de Clinquer de cimento Portland**. text—[s.l.] Universidade de São Paulo, 12 out. 1978.
- KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. [s.l.] John Wiley & Sons, 1976.
- KINNUNEN, P. et al. A review of circular economy strategies for mine tailings. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 8, p. 100499, jun. 2022.
- KIRCHHERR, J.; REIKE, D.; HEKKERT, M. Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 127, p. 221–232, dez. 2017.
- KLEIB, J. et al. Production of Portland cement clinker from French Municipal Solid Waste Incineration Bottom Ash. **Case Studies in Construction Materials**, v. 15, p. e00629, dez. 2021.
- KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- LEA, F. M. **The Chemistry of Cement and Concrete**. 3rd. ed. [s.l.] Chemical Publishing, 1971.
- LEA, F. M.; HEWLETT, P. C. **Lea's chemistry of cement and concrete**. 4th edition ed. Amsterdam London Paris: Elsevier-Butterworth-Heinemann, 2004.
- LEA, F. M.; HEWLETT, P. C.; LISKA, M. **Lea's chemistry of cement and concrete**. Fifth edition ed. Oxford [England] ; Cambridge, MA: Butterworth-Heinemann, 2019.
- LEE, F. C.; BANDA, H. M.; GLASSER, F. P. Substitution of Na, Fe and Si in tricalcium aluminate and the polymorphism of solid solutions. **Cement and Concrete Research**, v. 12, n. 2, p. 237–246, mar. 1982.
- LEÓN-REINA, L. et al. Round robin on Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements. **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, n. 5, p. 906–916, 1 out. 2009.
- LI, H. et al. Approach to the management of magnesium slag via the production of Portland cement clinker. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 20, n. 3, p. 1701–1709, jul. 2018.
- LI, X. et al. Statistical research on phase formation and modification of alite polymorphs in cement clinker with SO₃ and MgO. **Construction and Building Materials**, v. 37, p. 548–555, dez. 2012.
- LIN, K.-L. et al. Utilization of reduction slag and waste sludge for Portland cement clinker production. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 37, n. 2, p. 669–677, mar. 2018.
- LIU, J. et al. Reconstruction of broken Si-O-Si bonds in iron ore tailings (IOTs) in concrete. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 26, n. 10, p. 1329–1336, out. 2019.
- LIU, S. et al. Utilization of steel slag, iron tailings and fly ash as aggregates to prepare a polymer-modified waterproof mortar with a core-shell styrene-acrylic copolymer as the modifier. **Construction and Building Materials**, v. 72, p. 15–22, dez. 2014.
- LIU, Y. et al. Evaluation on recycled clinker production and properties from regeneration of completely recycle concrete. **Construction and Building Materials**, v. 301, p. 123882, set. 2021a.

LIU, Y. et al. Performance evaluation of regenerated clinker from completely recyclable mortar. **Construction and Building Materials**, v. 309, p. 125184, nov. 2021b.

LOTA, J. S.; PRATT, P. L.; BENSTED, J. A discussion of the paper “microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. II. Sulfate-resisting portland cement: Ferrite composition and hydration chemistry” by R.S. Goliop and H.F.W. Taylor. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 8, p. 1811–1813, dez. 1995.

LOTHENBACH, B. et al. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 6, p. 848–860, jun. 2008.

LOTHENBACH, B. et al. Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 115, p. 472–506, jan. 2019.

LU, F.; BAI, R. Y.; CAI, J. W. Study on Clinker Production Using Magnesium Slag on a 4500tpd Line. **Advanced Materials Research**, v. 690–693, p. 724–727, maio 2013.

LUO, L. et al. Utilization of Iron Ore Tailings as Raw Material for Portland Cement Clinker Production. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2016, p. 1–6, 2016.

LV, X. et al. A comparative study on the practical utilization of iron tailings as a complete replacement of normal aggregates in dam concrete with different gradation. **Journal of Cleaner Production**, v. 211, p. 704–715, fev. 2019.

LV, X. et al. Environmental impact, durability performance, and interfacial transition zone of iron ore tailings utilized as dam concrete aggregates. **Journal of Cleaner Production**, v. 292, p. 126068, abr. 2021.

LV, Z.; JIANG, A.; LIANG, B. Development of eco-efficiency concrete containing diatomite and iron ore tailings: Mechanical properties and strength prediction using deep learning. **Construction and Building Materials**, v. 327, p. 126930, abr. 2022.

MACIEL, M. H. et al. Monitoring of Portland cement chemical reaction and quantification of the hydrated products by XRD and TG in function of the stoppage hydration technique. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 136, n. 3, p. 1269–1284, maio 2019.

MAGALHÃES, L. F. DE et al. Iron ore tailings as a supplementary cementitious material in the production of pigmented cements. **Journal of Cleaner Production**, v. 274, p. 123260, nov. 2020.

MAKASHEV, S. D. **Effect of raw material physical-chemical properties on reactivity of raw mix and on clinker mineralogenesis processes**. Em: 7TH INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT. Moscow: 1976.

MAKI, I. Morphology of the so-called prismatic phase in Portland cement clinker. **Cement and Concrete Research**, v. 4, n. 1, p. 87–97, jan. 1974.

MAKI, I.; GOTO, K. Factors influencing the phase constitution of alite in portland cement clinker. **Cement and Concrete Research**, v. 12, n. 3, p. 301–308, maio 1982.

MARQUES, J. A. et al. Biochemical response and metals bioaccumulation in planktonic communities from marine areas impacted by the Fundão mine dam rupture (southeast Brazil). **Science of The Total Environment**, v. 806, p. 150727, fev. 2022.

MATSCHER, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. The AFm phase in Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 2, p. 118–130, fev. 2007.

MECHLING, J.-M.; LECOMTE, A.; DILIBERTO, C. Relation between cement composition and compressive strength of pure pastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 4, p. 255–262, abr. 2009.

MELFI, A. J. et al. **Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios**. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2016. Disponível em: <<https://www.abc.org.br/IMG/pdf/doc-7006.pdf>>.

MENDANHA REIS, B. C. et al. Avaliação da eficácia da técnica de difração de raios-X para caracterizar fases presentes em dois ferros fundidos cinzentos perlíticos com diferentes adições de nióbio. **Journal of Experimental Techniques and Instrumentation**, v. 4, n. 03, p. 81–91, 14 jul. 2021.

MENDES, B. C. et al. Technical and environmental assessment of the incorporation of iron ore tailings in construction clay bricks. **Construction and Building Materials**, v. 227, p. 116669, dez. 2019.

MIDGLEY, C. M. The crystal structure of β dicalcium silicate. **Acta Crystallographica**, v. 5, n. 3, p. 307–312, 2 maio 1952.

MITCHELL, L. D.; MARGESON, J. C. The effects of solvents on C–S–H as determined by thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 86, n. 3, p. 591–594, dez. 2006.

MONDAL, P.; JEFFERY, J. W. The crystal structure of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 31, n. 3, p. 689–697, 1 mar. 1975.

MOON, G. D. et al. Effects of the fineness of limestone powder and cement on the hydration and strength development of PLC concrete. **Construction and Building Materials**, v. 135, p. 129–136, mar. 2017.

MUMME, W. G. Crystal structure of tricalcium silicate from a Portland cement clinker and its application to quantitative XRD analysis. **Neues Jahrbuch fuer Mineralogie: Monatshefte**, p. 145–160, 1995.

MUSEU DE MINERAIS, MINÉRIOS E ROCHAS HEINZ EBERT. **Introdução e Simetria Interna dos Cristais**. Disponível em: <<https://museuhe.com.br/minerais/cristais-e-cristalografia/>>. Acesso em: 4 jun. 2022.

MYMRIN, V. et al. Physical-chemical processes of sustainable construction materials structure formation with iron ore processing tailings and aluminum anodizing sludge. **Construction and Building Materials**, v. 298, p. 123698, set. 2021.

NISHI, F.; TAKÉUCHI, Y. Tricalcium silicate $\text{Ca}_3\text{O}[\text{SiO}_4]$: The monoclinic superstructure. p. 18, 1985.

NISHI, F.; TAKÉUCHI, Y.; IWAO. Tricalcium silicate $\text{Ca}_3\text{O}[\text{SiO}_4]$: The monoclinic superstructure. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 172, n. 3–4, p. 297–314, jan. 1985.

NOGUCHI, N. et al. Hydration of ferrite-rich Portland cement: Evaluation of Fe-hydrates and Fe uptake in calcium-silicate-hydrates. **Construction and Building Materials**, v. 288, p. 123142, jun. 2021.

ODLER, I. **Special Inorganic Cements**. 1 st ed. London: CRC Press, 2000.

- OLIVEIRA, F. C. et al. Probabilistic functions of mechanical properties of plain cement pastes determined by a reduced-size test. **Construction and Building Materials**, v. 286, p. 122907, jun. 2021.
- OLIVEIRA, V. D. C.; OLIVEIRA, D. D. C. A semântica do eufemismo: mineração e tragédia em Brumadinho. **Revista Eletrônica de Comunicação, Informação e Inovação em Saúde**, v. 13, n. 1, 29 mar. 2019.
- OLOYEDE, O. et al. Microstructure evolution and mechanical properties of drop-tube processed, rapidly solidified grey cast iron. **Materials Science and Engineering: A**, v. 654, p. 143–150, jan. 2016.
- PETERSEN, I. F.; JOHANSEN, V. Burnability and clinker nodule formation from a statistical point of view. **Cement and Concrete Research**, v. 9, n. 5, p. 631–639, set. 1979.
- PIZETTE, P. et al. Compaction of aggregated ceramic powders: From contact laws to fracture and yield surfaces. **Powder Technology**, v. 198, n. 2, p. 240–250, mar. 2010.
- POST, J. E.; BISH, D. L. Rietveld refinement of crystal structures using powder x-ray diffraction data. Em: BISH, D. L.; POST, J. E. (Eds.). **Modern Powder Diffraction**. [s.l.] De Gruyter, 1989. p. 277–308.
- POWERS, T. C. Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. **ACI Journal Proceedings**, v. 43, n. 9, 1946.
- QIU, G. et al. Utilization of coal gangue and copper tailings as clay for cement clinker calcinations. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 26, n. 6, p. 1205–1210, dez. 2011.
- QUAN, X. et al. Influence of iron ore tailings by-product on the mechanical and electrical properties of carbon fiber reinforced cement-based composites. **Journal of Building Engineering**, v. 45, p. 103567, jan. 2022.
- QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K. L. Interactions between alite and C3A-gypsum hydrations in model cements. **Cement and Concrete Research**, v. 44, p. 46–54, fev. 2013.
- RICHARD, E. DA C. et al. Water and Sediment Quality in the Coastal Zone Around the Mouth of Doce River After the Fundão Tailings Dam Failure. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 16, n. 5, p. 643–654, set. 2020.
- SAIDANI, S. et al. Re-examination of the $\beta \rightarrow \gamma$ transformation of Ca_2SiO_4 . **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 14, p. 4756–4767, nov. 2018.
- SAPATA GONZALEZ, R.; APARECIDA DA SILVEIRA ROSSI, R.; GUSTAVO MARTINS VIEIRA, L. Economic and financial consequences of process accidents in Brazil: Multiple case studies. **Engineering Failure Analysis**, v. 132, p. 105934, fev. 2022.
- SCRIVENER, K. L.; CRUMBIE, A. K.; LAUGESSEN, P. The Interfacial Transition Zone (ITZ) Between Cement Paste and Aggregate in Concrete. **Interface Science**, v. 12, n. 4, p. 411–421, 1 out. 2004.
- SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38–56, dez. 2015.
- SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 651–665, jul. 2011.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. (EDS.). **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. 0. ed. [s.l.] CRC Press, 2018.

SHETTIMA, A. U. et al. Evaluation of iron ore tailings as replacement for fine aggregate in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 120, p. 72–79, set. 2016.

SILVA, N. V. et al. Improved method to measure the strength and elastic modulus of single aggregate particles. **Materials and Structures**, v. 52, n. 4, p. 77, ago. 2019.

SILVA, N. V. **Mechanical Properties of Phases and their Effects on the Mechanical Behavior of Concrete (PT - BR)**. [s.l.] São Paulo University, 2022.

SILVA ROTTA, L. H. et al. The 2019 Brumadinho tailings dam collapse: Possible cause and impacts of the worst human and environmental disaster in Brazil. **International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation**, v. 90, p. 102119, ago. 2020.

SINGH, M. K.; SINGH, A. Chapter 18 - Inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry. Em: SINGH, M. K.; SINGH, A. (Eds.). **Characterization of Polymers and Fibres**. The Textile Institute Book Series. [s.l.] Woodhead Publishing, 2022. p. 421–434.

SIQUEIRA, D. et al. Terrestrial and aquatic ecotoxicity of iron ore tailings after the failure of VALE S.A mining dam in Brumadinho (Brazil). **Journal of Geochemical Exploration**, v. 235, p. 106954, abr. 2022.

STANDARDS, E. BS EN 197-1:2011. BS EN 197-1:2011 Cement Composition, specifications and conformity criteria for common cements. . 2011.

STANĚK, T.; SULOVSKEÝ, P. The influence of the alite polymorphism on the strength of the Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 7, p. 1169–1175, jul. 2002.

STEELE, F. A.; DAVEY, W. P. The crystal structure of tricalcium aluminate. **Journal of the American Chemical Society**, v. 51, n. 8, p. 2283–2293, ago. 1929.

SVINNING, K.; HØSKULDSSON, A.; JUSTNES, H. Prediction of potential compressive strength of Portland clinker from its mineralogy. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 4, p. 300–311, abr. 2010.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. London: Academic Press, 1990.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2nd ed ed. London: T. Telford, 1997.

THOMPSON, F. et al. Severe impacts of the Brumadinho dam failure (Minas Gerais, Brazil) on the water quality of the Paraopeba River. **Science of The Total Environment**, v. 705, p. 135914, fev. 2020.

TIAN, Z. et al. Experimental Study on the Properties of Concrete Mixed with Iron Ore Tailings. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2016, p. 1–9, 2016.

TIMASHEV, V. V. The kinetics of clinker formation. The structure composition of clinker and its phases. **7th International Congress on the Chemistry of Cement**, p. 1–17, 1980.

TLAMSAMANIA, D. et al. Quantitative phase analysis of anhydrous clinker Portland using Rietveld method. **Reviews in Inorganic Chemistry**, v. 43, n. 1, p. 189–199, 28 mar. 2023.

ULLAH, S. et al. Material design and performance improvement of conductive asphalt concrete incorporating carbon fiber and iron tailings. **Construction and Building Materials**, v. 303, p. 124446, out. 2021.

UNIVERSIDADE DO MINHO. **Aspectos Geológicos e Geomorfológicos do PNPg**. Disponível em: <http://www.dct.uminho.pt/pnpg/gloss/forma_cristais.html>. Acesso em: 4 jun. 2022.

VALE. **Meio Ambiente: Resíduos**. Disponível em: <<http://www.vale.com/esg/pt/Paginas/Residuos.aspx#:~:text=Gera%C3%A7%C3%A3o%20de%20Res%C3%ADuos%20minero%2Dmetal%C3%BAgicos,515%2C3%20milh%C3%B5es%20de%20toneladas>>. Acesso em: 25 maio. 2022.

VASHISTHA, P. et al. Sustainable utilization of paper mill solid wastes via synthesis of nano silica for production of belite based clinker. **Journal of Cleaner Production**, v. 224, p. 557–565, jul. 2019.

WADSÖ, L. et al. Calorimetry. Em: SNELLINGS, R.; SCRIVENER, K.; LOTHENBACH, B. (Eds.). **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. 0. ed. [s.l.] CRC Press, 2018.

WADSÖ, L.; ARNDT, M. An international round robin test on isothermal (conduction) calorimetry for measurement of three-day heat of hydration of cement. **Cement and Concrete Research**, v. 79, p. 316–322, 1 jan. 2016.

WANG, C. et al. Study on the preparation of high performance concrete using steel slag and iron ore tail-ings. **Journal of New Materials for Electrochemical Systems**, v. 22, n. 4, p. 217–223, 30 dez. 2019a.

WANG, H. et al. Properties of Blended Cement Containing Iron Tailing Powder at Different Curing Temperatures. **Materials**, v. 15, n. 2, p. 693, 17 jan. 2022a.

WANG, Q. et al. Reuse of the soda sludge dealt with water washing as a supplementary material for the synthesis of clinker binders. **Journal of Cleaner Production**, v. 295, p. 126433, maio 2021.

WANG, Q. et al. Effect of clam shell from kitchen waste on the synthesis, performance, and hydration of cementitious clinker. **Construction and Building Materials**, v. 323, p. 126588, mar. 2022b.

WANG, Y. et al. Mineral transformation in treating low-grade bauxite using the calcification–carbonization process and preparing cement clinker with the obtained residue. **Minerals Engineering**, v. 138, p. 139–147, jul. 2019b.

WU, Q. et al. Utilization of nickel slag as raw material in the production of Portland cement for road construction. **Construction and Building Materials**, v. 193, p. 426–434, dez. 2018.

XIE, L. et al. The effect of fluorapatite in limestones on the mineral compositions of Portland cement clinkers. **Construction and Building Materials**, v. 273, p. 122042, mar. 2021.

XIONG, C. et al. Use of grounded iron ore tailings (GIOTs) and BaCO₃ to improve sulfate resistance of pastes. **Construction and Building Materials**, v. 150, p. 66–76, set. 2017.

YANG, M. et al. Cementitious activity optimization studies of iron tailings powder as a concrete admixture. **Construction and Building Materials**, v. 265, p. 120760, dez. 2020.

- YANG, Y. et al. Preparation of Micro-Iron Ore Tailings by Wet-Grinding and Its Application in Sulphoaluminate Cement. **Journal of Renewable Materials**, v. 10, n. 4, p. 1007–1023, 2022.
- YAO, G. et al. Activation of hydration properties of iron ore tailings and their application as supplementary cementitious materials in cement. **Powder Technology**, v. 360, p. 863–871, jan. 2020.
- YOUNG, G. L.; MILLER, F. M. (EDS.). Kiln System Operations in Cement Manufacturing. Em: **Innovations in portland cement manufacturing**. 1 st ed. ed. Skokie, Illinois: Portland Cement Association, 2011. p. 311–342.
- YOUNG, G.; YANG, M. Preparation and characterization of Portland cement clinker from iron ore tailings. **Construction and Building Materials**, v. 197, p. 152–156, fev. 2019.
- YUN-HONG, C. et al. Test research on hydration process of cement-iron tailings powder composite cementitious materials. **Powder Technology**, v. 399, p. 117215, fev. 2022.
- ZHANG, H. et al. Experimentally validated multi-scale modelling scheme of deformation and fracture of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 102, p. 175–186, dez. 2017.
- ZHANG, H. et al. Size effect on splitting strength of hardened cement paste: Experimental and numerical study. **Cement and Concrete Composites**, v. 94, p. 264–276, nov. 2018.
- ZHANG, J.; SCHERER, G. W. Comparison of methods for arresting hydration of cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 10, p. 1024–1036, out. 2011.
- ZHANG, K. et al. Understanding the role of brownmillerite on corrosion resistance. **Construction and Building Materials**, v. 254, p. 119262, set. 2020a.
- ZHANG, N.; TANG, B.; LIU, X. Cementitious activity of iron ore tailing and its utilization in cementitious materials, bricks and concrete. **Construction and Building Materials**, v. 288, p. 123022, jun. 2021.
- ZHANG, W. et al. Effects of iron ore tailings on the compressive strength and permeability of ultra-high performance concrete. **Construction and Building Materials**, v. 260, p. 119917, nov. 2020b.
- ZHANG, Z. et al. Utilization of Iron Tailings Sand as an Environmentally Friendly Alternative to Natural River Sand in High-Strength Concrete: Shrinkage Characterization and Mitigation Strategies. **Materials**, v. 13, n. 24, p. 5614, 9 dez. 2020c.
- ZHAO, D. et al. Investigation on industrial trial production of multi-phased clinker with crude granular steel slag. **Journal of Cleaner Production**, v. 337, p. 130467, fev. 2022.
- ZHAO, Y. et al. Study on the Utilization of Iron Tailings in Ultra-High-Performance Concrete: Fresh Properties and Compressive Behaviors. **Materials**, v. 14, n. 17, p. 4807, 25 ago. 2021.
- ZHOU, H. et al. Research on the formation of M1-type alite doped with MgO and SO₃—A route to improve the quality of cement clinker with a high content of MgO. **Construction and Building Materials**, v. 182, p. 156–166, set. 2018.
- ZHU, Z.; LI, B.; ZHOU, M. The Influences of Iron Ore Tailings as Fine Aggregate on the Strength of Ultra-High Performance Concrete. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, p. 1–6, 2015.

ŽIBRET, L.; IPAVEC, A.; DOLENEC, S. Microstructural characteristics of belite–sulfoaluminate cement clinkers with bottom ash. **Construction and Building Materials**, v. 321, p. 126289, fev. 2022.

ZUNINO, F.; SCRIVENER, K. Factors influencing the sulfate balance in pure phase C3S/C3A systems. **Cement and Concrete Research**, v. 133, p. 106085, jul. 2020.

APÊNDICE A

MATÉRIAS-PRIMAS ALTERNATIVAS DE CLÍNQUER PORTLAND

O **Apêndice A** aborda o conteúdo de revisão da literatura dos estudos de aplicação pertinente ao estudo. A **Tabela A-1** mostra a composição química de pesquisas de aplicação de IOT em materiais de construção (cerâmica, concreto, cimento, clínquer, entre outros).

Tabela A-1. Composição química de IOT aplicado na área de materiais de construção.

| Aplicação | Composição química* (%) | | | | | País | Referência |
|------------------|-------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|---------|------------------------------|
| | CaO | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | MgO | | |
| Cerâmica | 0,1 | 58,6 | 35,4 | 3,2 | 0,1 | China | (CECHIN et al., 2022) |
| Concreto (areia) | 7,3 | 47,6 | 24,7 | 7,1 | 4,4 | China | (LV; JIANG; LIANG, 2022) |
| Cimento | 2,9 | 78,7 | 5,5 | 2,2 | 4,3 | China | (YUN-HONG et al., 2022) |
| Cimento | 3,6 | 67,3 | 9,0 | 8,5 | 4,8 | China | (WANG et al., 2022a) |
| Argamassa | 43,8 | 8,2 | 28,0 | 1,7 | 5,5 | China | (CUI et al., 2022) |
| Cimento | 4,2 | 50,3 | 24,4 | 4,2 | 14,4 | China | (YANG et al., 2022) |
| Outros | 4,2 | 70,3 | 13,8 | 6,4 | 2,9 | China | (QUAN et al., 2022) |
| Concreto | 4,1 | 75,2 | 6,4 | 3,7 | 5,2 | China | (GU et al., 2022) |
| Concreto | 7,2 | 53,2 | 15,1 | 13,5 | - | China | (FENG et al., 2021) |
| Concreto | 0,2 | 41,9 | 48,1 | 6,3 | 0,0 | China | (MYMRIN et al., 2021) |
| Concreto | 14,8 | 38,8 | 15,8 | 15,2 | 5,9 | China | (LV et al., 2021) |
| | 0,2 | 58,1 | 5,0 | 36,3 | - | | |
| Cerâmica | 0,1 | 79,2 | 3,1 | 16,8 | - | Brasil | (FONTES et al., 2021) |
| | 0,3 | 20,0 | 18,8 | 57,3 | - | | |
| Concreto | 3,3 | 74,3 | 15,5 | 2,2 | 3,4 | China | (YANG et al., 2020) |
| | 3,2 | 62,1 | 25,1 | 3,2 | 4,1 | | |
| Concreto | 11,0 | 36,9 | 17,0 | 10,4 | 7,9 | China | (ZHANG et al., 2020c) |
| Concreto | 5,1 | 72,8 | 8,9 | 4,7 | 6,1 | China | (ZHANG et al., 2020b) |
| Cimento | 3,6 | 67,3 | 9,0 | 8,5 | 4,8 | China | (HAN; ZHOU; ZHANG, 2020) |
| Argamassa | 0,2 | 23,5 | 59,0 | 15,7 | 0,4 | Brasil | (CASTRO MENDES et al., 2020) |
| Concreto | 1,5 | 75,2 | 11,3 | 2,6 | 2,1 | China | (CHENG et al., 2020) |
| Cimento | 4,3 | 62,0 | 22,1 | 5,8 | 3,4 | China | (YAO et al., 2020) |
| Concreto | 3,0 | 72,1 | 12,6 | 3,0 | 10,0 | China | (WANG et al., 2019a) |
| Concreto | 5,9 | 58,9 | 8,6 | 15,9 | 3,3 | China | (LIU et al., 2019) |
| Concreto | 15,8 | 38,3 | 15,6 | 15,8 | 5,8 | China | (LV et al., 2019) |
| Clínquer | 13,2 | 29,1 | 17,0 | 5,0 | 16,3 | China | (YOUNG; YANG, 2019) |
| Cimento | 23,3 | 51,9 | 13,5 | 5,4 | 1,9 | China | (XIONG et al., 2017) |
| Cimento/Concreto | 3,6 | 67,3 | 9,0 | 8,5 | 4,8 | China | (HAN et al., 2017) |
| Concreto | 4,3 | 56,0 | 8,3 | 10,0 | 1,7 | Malásia | (SHETTIMA et al., 2016) |
| Concreto | 4,7 | 70,3 | 10,9 | 5,1 | 4,5 | China | (TIAN et al., 2016) |
| Clínquer | 12,4 | 45,4 | 10,9 | 19,1 | 7,2 | China | (LUO et al., 2016) |
| Concreto | 4,5 | 68,4 | 7,5 | 8,3 | 3,0 | China | (ZHU; LI; ZHOU, 2015) |
| Argamassa | 13,0 | 55,6 | 11,0 | 11,4 | 9,1 | China | (LIU et al., 2014) |

Fonte: Elaborada pela autora.

A **Tabela A-2** mostra a composição química de pesquisas com uso de matérias-primas alternativas na produção de clínquer Portland.

Tabela A-2. Composição química de IOT aplicado na área de materiais cimentícios.

| Tipo de rejeito original | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Total | Teor na | Referências |
|-----------------------------------------------------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------------------|-----------------------------|
| | | | | | | mistura crua (%) | |
| <i>Pulverized eggshell waste</i> | 97.6 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 97.6 | 79 | (HER et al., 2022) |
| <i>Copper tailings</i> | 5.4 | 38.2 | 6.7 | 37.7 | 87.9 | 6 | (JIAN et al., 2020) |
| <i>Phosphorus-bearing limestone</i> | 80.8 | 7.0 | 1.2 | 1.0 | 89.9 | 72 | (XIE et al., 2021) |
| <i>Bottom ash</i> | 12.3 | 51.7 | 12.4 | 13.2 | 89.6 | 8 | (CLAVIER et al., 2021) |
| <i>Clam shell</i> | 97.3 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 98.5 | 80 | (WANG et al., 2022b) |
| <i>Incinerated sewage sludge ash</i> | 6.6 | 39.9 | 16.9 | 7.3 | 70.7 | 4 | (GUO et al., 2022) |
| <i>Titanium waste</i> | 13.2 | 14.7 | 2.6 | 7.6 | 38.1 | 5 | (ANDRADE NETO et al., 2022) |
| <i>Crude granular steel slag</i> | 40.1 | 12.8 | 6.6 | 22.9 | 82.4 | 6 | (ZHAO et al., 2022) |
| <i>Soda sludge</i> | 43.2 | 15.4 | 6.1 | 6.8 | 71.5 | 27 | (WANG et al., 2021) |
| <i>Recyclable concrete</i> | 63.9 | 22.3 | 5.3 | 2.7 | 94.2 | 98 | (LIU et al., 2021a) |
| <i>Titanium-containing pickling sludge</i> | 43.0 | 4.0 | 3.2 | 2.6 | 52.8 | 5 | (DA et al., 2021a) |
| <i>Fluorine-containing sludge</i> | 41.1 | 10.9 | 7.2 | 2.6 | 61.7 | 5 | (DA et al., 2021b) |
| <i>Weathered basalt</i> | 9.7 | 50.1 | 14.9 | 12.7 | 87.4 | - | (ABDEL-LATIEF et al., 2021) |
| <i>Pretreated desulfurization slag</i> | 43.1 | 19.7 | 3.8 | 5.2 | 71.8 | 10 | (CHEN et al., 2010) |
| <i>Coal Gangue and Copper Tailings</i> | 32.4 | 35.6 | 4.5 | 12.3 | 84.9 | 5 | (QIU et al., 2011) |
| <i>Superfine blast furnace slag and nano silica</i> | 40.3 | 34.4 | 13.8 | 0.2 | 88.6 | 90 | (JIANG et al., 2020) |
| <i>Magnesium slag</i> | 56.6 | 24.0 | 0.6 | 4.6 | 85.8 | 50 | (LI et al., 2018) |
| <i>Reduction Slag and Waste Sludge</i> | 58.9 | 18.7 | 4.2 | 0.7 | 82.5 | 7 | (LIN et al., 2018) |
| <i>Crushed steel slag</i> | 40.7 | 12.3 | 3.1 | 26.8 | 82.9 | 6 | (CAO et al., 2019) |
| <i>Magnesium Slag</i> | 53.7 | 29.8 | 2.4 | 5.1 | 91.0 | 11 | (LU; BAI; CAI, 2013) |
| <i>Nickel slag</i> | 2.4 | 44.9 | 6.6 | 15.6 | 69.5 | 20 | (WU et al., 2018) |
| <i>Iron Ore Tailings</i> | 12.6 | 46.0 | 19.3 | 11.0 | 88.8 | 31 | (LUO et al., 2016) |
| <i>Iron Ore Tailings</i> | 15.7 | 34.7 | 6.0 | 20.3 | 76.7 | 20 | (YOUNG; YANG, 2019) |
| <i>Bauxite tailings</i> | 0.1 | 22.2 | 67.7 | 4.8 | 94.8 | 50 | (WANG et al., 2019b) |
| <i>Dam fine sediments</i> | 16.3 | 55.4 | 13.7 | 6.0 | 91.4 | 3 | (FAURE et al., 2019) |
| <i>Completely recyclable mortar</i> | 63.1 | 22.9 | 5.7 | 3.2 | 95.0 | 90 | (LIU et al., 2021b) |

APÊNDICE B

CARACTERIZAÇÃO DOS CLÍNQUERES

Este apêndice apresenta a composição completa das formulações desenvolvidas no estudo, incluindo mistura crua e clínqueres, com teores de 0 a 20% de HI-IOT incorporado na mistura crua. Nesse caso, a **Tabela B-1** mostra os teores de HI-IOT de 1 a 7,5% e a **Tabela B-2** mostra os resultados dos teores de 10 a 20%.

Tabela B-1. Composição química da mistura crua e dos clínquer formulados para o estudo utilizando teores de HI-IOT de 0 a 7,5% na mistura crua.

| Determinação (%) | Teor de HI-IOT na mistura crua (%) | | | | | |
|--------------------------------|------------------------------------|----------|---------|----------|---------|----------|
| | 0 | | 5 | | 7,5 | |
| | Farinha | Clinquer | Farinha | Clinquer | Farinha | Clinquer |
| PF | 36,29 | - | 35,86 | - | 35,66 | - |
| SiO ₂ | 14,21 | 22,30 | 13,53 | 21,09 | 13,15 | 20,43 |
| Al ₂ O ₃ | 4,04 | 6,34 | 3,92 | 6,12 | 3,85 | 5,99 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,05 | 1,65 | 2,96 | 4,61 | 3,91 | 6,07 |
| CaO | 43,76 | 68,68 | 43,06 | 67,13 | 42,75 | 66,44 |
| MgO | 0,09 | 0,14 | 0,08 | 0,12 | 0,07 | 0,12 |
| SO ₃ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Na ₂ O | 0,02 | 0,03 | 0,02 | 0,04 | 0,02 | 0,04 |
| K ₂ O | 0,20 | 0,32 | 0,17 | 0,27 | 0,16 | 0,25 |
| Outros | 0,34 | 0,54 | 0,40 | 0,62 | 0,42 | 0,66 |

Tabela B-2. Composição química da mistura crua e dos clínquer formulados para o estudo utilizando teores de HI-IOT de 10 a 20% na mistura crua.

| Determinação (%) | Teor de HI-IOT na mistura crua (%) | | | | | |
|--------------------------------|------------------------------------|----------|---------|----------|---------|----------|
| | 10 | | 15 | | 20 | |
| | Farinha | Clinquer | Farinha | Clinquer | Farinha | Clinquer |
| PF | 35,35 | - | 34,98 | - | 34,55 | - |
| SiO ₂ | 12,83 | 19,90 | 12,19 | 18,75 | 11,52 | 17,60 |
| Al ₂ O ₃ | 3,80 | 5,90 | 3,69 | 5,68 | 3,58 | 5,47 |
| Fe ₂ O ₃ | 4,86 | 7,55 | 6,77 | 10,42 | 8,68 | 13,26 |
| CaO | 42,27 | 65,58 | 41,65 | 64,06 | 40,95 | 62,56 |
| MgO | 0,07 | 0,11 | 0,06 | 0,10 | 0,05 | 0,08 |
| SO ₃ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Na ₂ O | 0,02 | 0,04 | 0,03 | 0,04 | 0,03 | 0,04 |
| K ₂ O | 0,14 | 0,22 | 0,11 | 0,18 | 0,08 | 0,13 |
| Outros | 0,45 | 0,70 | 0,51 | 0,78 | 0,56 | 0,86 |

Tabela B-3. Composição mineralógica dos clínqueres obtida pelo Refinamento de Rietveld.

| Fase | CI₀ | CI₅ | CI_{7.5} | CI₁₀ |
|-------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------|
| Alita | 63,5 | 67,3 | 59,0 | 44,0 |
| Belita | 21,5 | 13,8 | 22,7 | 36,2 |
| Aluminato | 13,4 | 4,90 | 3,10 | 2,00 |
| Ferrita | 1,60 | 12,6 | 13,7 | 16,9 |
| Rwp/GOF | 9,99/3,23 | 11,55/3,56 | 11,03/2,55 | 10,96/3,47 |

APÊNDICE C

TERMOGRAVIMETRIA DE CIMENTO HIDRATADO

O Apêndice C mostra os resultados de termogravimetria (TG) e destaque dos principais eventos térmicos dos cimentos elaborados durante diferentes idades de hidratação. As Figuras C-1 a Figuras C-2 mostram estes resultados para as amostras CI₅-GC, CI_{7,5}-GC, CI₁₀-GC e CPV.

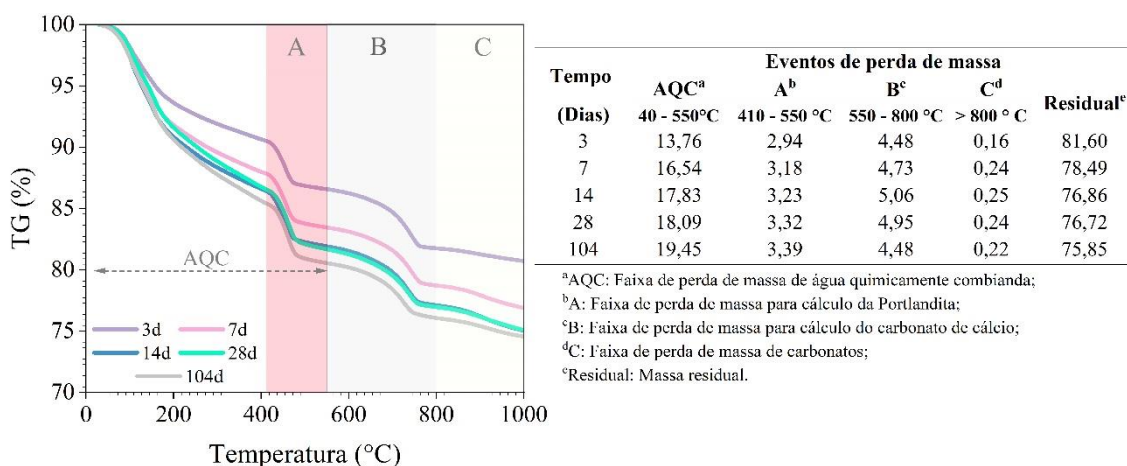


Figura C-1. Termogravimetria (TG) do CI₅ – GC e identificação dos principais eventos térmicos de 3 a 104 dias de hidratação.

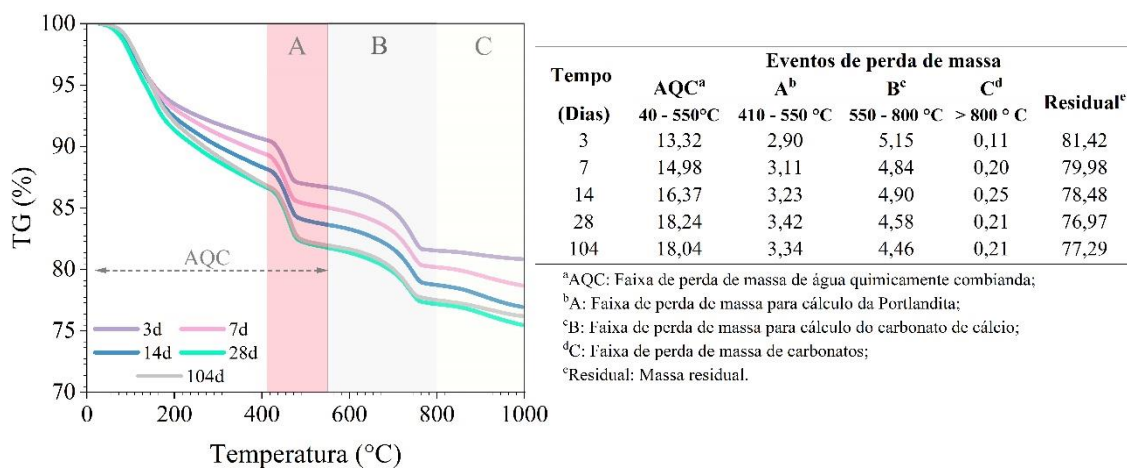


Figura C-2. Termogravimetria (TG) do CI_{7,5} – GC e identificação dos principais eventos térmicos de 3 a 104 dias de hidratação.

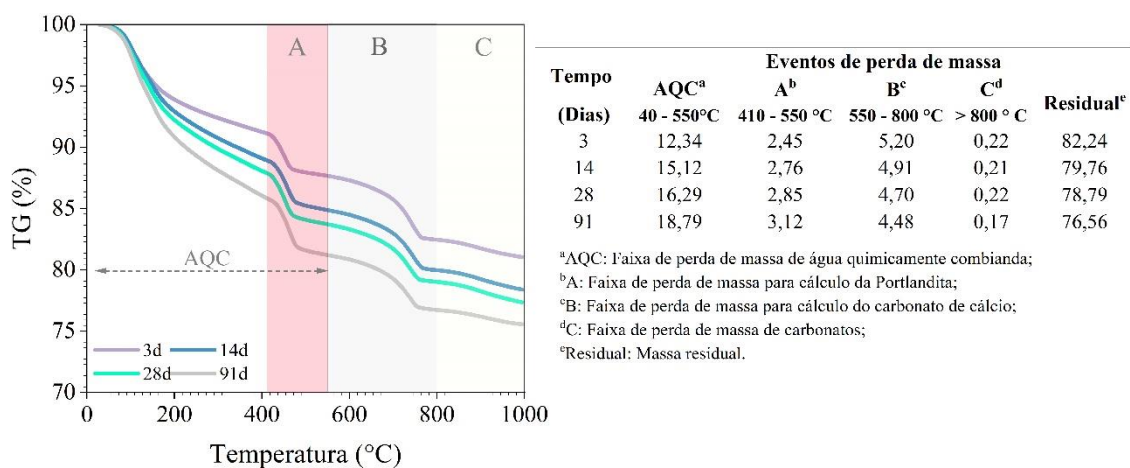


Figura C-3. Termogravimetria (TG) do CI₁₀ – GC e identificação dos principais eventos térmicos de 3 a 91 dias de hidratação.

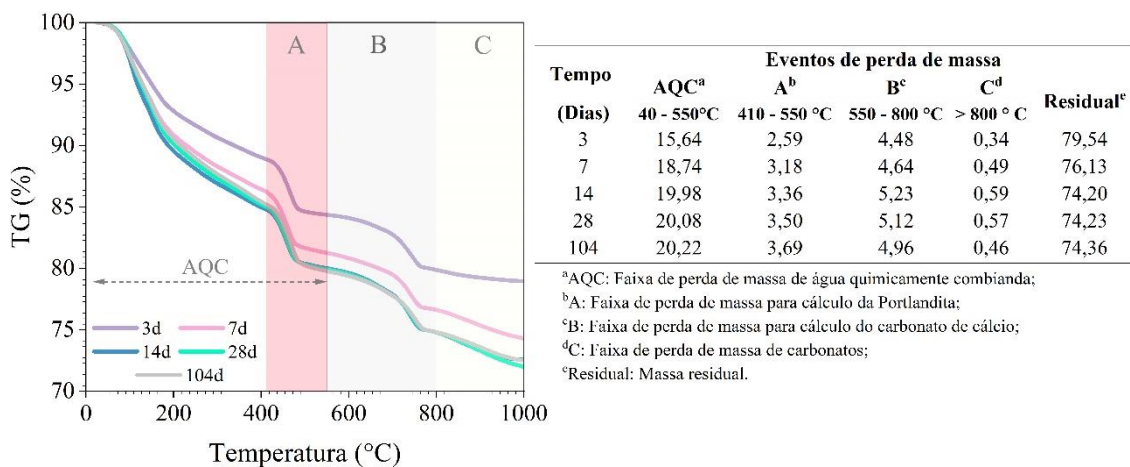


Figura C-4. Termogravimetria (TG) do CPV e identificação dos principais eventos térmicos de 3 a 104 dias de hidratação.

APÊNDICE D

RESULTADOS DO ENSAIO MECÂNICO PLT-LVDT

O **Apêndice D** apresenta os resultados na análise das propriedades mecânicas. A **Tabela D-1** mostra o resumo estatístico dos dados de resistência à compressão dos cimentos hidratados. Nesse caso, foram observados que as médias das populações eram estatisticamente diferentes, em todas as idades, por ANOVA, logo os resultados de Tukey (**Tabela D-2**) foram considerados para diferenciar as médias entre as amostras.

Tabela D-1. Resumo estatístico da resistência à compressão (MPa) dos cimentos hidratados de 3 a 104 dias.

| Amostra | Tempo de hidratação (Dias) | N ^a | Média (MPa) | Desvio Padrão (MPa) | IC ^b 95% (MPa) | Coefficiente de variação (%) | Mínimo (MPa) | Máximo (MPa) |
|------------------------|----------------------------|----------------|-------------|---------------------|---------------------------|------------------------------|--------------|--------------|
| CI ₅ - GC | 3 | 19 | 29,1 | 10,5 | 24,1 - 34,2 | 35,9 | 12,8 | 54,5 |
| | 7 | 22 | 58,3 | 16,7 | 50,9 - 65,7 | 28,7 | 18,3 | 79,5 |
| | 14 | 20 | 53,3 | 14,6 | 46,5 - 60,2 | 27,3 | 29,0 | 82,0 |
| | 28 | 23 | 57,3 | 18,3 | 49,4 - 65,3 | 32,0 | 26,6 | 90,9 |
| | 104 | 23 | 76,4 | 15,5 | 69,8 - 83,1 | 20,2 | 40,3 | 98,3 |
| CI _{7,5} - GC | 3 | 17 | 34,8 | 6,25 | 31,6 - 38,1 | 18,0 | 24,7 | 48,9 |
| | 7 | 17 | 54,1 | 9,78 | 49 - 59,1 | 18,1 | 38,7 | 73,9 |
| | 14 | 18 | 51,8 | 14,3 | 44,7 - 58,9 | 27,5 | 28,9 | 78,2 |
| | 28 | 17 | 71,2 | 13,7 | 64,1 - 78,2 | 19,2 | 46,6 | 99,1 |
| | 104 | 20 | 81,1 | 17,7 | 72,9 - 89,4 | 21,8 | 54,2 | 117,0 |
| CI ₁₀ - GC | 3 | 17 | 20,9 | 8,01 | 16,8 - 25 | 38,3 | 9,51 | 38,8 |
| | 14 | 19 | 36,4 | 12,9 | 30,1 - 42,6 | 35,5 | 14,7 | 58,6 |
| | 28 | 21 | 46,9 | 17,2 | 39 - 54,7 | 36,7 | 19,6 | 82,6 |
| | 91 | 25 | 63,0 | 20,4 | 54,6 - 71,4 | 32,3 | 30,5 | 92,0 |
| CPV | 3 | 48 | 40,2 | 8,37 | 37,8 - 42,7 | 20,8 | 23,3 | 56,7 |
| | 7 | 42 | 44,6 | 8,61 | 41,9 - 47,3 | 19,3 | 28,1 | 59,6 |
| | 14 | 46 | 46,0 | 8,41 | 43,5 - 48,5 | 18,3 | 27,4 | 65,5 |
| | 28 | 40 | 47,4 | 6,15 | 45,5 - 49,4 | 13,0 | 33,2 | 61,5 |
| | 104 | 45 | 50,8 | 7,1 | 48,6 - 52,9 | 14,0 | 36,4 | 70,4 |

^a N é o número total de partículas;

^b IC é o intervalo de confiança de 95%;

Tabela D-2. Resultados do agrupamento de resistência à compressão (MPa) pela análise de Tukey dos cimentos hidratados de 3 a 104 dias.

| Amostra | 3d | 7d | 14d | 28d | 104d |
|------------------------|-----|----|-----|-----|------|
| CI ₅ - GC | B | A | A | B | A |
| CI _{7,5} - GC | A,B | A | A | A | A |
| CI ₁₀ - GC | C | - | B | B,C | B |
| CPV | A | B | A | C | C |

^a Cimento com hidratação de 91 dias.

A **Tabela D-3** mostra o resumo estatístico dos dados de módulo de elasticidade dos cimentos hidratados. Nesse caso, foram observados que as médias das populações eram estatisticamente diferentes, em todas as idades, por ANOVA, logo os resultados de Tukey (**Tabela D-4**) foram considerados para diferenciar as médias entre as amostras.

Tabela D-3. Resumo estatístico do módulo de elasticidade (GPa) dos cimentos hidratados de 3 a 104 dias.

| Amostra | Tempo de hidratação (Dias) | N ^a | Média (GPa) | Desvio Padrão (GPa) | IC ^b 95% (GPa) | Coefficiente de variação (%) | Mínimo (GPa) | Máximo (GPa) |
|------------------------|----------------------------|----------------|-------------|---------------------|---------------------------|------------------------------|--------------|--------------|
| CI ₅ - GC | 3 | 19 | 10,8 | 0,629 | 10,4 - 11,1 | 5,85 | 10,0 | 12,1 |
| | 7 | 22 | 10,7 | 0,376 | 10,5 - 10,9 | 3,51 | 9,98 | 11,4 |
| | 14 | 20 | 12,5 | 0,654 | 12,2 - 12,8 | 5,25 | 11,0 | 13,5 |
| | 28 | 23 | 13,8 | 0,443 | 13,6 - 14 | 3,22 | 12,6 | 14,6 |
| | 104 | 23 | 14,7 | 0,517 | 14,4 - 14,9 | 3,53 | 13,4 | 15,7 |
| CI _{7,5} - GC | 3 | 17 | 10,6 | 0,671 | 10,3 - 11 | 6,31 | 8,89 | 11,5 |
| | 7 | 17 | 9,81 | 0,236 | 9,69 - 9,93 | 2,41 | 9,22 | 10,1 |
| | 14 | 19 | 12,3 | 0,484 | 12,1 - 12,5 | 3,93 | 11,5 | 13,3 |
| | 28 | 17 | 13,1 | 0,416 | 13,8 - 13,3 | 3,18 | 12,2 | 13,9 |
| | 104 | 20 | 14,0 | 0,487 | 14,8 - 14,3 | 3,47 | 13,3 | 15,1 |
| CI ₁₀ - GC | 3 | 19 | 9,51 | 0,409 | 9,31 - 9,71 | 4,3 | 8,65 | 10,0 |
| | 14 | 19 | 11,7 | 0,796 | 11,3 - 12 | 6,83 | 10,7 | 13,7 |
| | 28 | 21 | 12,3 | 0,362 | 12,2 - 12,5 | 2,94 | 11,7 | 13,1 |
| | 91 | 25 | 13,6 | 0,492 | 13,4 - 13,8 | 3,63 | 12,8 | 14,6 |
| CPV | 3 | 48 | 10,7 | 0,682 | 10,5 - 10,9 | 6,4 | 8,69 | 12,0 |
| | 7 | 42 | 12,4 | 0,827 | 12,1 - 12,6 | 6,69 | 10,4 | 14,7 |
| | 14 | 46 | 13,3 | 0,644 | 13,1 - 13,5 | 4,83 | 11,9 | 15,0 |
| | 28 | 44 | 13,1 | 0,871 | 13,9 - 13,4 | 6,63 | 10,7 | 14,9 |
| | 104 | 44 | 14,0 | 0,758 | 14,8 - 14,2 | 5,41 | 12,5 | 16,1 |

^a N é o número total de partículas;

^b IC é o intervalo de confiança de 95%;

Tabela D-4. Resultados do agrupamento de módulo de elasticidade (GPa) pela análise de Tukey dos cimentos hidratados de 3 a 104 dias.

| Amostra | 3d | 7d | 14d | 28d | 104d |
|------------------------|----|----|-----|-----|----------------|
| CI ₅ - GC | A | B | B | A | A |
| CI _{7,5} - GC | A | C | B | B | B,C |
| CI ₁₀ - GC | B | - | C | C | C ^a |
| CPV | A | A | A | B | B |

^a Cimento com hidratação de 91 dias.

APÊNDICE E

PRODUTOS HIDRATADOS DE CIMENTO NO TEMPO

O **Apêndice E** mostra os resultados dos cimentos hidratados durante diferentes idades de hidratação. As **Tabela E-1** e **Tabela E-2** apresentam os resultados relevantes para obter o refinamento de Rietveld, dados quantitativos dos cimentos hidratados.

Tabela E-1. Composição de fases minerais para cimentos endurecidos por QXRD.

| Mineral | Acronym | COD database code |
|----------------------|-----------|-------------------|
| Alite | A | 1540704 |
| Belite | B | 9012793 |
| Ferrite | F | 9011113 |
| Calcite | C | 9016706 |
| Aragonite | R | 9015893 |
| Ettringite | E | 9012922 |
| Portlandite | P | 7020138 |
| Monocarboaluminate | Mc | 1000459 |
| Heminacarboaluminate | Hc | 2105252 |
| Hydrotalcite | H | 9009272 |
| Quartz | Q | 1011097 |

Tabela E-2. Composição de fases minerais, em massa, para cimentos endurecidos por QXRD ao longo do tempo em dias (d). Am indicou a fase amorfa.

| | A | B | F | C | R | E | P | Mc | Hc | H | Q | Am | R _{wp} / GOF |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|------|-----------------------|
| CI₅ - GC | | | | | | | | | | | | | |
| 3d | 3.0 | 7.6 | 1.4 | 5.3 | 2.1 | 1.1 | 14.0 | 0.2 | 0.4 | 0.5 | 0.0 | 64.5 | 8.34 / 2.89 |
| 7d | 2.0 | 5.6 | 1.1 | 3.0 | 2.6 | 1.3 | 15.7 | 2.2 | 0.4 | 0.7 | 0.0 | 65.4 | 7.93 / 2.52 |
| 28d | 1.0 | 3.6 | 1.2 | 3.2 | 2.3 | 0.0 | 16.7 | 4.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 67.6 | 9.35 / 3.42 |
| 104d | 0.9 | 3.1 | 0.8 | 2.5 | 2.0 | 0.0 | 17.4 | 3.7 | 0.4 | 0.4 | 0.0 | 68.8 | 9.88 / 3.50 |
| CI_{7.5} - GC | | | | | | | | | | | | | |
| 3d | 1.6 | 8.7 | 2.6 | 5.1 | 1.0 | 0.3 | 13.8 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 65.8 | 6.99 / 2.50 |
| 7d | 1.0 | 8.3 | 1.9 | 4.3 | 2.3 | 0.0 | 15.0 | 1.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 66.1 | 7.55 / 2.31 |
| 28d | 0.0 | 4.9 | 1.3 | 2.3 | 2.2 | 0.0 | 17.2 | 3.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 69.0 | 8.49 / 3.15 |
| 104d | 0.0 | 3.4 | 1.3 | 1.2 | 2.2 | 0.0 | 16.8 | 3.3 | 0.0 | 0.5 | 0.0 | 71.3 | 7.71 / 2.89 |
| CI₁₀ - GC | | | | | | | | | | | | | |
| 3d | 2.4 | 9.3 | 4.2 | 5.0 | 2.2 | 1.6 | 11.5 | 0.3 | 0.0 | 0.2 | 0.0 | 63.4 | 7.51 / 2.89 |
| 28d | 0.0 | 7.9 | 1.8 | 3.4 | 1.8 | 1.0 | 14.0 | 2.7 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 67.3 | 7.09 / 2.76 |
| 91d | 0.0 | 4.3 | 1.0 | 3.1 | 1.7 | 1.0 | 15.8 | 2.9 | 0.4 | 0.2 | 0.0 | 69.7 | 8.44 / 3.36 |
| CPV | | | | | | | | | | | | | |
| 3d | 2.7 | 8.6 | 0.5 | 3.5 | 0.0 | 0.5 | 12.9 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.8 | 69.1 | 7.36 / 2.77 |
| 7d | 2.3 | 3.6 | 0.8 | 3.5 | 0.0 | 1.1 | 16.1 | 1.1 | 0.4 | 0.7 | 0.3 | 70.1 | 8.85 / 2.71 |
| 28d | 1.8 | 3.4 | 0.6 | 4.0 | 0.0 | 1.4 | 18.0 | 1.2 | 0.5 | 0.8 | 0.4 | 67.8 | 8.93 / 2.72 |
| 104d | 1.1 | 1.7 | 0.4 | 4.8 | 0.0 | 0.9 | 19.0 | 3.3 | 0.5 | 0.7 | 0.5 | 67.1 | 9.93 / 3.79 |