



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

**ESTUDO DE CINZAS VOLANTES DE ALTA TEMPERATURA E DE LEITO
FLUIDIZADO VISANDO A PRODUÇÃO DE MATERIAIS SUSTENTÁVEIS A
BASE DE CIMENTO**

Carine de Souza Gonçalves

2018



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

**ESTUDO DE CINZAS VOLANTES DE ALTA TEMPERATURA E DE LEITO
FLUIDIZADO VISANDO A PRODUÇÃO DE MATERIAIS SUSTENTÁVEIS A
BASE DE CIMENTO**

Carine de Souza Gonçalves

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheira.

Orientador: Prof. Eduardo de Moraes Rego Fairbairn,
Co-Orientador: Prof.^a Camila Aparecida Abelha Rocha

Rio de Janeiro
Outubro/2018

ESTUDO DE CINZAS VOLANTES DE ALTA TEMPERATURA E DE LEITO
FLUIDIZADO VISANDO A PRODUÇÃO DE MATERIAIS SUSTENTÁVEIS A
BASE DE CIMENTO

Carine de Souza Gonçalves

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE
ENGENHARIA AMBIENTAL DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRA AMBIENTAL.

Examinada por:

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

Prof.^a Camila Aparecida Abelha Rocha, D.Sc

Prof.^a Monica Pertel, D.Sc

Prof. Romildo Dias Tolêdo Filho, D.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
OUTUBRO de 2018

Gonçalves, Carine de Souza

Estudo de Cinzas Volantes de Alta Temperatura e de Leito Fluidizado Visando a Produção de Materiais Sustentáveis a Base de Cimento/ Carine de Souza Gonçalves. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2018.

VI, 87 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Eduardo de Moraes Rego Fairbairn e Camila Aparecida Abelha Rocha.

Projeto de Graduação – UFRJ/ POLI/ Engenharia Ambiental, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 78-86.

1. Cinzas Volantes 2. Pasta de Cimento 3. Argamassa 4. Propriedades. I. Fairbairn, et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Engenharia Ambiental. III. Estudo de Cinzas Volantes de Alta Temperatura e de Leito Fluidizado Visando a Produção de Materiais Sustentáveis a Base de Cimento

DEDICATÓRIA

Ao meu avô, Celio Gonçalves, que tornou esse sonho possível. Tudo aquilo que aprendi e vivenciei ao longo da graduação, só aconteceu porque você acreditou e confiou na minha capacidade de discernir o que era melhor pra mim. Obrigada, não só, por ter me proporcionado o livre arbítrio de decidir, mas também por ter defendido a escolha que eu fiz. Espero que o fim desse ciclo seja o início de uma carreira que te orgulhe cada vez mais, aonde quer que você esteja.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, por estarem comigo em todos os momentos e por serem a base do meu ser. Sou eternamente grata por estarmos juntos nessa jornada, acertando e errando, mas sempre aprendendo e nos melhorando. Tenho muito orgulho de filha de pessoas tão maravilhosas e espero poder orgulha-los sempre.

À minha outra família, a Ramatis, que me completa por inteiro. Irmãos que reencontrei e com quem compartilho certezas, projetos e meu coração. Gratidão por vocês existirem e estarem em todas as circunstâncias me dando o suporte necessário para alcançar o caminho Verdade e contribuindo para ser quem eu sou hoje.

Aos meus amigos tchecos que me deram todo o suporte necessário para que o estágio acadêmico na República Tcheca fosse o melhor possível, sendo pacientes e amáveis a todo momento. E aos brasileiros que compartilharam essa experiência incrível que teve como frutos não só um crescimento pessoal e profissional gigantesco, mas também que proporcionou a realização desse trabalho.

Aos meus orientadores, que além de me auxiliarem muito nesse trabalho, de certo modo, também me iniciaram a engenharia civil, mostrando um mundo novo de possibilidades.

Aos meus amigos da Ambiental, que me deram todo o suporte necessário ao longo da faculdade. Toda a cumplicidade e amor envolvidos nos pequenos gestos, certamente, são um diferencial desse curso maravilhoso. Agradeço por ser parte disso e por poder contribuir para esse ambiente ser cada vez mais acolhedor, harmonioso e feliz.

Aos meus amigos do forró, que me ajudaram a extravasar as tensões da reta final da graduação libertando meu lado criativo e tornando a ida ao fundão algo mais alegre e divertido.

Por fim, agradeço a mim mesma, por não ter desistido e por ter feito o melhor que podia durante a graduação.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Ambiental.

ESTUDO DE CINZAS VOLANTES DE ALTA TEMPERATURA E DE LEITO FLUIDIZADO VISANDO A PRODUÇÃO DE MATERIAIS SUSTENTÁVEIS A BASE DE CIMENTO

Carine de Souza Gonçalves

Outubro/2018

Orientadores: Eduardo Fairbairn e Camila Rocha

Curso: Engenharia Ambiental

O uso de cinzas volantes na produção do concreto, em substituição ao cimento, vem sendo uma das formas de reduzir, simultaneamente, tanto os custos de fabricação, como as emissões de CO₂ do processo produtivo desse material. Entretanto, diferentes processos de combustão geram cinzas com propriedades distintas. Sendo assim, o principal objetivo desse trabalho foi verificar os efeitos da substituição parcial de cinzas volantes de alta temperatura (HTFA) da Usina Termoelétrica de Rybnik na Polônia, por cinzas volantes de leito fluidizado (FBCA) da Usina Termoelétrica de Alpiq na República Tcheca, em matrizes a base de cimento. Para comparar o desempenho dessas cinzas, foram utilizadas quatro proporções de material cimentício, sendo uma de referência, apenas com cimento Portland CPI, uma com substituição de 43% do cimento por HTFA e outras duas com substituição de 9 e 13% da HTFA por FBCA, mantendo-se 43% de cinzas totais. Os ensaios foram realizados tanto para pasta de cimento como para argamassa aos 2, 7, 21 e 28 dias de cura. Enquanto as pastas foram avaliadas em relação ao calor de hidratação, reologia e retração química, as argamassas passaram por testes de densidade de massa e resistência mecânica à compressão axial e tração na flexão. Os resultados obtidos mostraram não só uma redução na trabalhabilidade nas pastas de cimento com a adição de FBCA, como também uma melhoria na resistência à compressão em relação a amostra com apenas HTFA. Entretanto, apesar dos resultados serem promissores, ainda se faz necessário realizar estudos acerca de propriedades a idades avançadas de modo a garantir a viabilidade dessa substituição.

Palavras-chave: Cinza volante, Cinza de leito fluidizado, Pasta de cimento, Argamassa

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

STUDY OF HIGH TEMPERATURE FLY ASHES AND FLUIDIZED BED ASHES FOR THE PRODUCTION OF SUSTAINABLE CEMENT BASE MATERIALS

Carine de Souza Gonçalves

October/2018

Advisor: Eduardo Fairbairn and Camila Rocha

Course: Environmental Engineering

The use of fly ash in concrete production as a substitute for cement has been one of the main ways to, simultaneously, reduce both the manufacturing costs and the CO₂ emissions of the production process of this material. However, different combustion processes are able to generate ashes with different properties. Therefore, the main objective of this work was to verify the effects of the partial substitution of high temperature fly ash (HTFA) from Rybnik Thermoelectric Power Plant in Poland, by fluidized bed fly ash (FBCA) from Alpiq Thermoelectric Power Plant in the Czech Republic, in cement-based matrices. In order to compare the performance of these ashes, four proportions of cementitious material were used, the first was reference one, only with Portland cement CPI, the second was with 43% substitution of cement by HTFA and the last two were with replacement of 9 and 13% of HTFA by FBCA, keeping 43% of total ashes in each sample. The tests were performed for both cement paste and mortar at 2, 7, 21 and 28 days of cure. While the pastes were evaluated in relation to the heat of hydration, rheology and chemical retraction, the mortars underwent tests of mass density and mechanical resistance to axial compression and traction in flexion. The results showed not only a reduction in workability of the cement pastes with the addition of FBCA, but also an improvement in the compressive strength compared to the sample with only HTFA. However, although the results are promising, it is still necessary to carry out studies on properties at advanced ages in order to guarantee the feasibility of this substitution.

Keywords: high temperature fly ash, fluidized bed combustion ash, fresh properties, hardness properties.

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução	13
1.1. Considerações Iniciais	13
1.2. Justificativa	15
1.3. Objetivos	16
Capítulo 2 – Revisão de Literatura	17
2.1. Cimento Portland	17
2.2. Pozolanas	23
2.3. Sustentabilidade na Indústria Cimenteira	34
2.4. Sustentabilidade das Cinzas Volantes	42
Capítulo 3 – Materiais e Métodos	44
3.1. Caracterização dos Materiais	44
3.1.1. Cimento	44
3.1.2. Cinzas Volantes	44
3.1.3. Areia	48
3.2. Metodologia dos Ensaios com Pasta de Cimento	48
3.2.1. Dosagem	48
3.2.2. Calor de Hidratação	50
3.2.3. Reologia	52
3.2.4. Retração Química	53
3.2.5. Microscopia	54
3.3. Metodologia dos Ensaios com Argamassa	55
3.3.1. Dosagem	55
3.3.2. Densidade de Massa	57
3.3.3. Resistência à Tração na Flexão	57
3.3.4. Resistência à Compressão	58
Capítulo 4 – Resultados	59
4.1. Ensaios com Pasta de Cimento	59
4.1.1. Análise do Calor de Hidratação	59
4.1.2. Análise Reológica	62
4.1.3. Análise da Contração de Le Chatelier	64
4.1.4. Microestrutura da Pasta	67
4.2. Ensaios com argamassa	68
4.2.1. Análise da Densidade de Massa	68
4.2.2. Análise da Resistência à Compressão Axial	69

4.2.3	Análise da Resistência à Tração na Flexão.....	73
4.2.4	Análise Comparativa entre os Ensaios de Resistência Mecânica	76
	Capítulo 5 – Conclusão e Considerações finais	78
	Referências Bibliográficas	79
	Anexo I: Notação Química do Cimento	88
	Apêndice: Composição Química dos Materiais Cimentícios.....	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Morfologia das cinzas volantes (ampliação de 5000x)	44
Figura 2 – Gráfico de Distribuição de Partículas Cimentantes	45
Figura 3 – Diagrama Ternário da Composição Química das Partículas Cimentantes .	46
Figura 4 – Gráfico do Índice de Atividade Pozolânica para amostras.....	47
Figura 5 – Gráfico da Distribuição Granulométrica da Areia.....	48
Figura 6 – Produção da Pasta de Cimento	50
Figura 7 – Viskomat NT Figura 8 – Shrinkage Cone	53
<i>Figure 9 – Microscópio Eletrônico Tescan Mira 3</i>	54
Figura 10 – Gráfico da Proporção de Material Utilizado na Produção das Argamassa	55
Figura 11 – Misturador de Argamassa	56
Figura 12 – Corpos de prova produzidos para os ensaios físicos e mecânicos.....	57
Figure 13 - RATIO TEC Prüfsysteme.....	58
Figura 14 - RATIO TEC Prüfsysteme	58
Figure 15 – Gráfico do Calor de Hidratação das Pastas de Cimento	59
Figura 16 – Gráfico da Reologia das Pastas de Cimento com a relação a/mc constante	62
Figura 17 – Gráfico da Reologia das Pastas de Cimento com a relação a/mc variável	64
Figura 18 – Gráfico da Retração das Pastas de Cimento	66
Figura 19 – Microestrutura das Pastas de Cimento com FBCA após 28 dias de cura.	68
Figure 20 – Gráfico da Densidade Massa Aparente das Argamassas aos 2, 7, 14 e 28 dias.....	68
<i>Figura 21 – Gráfico da Resistência à Compressão das Argamassas aos 2, 7, 14 e 28 dias</i>	69
Figura 22 – Ábaco da relação água/material cimentante (a/c) e a Resistência à Compressão de argamassas. (ADAPTADO do British Standard Method).....	71
Figura 23 – Comparação entre a resistência à compressão das argamassas com cinzas volantes e a argamassa de referência com a relação a/c normalizada.	72
Figura 24 – Gráfico da Resistência à Tração das Argamassas aos 2, 7, 14 e 28 dias.	73
Figura 25 – Comparação dos Resultados de Resistência a Tração na flexão.....	75
Figura 26 – Percentual da resistência à compressão que equivale à resistência à tração na flexão.	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição Química do Cimento Portland.....	17
Tabela 2 - Classificação e Composição dos tipos de Cimento Portland	18
Tabela 3 – Requisitos Químicos e Físicos da NBR 12653/2014	
Fonte – Adaptado de ABNT, 2014	25
Tabela 4 – Equivalência entre as Nomenclaturas Nacionais e Internacionais	26
Tabela 5 - Terminologia das cinzas volantes a partir de seu processo produtivo	32
Tabela 6 - Características dos Substitutos do Clínquer. Fonte: Adaptado de IEA e WBCSD, 2009	40
Tabela 7 – Projeção dos Indicadores de Consumo de Clínquer e Emissões de CO ₂ .	41
Tabela 8 – Fases do Diagrama ternário dos materiais Cimentícios.....	45
Tabela 9 – Massa de Material Cimentício utilizado na confecção das pastas	49
Tabela 10 – Relação a/mc por Amostras para cada ensaio com Pasta de Cimento ...	49
Tabela 11– Composição das Argamassas utilizada para confecção das argamassas	56
Tabela 12– Relação Água/Material Cimentante e seus respectivos Torques.....	64
Tabela 13 – Perda de Resistência à compressão aos 28 dias.	70
Tabela 14 – Resultado da Normalização das Resistências à Compressão em relação ao fator a/c das amostras com cinzas volantes.....	71
Tabela 15 – Conversão do resultado do ensaio de Resistência à Compressão	74
Tabela 16 – Resultado da Resistência à Tração na flexão aos 28 dias por diferentes métodos.....	75
Tabela 17 – Correlação entre a Resistência à Tração na Flexão e a Resistência a Compressão. (ADAPTADO de FARIAS, 2008)	76

Capítulo 1 - Introdução

1.1. Considerações Iniciais

Uma vez que a população urbana mundial vem crescendo exponencialmente, as cidades passaram a se ver em um constante processo expansivo para atender seu novo número de habitantes. Além disso, os centros urbanos também tiveram que se modernizar, de modo a se adequar às novas demandas de infraestrutura. Assim, a criação de novas escolas e hospitais, bem como o redimensionamento e ampliação dos sistemas de abastecimento de água e esgoto, se torna indispensável para a manutenção dos padrões de qualidade e segurança anteriormente utilizados.

Nesse âmbito, o setor de construção civil é de extrema importância para o desenvolvimento estrutural das cidades, pois é ele quem vai operacionalizar a transformação e a adaptação dos centros urbanos à nova realidade. Dentre os diversos materiais utilizados por esse setor, o concreto é aquele que mais se destaca devido a sua ótima relação custo-benefício: alta resistência à compressão e elevada durabilidade por baixos custos de fabricação. Por esse motivo, o concreto passou a ser o material construtivo mais utilizado em todo o mundo.

Apesar das vantagens econômicas do seu processo produtivo, a fabricação do concreto é altamente impactante para o meio ambiente, não só porque suas matérias-primas são muito poluentes e não renováveis, mas também por ser um processo que demanda um grande volume de recursos naturais. Ademais, a crescente demanda do setor de construção civil por esse material faz com seus impactos sejam potencializados.

O cimento, além de ser o principal componente do concreto, é aquele que mais causa impactos ambientais negativos. Isto porque, a maior parte de seu processo produtivo deriva da reação de calcinação de rochas sedimentares calcárias que além de produzir a cal, gera, também, grandes quantidades de CO₂. Assim, tendo em vista que as exigências ambientais estão ficando cada vez mais rigorosas, e outros produtos, mais sustentáveis, estão ganhando espaço no mercado, a única saída para o concreto continuar sendo utilizado em larga escala é tornar-se ambientalmente competitivo.

As formas mais eficazes de se reduzir os impactos da produção do concreto no meio ambiente são: buscar alternativas mais sustentáveis para o processo produtivo do cimento, especialmente em relação às emissões de CO₂ oriundas da obtenção da cal, e reduzir o teor de cimento utilizado na fabricação do concreto, substituindo-o parcialmente por materiais cimentícios suplementares.

Desse modo, o uso de matérias-primas secundárias na produção do concreto, em substituição ao cimento, vem sendo uma das principais formas de se reduzir, simultaneamente, os impactos ambientais e os custos da fabricação. As cinzas volantes de usinas termelétricas, resíduos do processo de combustão, são largamente utilizadas com esse propósito por serem consideradas materiais pozolânicos, isto é, materiais que podem apresentar propriedades cimentantes em determinadas circunstâncias. Sendo assim, a substituição parcial do cimento por cinzas volantes reduz, não só as emissões de CO₂, como também os custos de produção, visto que o substituto ao cimento é um resíduo que seria descartado.

Entretanto, o desempenho do concreto varia de acordo com o tipo cinza volante utilizada no processo de fabricação. Isso ocorre porque, dependendo do material que for usado como combustível e do processo de combustão escolhido, a cinza volante pode apresentar características muito diferentes, que resultam em concretos com propriedades distintas.

A combustão convencional é aquela em que o combustível, na maioria das vezes carvão em pó, é pulverizado para dentro de uma caldeira a elevadas temperaturas. Apesar desse processo ser extremamente eficiente no quesito combustão, sua eficiência de conversão de energia térmica em elétrica ainda é reduzida, se comparada com outros métodos. Os resíduos gerados por esse processo são, predominantemente, cinzas volantes finas e bem definidas, que já são reutilizadas pela indústria cimenteira como aditivos minerais aos cimentos tradicionais por melhorarem seu desempenho e reduzirem o custo da produção.

O aumento da demanda por cimento, bem como a necessidade de torná-lo mais sustentável, fez com que a indústria cimenteira expandisse seus horizontes para resíduos de outros processos de combustão. As cinzas volantes da combustão do carvão em leito fluidizado, por exemplo, estão sendo estudadas de modo a viabilizar sua aplicação como aditivos.

Uma vez que a combustão em leito fluidizado é mais sustentável que a convencional, a inserção desse tipo de cinza na indústria cimenteira traria benefícios múltiplos. Apesar das cinzas residuárias desse processo possuírem alto teor de cal livre e sulfato de cálcio (CaSO_4), gerando problemas a longo prazo, sua atividade pozolânica é consideravelmente maior que a das cinzas volantes tradicionais. Sendo assim, a substituição parcial da cinza tradicional pela cinza de leito fluidizado pode ser uma alternativa mais eficiente para adições no cimento. Isso porque, enquanto a cinza tradicional pode atuar na redução das desvantagens da cinza de baixa qualidade, esta outra pode potencializar a atividade pozolânica da mistura.

Quando combinadas em dosagens ótimas, essas cinzas podem se complementar gerando um produto mais sustentável. Nessas condições, a presença de cal livre e anidrita é aceitável e, por isso, a substituição parcial da cinza tradicional se torna uma das formas de se controlar os teores desses componentes no cimento.

Contudo, antes das cinzas volantes de leito fluidizado serem largamente utilizadas pela indústria cimenteira, é necessário realizar diversos testes experimentais para avaliar o seu desempenho na produção do concreto. Além disso, questões como proporção de material cimentante e relação água cimento são fatores que devem ser analisados cuidadosamente para se obter um produto de melhor qualidade. Desse modo, uma vez que esse trabalho constitui uma análise superficial das propriedades físico-químicas da pasta de cimento e da argamassa à pequenas idades, os resultados obtidos apresentam limitações, principalmente, quanto a durabilidade do material produzido.

1.2. Justificativa

Esse estudo foi motivado pelo interesse em analisar os dados obtidos por meio do estágio acadêmico realizado pela aluna, nos meses de janeiro e fevereiro de 2017, no Centro de Pesquisa de Materiais Avançados, Estruturas e Tecnologia (AdMaS Center) da faculdade de Engenharia Civil da Universidade de Tecnologia de Brno, República Tcheca.

Além disso, o presente trabalho se faz importante por ser um meio de obter mais informações acerca do comportamento das adições de cinzas volantes de leito

fluidizado no cimento. Esse tipo de cinza é uma alternativa mais ecológica às cinzas volantes tradicionais (já largamente utilizadas pela indústria cimentícia) que ainda precisa ser melhor estudada.

Uma vez que o processo produtivo do cimento é altamente produtor de gases de efeito estufa, pesquisas que se dispõem a encontrar soluções que gerem menos emissões contribuem para a produção de cimentos mais sustentáveis. Sendo assim, a utilização de cinzas volantes de leito fluidizado como adição ao cimento não só promove destinação para um resíduo que não era aproveitado, como também reduz a pegada de carbono do produto final, por ser um material cujo o uso não é contabilizado no cálculo de emissões.

1.3. Objetivos

Sendo assim, o presente Trabalho de Conclusão de Curso tem como objetivo principal verificar a viabilidade de se substituir, parcialmente, a cinza volante de alta temperatura pela cinza volante de leito fluidizado em matrizes a base de cimento. Além disso, esse trabalho tem como objetivos específicos:

- Analisar os resultados de caracterização os materiais (cimento, cinzas volantes e areia) por meio técnicas de microscopia eletrônica de varredura, composição granulométrica, índice de atividade pozolânica e composição química.
- Analisar os resultados das seguintes técnicas para ensaios realizados com pasta de cimento: Reologia, Retração Química e Calorimetria semi-adiabática.
- Analisar os resultados das seguintes técnicas para ensaios realizados com argamassa: Densidade de Massa, Resistência à Compressão Axial e Resistência a Compressão na Flexão.

Capítulo 2 – Revisão de Literatura

2.1. Cimento Portland

O cimento do tipo Portland é um aglomerante hidráulico produzido a partir do clínquer triturado, com a adição de algumas frações de gesso (DE FARIA, 2004). Os principais componentes do clínquer são a cal (CaO), proveniente da queima do calcário, e a sílica (SiO_2), extraída de compostos argilosos. A combinação da cal com os óxidos oriundos da argila e água origina compostos como silicatos e aluminatos de cálcio, praticamente eliminando a presença de cal livre no cimento. A seguir, a *Tabela 1*, além de apresentar os componentes e sua representatividade no cimento Portland, mostra também a composição química dos elementos e sua correspondente sigla na notação química do cimento (anexo 1).

Cimento Portland	Componentes	Composição	Sigla	Porcentagem
Clínquer	Silicato de Tricálcico (<i>Alita</i>)	$3CaO.SiO_2$	C_3S	42% a 60%
	Silicato de Bicálcico (<i>Belita</i>)	$2CaO.SiO_2$	C_2S	14% a 35%
	Aluminato Tricálcico (<i>Aluminato</i>)	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A	6% a 13%
	Ferroaluminato Tetracálcico (<i>Ferrito</i>)	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_4AF	5% a 10%
	Outros Componentes			≈ 10%
Gesso	Gipsita	$CaSO_4.2H_2O$	$C\bar{S}H_2$	3% a 5% ≈ 5%

Tabela 1- Composição Química do Cimento Portland
Fonte: Adaptado de DE FARIA, 2004

Os componentes C_3S e C_2S são fundamentais na composição química do cimento, por serem eles, os principais responsáveis pela resistência mecânica da pasta. O C_3A é o componente que se hidrata mais rapidamente, apesar de ter pouca contribuição para a resistência mecânica da pasta, já o C_4AF praticamente não contribui para a resistência da pasta a longo prazo, tendo a função de equilibrar a composição química da pasta por apresentar boa estabilidade química (MEHTA & MONTEIRO, 1994).

Na maioria das vezes o cimento Portland é composto por clínquer, gesso e adições minerais (filler, escória e Pozolanas), como exposto na *Tabela 2*. Entretanto, a proporção desses componentes bem como sua finura e o uso de adições, influenciam diretamente na evolução das propriedades do concreto. A

porcentagem dos compostos presentes no cimento é determinada em função de sua aplicação e das características desejadas. A utilização de siglas para identificar a composição estimada de a cada tipo de cimento não só auxilia na identificação das características do material, como também o padroniza, facilitando assim, seu uso e comércio.

Classificação do Cimento Portland	Sigla	COMPONENTES						Total
		Clínquer	Gesso (Sulfatos de Cálcio)	Adições Minerais			Sub Total	
				Escória (Alto Forno)	Pozolana	Fillers		
Cimento Portland Comum	CP I	95% a 97%		-	-	-	-	100%
Cimento Portland Comum com Adição	CP I-S	90% a 96%		-	-	-	1% a 5%	100%
Cimento Portland Composto com Filler	CP II F	85% a 91%		-	-	6% a 10%	6% a 10%	100%
Cimento Portland Composto com Escória	CP II E	51% a 91%	3% a 5%	6% a 34%	-	0% a 10%	6% a 44%	100%
Cimento Portland Composto com Pozolana	CP II Z	71% a 91%		-	6% a 14%	0% a 10%	6% a 24%	100%
Cimento Portland de Alto Forno	CP III	20% a 62%		35% a 70%	-	0% a 5%	35% a 75%	100%
Cimento Portland Pozolânico	CP IV	40% a 82%		-	15% a 50%	0% a 5%	15% a 55%	100%
Cimento Portland de Alta Resistência Inicia	CP V-ARI	90% a 97%		-	-	0% a 5%	0% a 5%	100%

*Tabela 2 - Classificação e Composição dos tipos de Cimento Portland
Fonte – Adaptado de DE FARIA, 2004*

- **Hidratação do Cimento**

Segundo MEHTA & MONETEIRO (2008), a hidratação dos componentes do cimento pode ocorrer através de dois mecanismos. O primeiro se dá em estágios iniciais da hidratação e é chamado de dissolução-precipitação pois, além de envolver a dissolução de compostos anidros em seus constituintes iônicos, também possibilita uma eventual precipitação de hidratos resultantes da solução supersaturada. Já em estágios posteriores, uma vez que a mobilidade iônica se torna restrita, a hidratação passa a ocorrer na superfície das partículas, caracterizando assim o mecanismo de hidratação no estado sólido, ou topoquímico.

Além disso, o desenvolvimento da hidratação do cimento Portland depende basicamente de três processos: taxa de dissolução das fases envolvidas; taxa de nucleação e crescimento de cristais dos hidratos formados; taxa de difusão de água e íons dissolvidos através do material hidratado já formado (LEA, 2004).

Esses processos representam a cinética da reação de hidratação, isto é, a velocidade com a qual a reação se desenvolve.

A reação de hidratação do cimento com a água é tanto exotérmica como termoativada. Isso se dá devido a inter-relação do calor liberado ao se hidratar o cimento e a velocidade com que a reação ocorre. Isto quer dizer que ao mesmo tempo em que os campos térmicos da massa de concreto são alterados pela evolução da reação, a própria cinética desta reação é alterada em função da temperatura do concreto aquecido (DE FARIA, 2004). Desse modo, o processo de hidratação depende do tipo e da finura do cimento, da relação entre água e cimento (a/c), da temperatura de cura e da presença de aditivos químicos e minerais (GONÇALVES, et al. 2006).

Misturando-se certa quantidade de água ao cimento obtém-se a pasta, mistura que vai perdendo sua característica plástica com o tempo, até ficar completamente endurecida. No primeiro momento desse processo ocorre o enrijecimento da pasta plástica através da perda gradual de consistência. Uma vez que a pasta deixa de ser trabalhável, inicia-se a chamada pega, intervalo de tempo em que a pasta deixa de ser plástica até se tornar totalmente sólida (MEHTA & MONTEIRO, 2008). Após a pega inicia-se a fase de endurecimento, ou ganho de resistência, período no qual as reações no interior da pasta prosseguem, aumentando a coesão (DE PAULA, 2006).

Segundo JUSTNES et al. (1998), o instante em que a pasta deixa de ser um fluido e se torna um sólido pode ocorrer tanto a durante a pega, como, ocasionalmente, após a pega. Essa imprecisão do momento exato da transição de estados, é decorrente da arbitrariedade na aferição do tempo de pega. Assim, esse instante particular, ficou conhecido na literatura como patamar de percolação.

Tendo em vista que o cimento Portland é composto por uma mistura de vários compostos, o processo de hidratação consiste em reações simultâneas dos compostos anidros com a água. Entretanto, a velocidade de hidratação desses compostos não é necessariamente a mesma. Os aluminatos, por exemplo, hidratam-se muito mais rapidamente do que os silicatos e, por isso, estão diretamente relacionados às características de enrijecimento e pega de uma pasta de cimento. Já os silicatos atuam predominantemente na determinação de

características de endurecimento, isto é, taxas de desenvolvimento da resistência. (MEHTA & MONTEIRO, 2008)

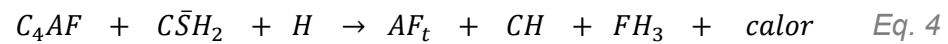
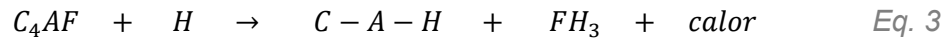
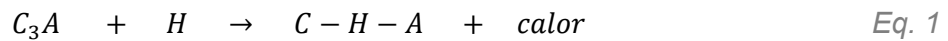
De modo a melhor compreender as alterações físico químicas da hidratação do cimento, as reações de hidratação dos aluminatos (C_3A e C_4AF) e silicatos (C_2S e C_3S) foram analisadas separadamente.

Hidratação dos Aluminatos

O C_3A reage de forma imediata com a água liberando uma grande quantidade de calor de hidratação e formando estruturas cristalinas de aluminatos de cálcio hidratados (C-A-H) (Eq. 1) tais como C_3AH_6 , C_4AH_{19} e C_2AH_8 . Uma vez que a reação desse aluminato é extremamente rápida, o seu uso para fins construtivos requer adições que retardem o início da pega e aumentem a trabalhabilidade da pasta durante os instantes iniciais da hidratação. No geral, a gipsita ($C\bar{S}H_2$) é o componente do cimento desempenha essa função.

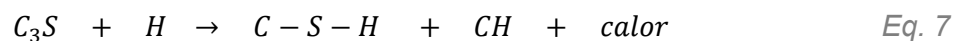
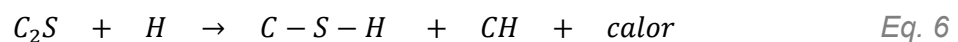
A reação de hidratação do C_3A com adição de $C\bar{S}H_2$ gera como produto a etringita (AF_t) (Eq.2), componente morfológico de formato prismático acircular, responsável pelo enrijecimento, pela pega e pelo desenvolvimento da resistência inicial da pasta. Contudo, se o teor de $C\bar{S}H_2$ na pasta for muito maior do que o de C_3A , ocorre o fenômeno conhecido como falsa pega, onde a solução fica supersaturada com íons de cálcio e sulfato levando a rápida formação de cristais de gipsita com uma correspondente perda de consistência. Desse modo, a relação ótima entre A/\bar{S} é um fator de extrema importância na reação de hidratação do cimento. (MEHTA & MONTEIRO, 2008)

A reação de hidratação do C_4AF , além de também formar os C-A-H, produz, através da substituição parcial da alumina pelo ferro, o ferroaluminato de cálcio hidratado (FH_3) (Eq. 3). A adição de $C\bar{S}H_2$ a hidratação do C_4AF , além de gerar produtos semelhantes aos da reação sem esse aditivo, gera também a AF_t (Eq.4). Quando a AF_t formada pela (eq.2 e 4), reage com o C_3A e o C_4AF remanescentes, o ferro passa também a substituir parte da alumina desses componentes e forma os chamados monosulfaluminatos de cálcio hidratados (AF_m) e CH (Eq.5). (RAMEZANIANPOUR, 2014)



Hidratação dos Silicatos

A reação de hidratação do C_2S e do C_3S (Eq. 6 e 7) tem como produtos o hidróxido de cálcio (CH) e silicatos de cálcio hidratados (C-S-H). O C-S-H possui estequiometria variável (por isso a representação com traços) e, apesar de estruturalmente semelhante, possui diferenças principalmente nos quesitos: relação cálcio/sílica e teor de água quimicamente combinada. Entretanto, uma vez que a estrutura morfológica, que é o fator determinante para as propriedades físicas, não muda muito, as diferenças de composição entre os silicatos de cálcio hidratados têm baixo efeito nas características do produto formado. (METHA & MONTEIRO, 2008)



Em geral, o C-S-H é uma substância muito amorfa que forma um sólido poroso com características de um gel rígido. Assim, esse componente apresenta uma alta área superficial específica que proporciona a propriedade adesiva característica da pasta de cimento. Sendo esse componente aquele que possui maior representatividade na pasta de

cimento hidratada, ele pode ser considerado, portanto, a fase de maior importância na determinação das propriedades da pasta.

Os cristais de CH, também chamados de portlandita, apresentam uma estequiometria bem definida, formando estruturas morfológicas hexagonais prismáticas. Se comparado com o C-S-H, o CH apresenta uma área superficial significativamente mais baixa e por isso, contribui menos para a resistência da pasta. Além disso, por ser um componente de caráter básico, o CH pode atuar como uma solução à alguns tipos de ataques químicos, aumentando assim a durabilidade da pasta de cimento. Entretanto, o excesso de CH na pasta pode reduzir a resistência. Para evitar isso, algumas normas recomendam o uso de Pozolanas para remover o excedente de CH da pasta. (METHA & MONTEIRO, 2008)

O conhecimento dos componentes do cimento é de fundamental importância para a análise da evolução da reação de hidratação (DE FARIA, 2004). Sendo assim, qualquer modificação em sua composição pode vir a alterar os produtos da reação, e conseqüentemente, a taxa de geração de calor durante o período de hidratação.

Conhecendo-se a quantidade total de cimento e a quantidade de cimento não hidratado, é possível estimar o grau de hidratação da mistura em determinado instante de tempo. Este parâmetro pode ser utilizado para acompanhar a evolução da reação. Além disso, se associado a diferentes tempos da reação, também pode ser relacionado a cinética de hidratação.

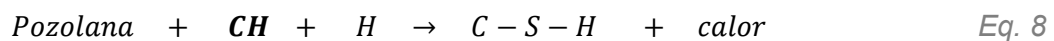
Outro parâmetro relevante durante o processo de hidratação do cimento é a Energia de Ativação, isto é, a energia necessária para que a reação ocorra. Cada mistura possui sua respectiva energia de ativação pois ela é determinada a partir de uma função que relaciona a modificação de uma propriedade particular, ao longo do tempo, a uma determinada temperatura. Assim, a energia de ativação de uma mistura, é o parâmetro que mede a sensibilidade de uma reação à temperatura (DE FARIA, 2004).

Dada a variedade de parâmetros e fatores que influenciam a reação de hidratação do cimento, a comunidade científica se dedica a estudar as mais

diversas combinações de cenário, desde alterações na composição química do cimento (e seus aditivos), até a forma como os resultados são aferidos. Os estudos acerca de novos aditivos, e a busca de suas proporções ótimas, vêm ganhando destaque no meio acadêmico.

2.2. Pozolanas

De acordo com a NBR 12.635/2014 e com a ASTM C 618-15/1978 pozolanas são materiais silicosos ou silicoaluminosos que, por si só, possuem pouca ou nenhuma propriedade cimentícia, mas que, quando finamente divididos e na presença de umidade, reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades cimentantes (Eq. 8).



O principal produto da reação pozolânica, geralmente produzido em maior quantidade, é o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), composto também produzido pela hidratação dos silicatos de cálcio do cimento Portland. Além disso, se a pozolana possuir alumínio e ferro em sua composição, produtos como o aluminato de cálcio hidratado e o ferroaluminato de cálcio hidratado também podem ser formados. Desse modo, os compostos produzidos pela reação de hidratação do cimento também são passíveis de serem produzidos pela reação pozolânica.

A diferença essencial entre a reação pozolânica e as reações que envolvem a hidratação do cimento Portland isoladamente, não está na composição de seus produtos de hidratação, mas sim na taxa com que eles são formados (METHA, 1987). Apesar de ser mais lenta, se comparada com a hidratação do cimento, a reação pozolânica ocorre mais rapidamente na superfície das partículas de adição mineral do que em seu interior. Isso se dá porque quando os óxidos do material pozolânico reagem com a água e com o hidróxido de cálcio, surge uma camada de C-S-H ao redor da partícula, dificultando o acesso aos óxidos da parte mais interna. Sendo assim, a taxa de desenvolvimento de resistência e o calor de hidratação da reação pozolânica ocorrem de forma lenta.

Outra peculiaridade da reação pozolânica é a sua dependência da reação de hidratação do cimento para ocorrer. As duas reações se relacionam através do hidróxido de cálcio que é, ao mesmo tempo, produto da hidratação do cimento e reagente da reação pozolânica. Desse modo, pode se dizer que o início da hidratação do cimento é um pré-requisito para a que a reação pozolânica se desenvolva e a atividade pozolânica é a capacidade da pozolana reagir.

A atividade pozolânica de uma mistura pode ser classificada em termos de propriedades químicas, físicas e mecânicas. A classificação da atividade pozolânica por métodos químicos se dá através da determinação de cal consumida pela reação pozolânica, já os métodos físicos buscam determinar as fases cristalinas da sílica, por ensaios de difração de raio-X, e a quantidade de cal na mistura por análise termogravimétrica. Os métodos mecânicos visam expressar a atividade pozolânica em termos de resistência à compressão.

Sendo observado que o consumo de hidróxido de cálcio não tem relação direta com a resistência mecânica e que, a resistência em misturas de cal (ou cimento) se dá mais lentamente com a incorporação de aditivos, é possível concluir que os resultados dos diferentes métodos têm pouca correlação (COOK 1986a apud SOUZA 2004). Entretanto, é importante destacar que a redução do hidróxido de cálcio na mistura é decorrente de um aumento na produção de C-S-H, levando a um produto de maior resistência.

- ***Classificação das Pozolanas***

Os materiais pozolânicos podem ser de origem natural ou artificial. As Pozolanas Naturais são rochas ou solos que não necessitam, para seu emprego, de nenhum outro processo além da moagem. São de origem vulcânica, geralmente de caráter petrográfico ácido ou de origem sedimentar com atividade pozolânica. As Pozolanas Artificiais são materiais provenientes de tratamento térmico (argilas calcinadas) ou subprodutos industriais com atividade pozolânica, como a cinza volante, cinza de casca de arroz, sílica ativa, entre outras (ABNT, 2014). Existem também os materiais superpozolânicos, que possuem alta reatividade, como: sílica ativa, metacaulim e cinza de casca de arroz predominantemente amorfa.

Materiais amorfos, com ligações estruturais fracas e instáveis, possuem maior reatividade pois possuem componentes óxidos mais vulneráveis. Assim, em presença de hidróxido de cálcio, a sílica e a alumina reagem facilmente durante a reação pozolânica (MONTANHEIRO et al., 2003). Já materiais que apresentam alguma cristalinidade, como vidro vulcânico e argilas calcinadas, são menos reativos e caracterizam Pozolanas mais fracas.

Os materiais pozolânicos podem ser classificados por sua origem, ou de forma mais detalhada, através de normas técnicas, levando em consideração suas características físico-químicas, como mostra a *Tabela 3*. Assim, conhecer a sua composição química e as propriedades físicas é imprescindível para a utilização de qualquer material em processos industriais, visto que são fatores que influem diretamente na qualidade do produto final. Desse modo, uma classificação precisa é de extrema importância, pois não só evita erros como também otimiza o processo, tornando-o mais eficiente.

Segundo a norma brasileira que caracteriza os materiais pozolânicos NBR 12.653/2014, existem três classes de materiais:

- Classe N - pozolanas naturais como cinzas vulcânicas e argilas calcinadas;
- Classe C - cinzas volantes residuárias da combustão de carvão;
- Classe E - quaisquer pozolana que não se enquadre em N ou C.

Propriedades	Parâmetros	Classes de Material Pozolânico		
		N	C	E
Químicas	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ , % mín	70	70	50
	SO ₃ , % máx	4,0	5,0	5,0
	Teor de Umidade, % máx	3,0	3,0	3,0
	Perda ao Fogo, % máx	10,0	6,0	6,0
	Álcali Disponível em Na ₂ O, % máx	1,5	1,5	1,5
Físicas	Material Retido na Peneira 45µm, % máx	20	20	20
	Índice de desempenho com Cimento Portland a 28 dias, em relação ao controle, % mín	90	90	90
	Atividade Pozolânica com a cal aos 7 dias, em MPa	6	6	6

*Tabela 3 – Requisitos Químicos e Físicos da NBR 12653/2014
Fonte – Adaptado de ABNT, 2014*

Além da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), outras instituições também tem a finalidade de dar diretrizes a processos e a produtos, prezando

pela qualidade da operação e do resultado final. Entretanto, apesar de serem classificados pelos mesmos parâmetros, a nomenclatura varia de norma para norma. A *Tabela 4* mostra a equivalência da classificação pela NBR 12 635/2014 e a C 618/1978 da Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM).

ABNT	ASTM
<i>Classe N</i>	<i>Classe N</i>
<i>Classe C</i>	<i>Classe F</i>
<i>Classe E</i>	<i>Classe C</i>

Tabela 4 – Equivalência entre as Nomenclaturas Nacionais e Internacionais

- **Aditivos Minerais**

Devido a suas propriedades cimentantes, e custo mais baixo, os materiais pozolânicos são utilizados na produção do concreto como aditivos. Além das Pozolanas, outros materiais também são utilizados com aditivos minerais para promover melhores desempenhos, tais como: *Materiais Cimentantes*, que não necessitam do hidróxido de cálcio presente no cimento Portland para formar produtos cimentantes como C-S-H, e *Fillers*, que tem unicamente função de proporcionar o empacotamento granulométrico.

Os aditivos minerais podem ser classificados de acordo com suas propriedades. As escórias granuladas de alto forno possuem características cimentantes, entretanto, se forem resfriadas lentamente passam a adquirir aspectos pozolânicos de pouca reatividade, assim como as cinzas de casca de arroz predominantemente cristalinas. As cinzas volantes com baixo teor de cálcio ($\text{CaO} < 10\%$), argilas calcinadas e cinzas vulcânicas são consideradas Pozolanas Comuns. Já as cinzas volantes com alto teor de cálcio ($\text{CaO} \geq 10\%$) apresentam tanto características pozolânicas como cimentantes. Além desses aditivos minerais, o calcário, o pó de quartzo e o pó de pedra, são usados como aditivos não reativos com a função de fillers. (DAL MOLIN, 2005)

Os efeitos causados pelas adições minerais ao cimento alteram de forma significativa as propriedades do concreto. Isto se dá devido ao tamanho reduzido das partículas adicionadas à mistura e as características pozolânicas inerentes de tais adições. Entretanto, a eficácia desses aditivos depende tanto da quantidade utilizada como das condições de cura e da composição mineralógica

e granulométrica dos materiais utilizados. Sendo assim, diferentes combinações desses parâmetros podem resultar em propriedades distintas, seja no concreto fresco ou em seu estado endurecido.

Os aspectos reológicos do concreto fresco são influenciados diretamente pelos fenômenos de superfície, quanto maior a superfície de contato dos grãos maior é a viscosidade e a coesão associadas. A adição de aditivos minerais potencializa essa propriedade devido ao seu menor diâmetro (em relação ao cimento) apresentando, portanto, maior superfície de grãos. Além disso, por possuírem menor massa específica, as cinzas volantes proporcionam um aumento no volume da pasta com adição, quando a substituição é feita em massa. O aumento do volume de sólidos na pasta gera, conseqüentemente, um aumento na razão volume de sólido por volume de água e, portanto, resulta em uma pasta de menor plasticidade.

As pequenas partículas em grande número, agem como bloqueadoras de poros, aumentando o contato sólido-sólido. Dessa forma, os concretos com adição tendem a ser mais coesos, com redução considerável da tendência à segregação e exsudação, quando comparados a concretos sem adição. (MALE, 1989)

A demanda de água necessária para a mistura também é um fator que alterado pela adição de aditivos minerais. A forma e a superfície específica, bem como a quantidade de aditivos, determinam a redução no consumo de água. As cinzas volantes, diferentemente da maioria dos aditivos, reduzem a quantidade de água demandada (devido ao seu pequeno diâmetro e seu formato esférico) e proporcionam uma melhor dispersão das partículas de cimento na mistura. Para uma mesma trabalhabilidade, a redução na demanda de água pode variar de 5% a 15%. (NEVILLE, 1997)

As adições minerais são, na verdade, substituições de parte do cimento empregado na fabricação do concreto. Assim, uma vez que ocorre uma redução na quantidade de clínquer da mistura a reação de hidratação passa a liberar menos calor. Quando o aditivo é uma pozolana, essa redução na liberação de calor ocorre porque além da reação pozolânica ser mais lenta que a reação de hidratação, ela só se dá após a formação de hidróxido de cálcio formado pela hidratação do cimento. Desse modo, os picos de liberação de calor são

defasados e, portanto, não se somam por completo. Como o calor gerado pela reação de hidratação do cimento vai sendo dissipado a medida em que vai sendo liberado, quando a reação pozolânica finalmente ocorrer, a parcela disponível do calor referente a hidratação do cimento será menor. Então, ao completar a hidratação da mistura com adição de aditivos minerais a taxa de liberação de calor de hidratação será menor que a taxa de calor de hidratação de uma mistura sem aditivos.

Quando a substituição é feita por aditivos não pozolânicos como escória, que quase não libera calor quando reage, e fillers, materiais inertes, o calor gerado pela mistura é significativamente menor. Assim, ao retirar uma determinada quantidade de clínquer, o calor gerado será quase proporcional a quantidade de clínquer remanescente.

Para ensaios de calorimetria com pastas com relação água/material cimentante igual a 0,24, analisados durante 72 horas, a substituição de 25% de cimento por cinzas volantes reduziu em 16% o valor acumulado de calor liberado e para substituição de 45% a redução foi de 36%. (POON et al. 2000). Se a substituição do cimento fosse por um material não pozolânico, a redução do calor liberado seria aproximadamente igual ao nível de material substituído. Por outro lado, se fosse utilizado uma superpozolana, como sílica ativa, o calor liberado acumulado poderia ser maior do que o de uma matriz sem pozolana. Isso ocorre em função da alta reatividade desse tipo de aditivo, fazendo com que mais calor seja liberado pela reação.

Após endurecido, o concreto continua sendo beneficiado pelas adições minerais. Propriedades como resistência à compressão e à tração tornam-se mais eficientes dependendo do tamanho e composição química dos aditivos, condições de cura e proporção do concreto. A durabilidade também é outro fator que sofre melhorias consideráveis, visto que as adições diminuem a porosidade capilar, aumentam a resistência aos sulfatos, inibem ou reduzem reações álcali-agregados e reduzem a penetração de cloretos, aumentando a resistividade e prevenindo a corrosão.

O aumento da durabilidade química e da resistência mecânica de concretos com adição mineral está relacionado ao refinamento dos poros da pasta de cimento. Uma vez que as partículas de material pozolânico tendem a possuir

granulometria inferior ao cimento, ao serem inseridas na mistura ela contribuem para a redução do tamanho dos poros, aumentando a resistência e diminuindo a permeabilidade do concreto. (METHA, 1987)

Os aditivos minerais, tanto fileres, quanto pozolanas, dependendo da sua dosagem, proporcionam melhorias na reologia, na pega e endurecimento, na porosidade e na resistência às ações físicas, químicas e mecânicas. Além disso, proporcionam regularidade na qualidade da fabricação, ampliação do campo de aplicação e diminuição do custo do concreto.

- **Cinzas Volantes**

As cinzas volantes são resíduos pozolânicos produzidos por processos de combustão de carvão. O principal setor que contribui para a geração desse subproduto é o setor elétrico que se utiliza do alto poder calorífico do carvão para gerar energia térmica que, posteriormente, é convertida em energia elétrica e distribuída para rede. Além das cinzas volantes, a combustão do carvão também tem como produto gases com alto teor de dióxido de enxofre (SO_2) que são extremamente nocivos, tanto para saúde humana, quanto para a qualidade do ar. Desse modo, essas usinas são equipadas com tecnologias de dessulfurização de gases da combustão (FGD) que removem o SO_2 através de reações que produzem gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

As termoelétricas definem o tipo de combustão em função, principalmente, da qualidade do carvão que será queimado nos fornos da usina. Isso se deve ao fato de que a tecnologia utilizada no processo de combustão é ajustada tanto às características da matéria prima utilizada, quanto as especificações técnicas e ambientais dos resíduos gerados. Desse modo, as propriedades das cinzas volantes estão relacionadas não só com o tipo de carvão, mas também com o processo de combustão utilizado.

No processo de combustão pulverizada, antes de ser queimado, o carvão é moído e transformado em um pó fino, aumentando substancialmente a eficiência da combustão e conversão. A maioria das tecnologias modernas de combustão pulverizada atinge 99% de eficiência na combustão. A eficiência de conversão da energia térmica em energia elétrica pode chegar a 43%, no caso de plantas com ciclo a vapor supercrítico (temperatura entre 700°C e 720°C). Ganhos

adicionais de eficiência podem ser alcançados, mas atualmente o encarecimento do sistema não os justifica. (ANEEL, 2018)

Nestes sistemas de combustão de carvão pulverizado, o carvão em pó é soprado para a câmara de combustão de uma caldeira, onde é queimado a altas temperaturas entre 1200 e 1600°C, sendo o tempo de permanência das partículas em chama oxidante, em média de dois segundos, condição suficiente para a fusão total ou parcial da matéria mineral. (SILVA et al., 1999) Esse processo aquece a água nos tubos da caldeira de modo a evaporá-la. O vapor d'água sob pressão é então passado por uma turbina para ser convertido em energia elétrica.

Um dos resíduos da combustão de carvão pulverizado são as HTFAs, correspondendo a cerca de 85% do total de cinzas produzidas (SILVA et al., 1999). Por apresentarem textura fina, as cinzas volantes são arrastadas pelos gases de combustão das fornalhas da caldeira e recolhidas mecanicamente ou por meio de precipitadores eletroestáticos.

Já o processo de combustão em leito fluidizado permite a redução de enxofre (até 90%) e de NOx (70-80%), pelo emprego de partículas calcárias (ricas em cal e óxido sulfúrico) e de temperaturas inferiores ao processo convencional de pulverização. Essa tecnologia tem como vantagem não só redução de enxofre, se comparado com a combustão de carvão pulverizado, sem perdas de eficiência térmica, mas também a capacidade de queimar resíduos e carvões de baixa qualidade, com baixo índice de emissões. (ANEEL, 2018)

A combustão de carvão por meio de um leito fluidizado se dá através da injeção contínua de partículas de carvão num leito de material inerte, como a areia ou cinzas de carvão, que mantido a uma temperatura de cerca de 800°C é fluidizado com o ar. As partículas do carvão são misturadas ao material inerte, que necessita de constante suprimento de energia para manter a temperatura do meio acima do ponto de ignição. Essas partículas de carvão liberam material volátil – cinzas volantes – que pode queimar nas vizinhanças da partícula ou difundir-se para outras regiões do leito. (SAMANIEGO, 2011) As peculiaridades desse tipo de combustão, como a presença de material inerte e queima a baixas temperaturas, fazem com que as cinzas desse processo apresentem características muito distintas, principalmente no quesito morfologia.

A elevada capacidade térmica dos leitos fluidizados e os altos coeficientes de transferência de calor entre os particulados permitem manter baixa quantidade de combustível no leito, de modo a manter-se temperaturas de processo relativamente baixas. Como consequência evita-se a fusão de cinzas, devolatilização em teores significativos de sais corrosivos presentes no carvão, e limita-se a formação de óxidos de nitrogênio, também causadores de chuva ácida. (THOBER & CUNHA, 1978)

Uma vez que os processos de combustão do carvão nas usinas termoelétricas são distintos, algumas das características como morfologia, composição e atividade pozolânica podem ser alvo de diferenças significativas entre as cinzas volantes produzidas.

As diferenças essenciais entre estes tipos de cinza são principalmente teores mais altos de SO_3 , CaO livre (composto altamente reativo) e, às vezes, maior perda na ignição de cinzas da combustão em leito fluidizado em relação às cinzas de alta temperatura. Além disso, enquanto as cinzas volantes tradicionais apenas apresentam atividade pozolânica, as cinzas fluidizadas, não só são mais reativas, como também são capazes de endurecer por simples mistura com água sem qualquer outros aditivos e ingredientes. Essas características da cinza de leito fluidizado são decorrentes principalmente da baixa temperatura de queima que contribui para grandes quantidades de anidrita e CaO livre, tornando essa cinza um material altamente reativo. (ŠILER, et al. 2005)

Na República Tcheca, cerca de 1,5 milhões de toneladas de FBCA são produzidas anualmente (ŠKVÁRA, et al. 2016). A escolha pela combustão do carvão em leito fluidizado pode ser devido tanto à baixa qualidade do carvão disponível na região, quanto a necessidade de atender os padrões ambientais de emissão cada vez mais rigorosos. Desse modo, a crescente oferta desse resíduo sem uma demanda específica, fez com que esse tipo de cinza, anteriormente desprezado, começasse a ser mais estudado de modo a verificar a viabilidade de seu reuso.

A *Tabela 5* mostra as diferentes nomenclaturas de cinza volantes encontradas na literatura técnica atual. Uma vez que as pesquisas acerca das FBCA são recentes, ainda não há uma padronização das terminologias utilizadas para essa cinza.

Tipo de Combustão	Característica	Terminologia da Cinza
Combustão à Altas Temperaturas	Gerada durante a combustão do carvão	Cinza Volante
Combustão em Leito Fluidizado	Gerada durante a combustão do carvão	Cinza FBC
		Cinza CFBC
		Cinza CFBC Parcialmente Sulfatada
		Produto do FGD
	Gerada durante a combustão de carvão com calcário	Cinza CFBC de xisto de solo
		Cinza Sulfocálcica
		Material gasto do CFBC
		Cinza Pesada CFBC
Resíduos nas barras da grelha do leito fluidizado		

Tabela 5 - Terminologia das cinzas volantes a partir de seu processo produtivo (Adaptada de ŠKVÁRA, et al. 2016).

Entretanto, os pesquisadores concordam que as cinzas da combustão em leito fluidizado, ao contrário das HTFA, também podem ser chamadas de cinzas sulfocálcicas, devido a presença de sulfato de cálcio (CaSO_4) em sua composição. O mecanismo de formação dessas se dá através da decomposição do calcário (Eq. 9) e a subsequente sulfatação do CaO (Eq. 10). O produto final desse processo contém na superfície das partículas, CaSO_4 , e em seu interior, CaO (ANTHONY & GRANATSTEIN, 2001). De acordo com esta ideia, se o CaCO_3 é compacto, as partículas de CaSO_4 envolvem partículas de CaO. Entretanto, se houverem fissuras no CaCO_3 , o processo de sulfatação é quase totalmente realizado, gerando, neste caso, cinzas com um teor de CaO mínimo (SKVARA, et al. 2016).



Assim, o produto da combustão é composto por uma mistura heterogênea de CaO livre, anidrita de alta temperatura, partículas de alumino-silicato parcialmente sinterizadas e CaSO₄. Esses componentes em contato com água, produzem Ca(OH)₂, etringita e uma pequena quantidade de C-S-H. Ao contrário do que é observado nas HTFA, nenhuma fase vítrea surge durante o processo de combustão. No entanto, uma transformação em produtos parcialmente sinterizados contendo Si, Al, Fe e outros elementos ocorre. (SKVARA, et al. 2016)

Desse modo, os principais componentes do cimento (C₂S, C₃S, C₃A, C₄AF e CaSO₄) também podem ser encontrados nas FBCA, uma vez que também são produtos da reação da CaO com os componentes minerais não combustíveis presentes no carvão. Entretanto, de acordo com as normas internacionais EN 450-1 e EN 206-1 a FBCA não pode ser usada para a produção de concreto. Por outro lado, essa cinza pode ser utilizada como substituto do gesso (HAVLICA, 1998).

O principal aditivo misturado ao clínquer Portland para produzir o cimento Portland é o gesso, material composto principalmente por sulfato de cálcio di-hidratado (CaSO₄.2H₂O), também conhecido como gipsita (C \bar{S} H₂), e por sulfato de cálcio hemidratado (CaSO₄.0,5H₂O). Esse componente possui íons sulfato que influenciam diretamente a cinética da reação de hidratação do C₃A formando a AF_t e permitindo a trabalhabilidade do cimento (ŠILER, et al. 2015). Embora o principal objetivo do C \bar{S} H₂ no cimento Portland seja retardar a hidratação dos aluminatos, principalmente o C₃A, um efeito colateral desse componente na pasta é a aceleração da hidratação do C₃S, sem o qual os cimentos industriais endureceriam a uma taxa mais lenta (MEHTA & MONTEIRO, 2008).

No início da reação de hidratação, os sulfatos mais solúveis entram em solução e começam a reagir rapidamente com o C₃A. Com o objetivo de propiciar uma sequência de hidratação que resulta em um ganho adequado de resistência, a concentração de sulfatos em solução durante a hidratação inicial deve ser suficiente para reagir com os aluminatos que estão entrando em solução. Em caso de haver um balanço deficiente de sulfato, a hidratação descontrolada do aluminato durante os primeiros minutos pode resultar em uma hidratação

consideravelmente retardada dos silicatos de cálcio, prolongando o tempo de pega e diminuindo a resistência (ROBERTS & TAYLOR, 2007).

Uma vez que a FBCA apresenta altos teores de CaSO_4 ela pode ser um potencial doador de sulfatos, atuando como substituto para o gesso (HANISKOVÁ, 2016). Nesse âmbito, o uso da FBCA na produção de cimentos pode proporcionar uma redução na demanda de gesso, contribuindo, assim, para um produto final mais sustentável.

Além disso, a característica da CaO livre nessa cinza é outro fator que desempenha um papel importante na reação de hidratação do cimento. O principal fator que determina a reatividade do CaO livre é a temperatura de queima da cinza. Quanto maior a temperatura de queima, mais fortemente calcinado é o CaO e, conseqüentemente, mais lentamente ele se hidrata. O CaO fortemente calcinado, por hidratar-se mais lentamente, causa a expansão e fissuração na pasta de cimento endurecida (MEHTA & MONTEIRO, 2008). Desse modo, apesar da FBCA conter altos teores de CaO livre, espera-se que a sua baixa temperatura de queima produza um CaO levemente calcinado que hidrate mais rapidamente e gere menos efeitos expansivos na pasta.

2.3. Sustentabilidade na Indústria Cimenteira

A sustentabilidade é um conceito amplo que abrange aspectos ambientais, econômicos e sociais de determinada ação ou produto. Em 1987, o relatório Nosso Futuro Comum foi publicado e dele surgiu a definição mais conhecida sobre o desenvolvimento pela ótica da sustentabilidade: O Desenvolvimento sustentável é aquele que busca as necessidades presentes sem comprometer a capacidade das gerações futuras de atender suas próprias necessidades (BRUNDTLAND, 1987).

Apesar de nada trivial do ponto de vista econômico, pois não é possível prever quais serão as necessidades futuras da humanidade, o desenvolvimento de forma sustentável é bem claro quanto a necessidade da exploração de modo racional dos recursos ambientais. Além disso, a hierarquização dos aspectos da sustentabilidade, sendo o econômico dependente do social e este por sua vez do ambiental, é algo que dá força à sustentabilidade.

A indústria cimenteira vem buscando, cada vez mais, fortalecer seus aspectos de sustentabilidade, seja na redução de emissões de CO₂, na minimização de custos no processo produtivo ou na melhoria das propriedades de seus produtos levando a derivados de melhor qualidade e menor impacto.

O processo de fabricação do cimento pode ser dividido, de modo geral, em duas etapas: a produção e o beneficiamento do clínquer. A primeira fase ocorre através da mistura e queima de calcário, argila e outros compostos em um forno a 1450°C. Após as reações químicas se estabelecerem entre os componentes e produzirem o clínquer, o produto segue para a fase de beneficiamento onde será moído com outros minerais para produzir o pó de cimento.

Dos componentes que fazem parte da composição do cimento, o clínquer é aquele que predomina, podendo chegar a 95% dependendo do tipo e aplicação do cimento. A elevada concentração de cal nesse componente faz com a sua fabricação corresponda a 50% das emissões de CO₂ da indústria cimenteira. Esse percentual se justifica tendo em vista que a cal é obtida através da reação de calcinação de rochas sedimentares calcárias que também tem como produto o CO₂. Além das matérias primas diretas, insumos como energia elétrica e combustíveis fósseis, também contribuem para o inventário de emissões dessas indústrias. A queima de combustíveis fósseis nos fornos das indústrias cimenteiras corresponde a cerca de 40% das emissões enquanto que o transporte de matéria prima e o consumo de energia elétrica no processo produtivo equivalem a, aproximadamente, 10% (NOGUEIRA, 2015).

Visando a sustentabilidade do processo produtivo em relação as emissões de CO₂, tecnologias de redução de emissões vêm sendo alvo de pesquisas com gradual implementação nas indústrias. Essas tecnologias estão relacionadas a quatro aspectos: (I) captura e o armazenamento de carbono; (II) eficiência térmica e elétrica; (III) uso de combustíveis alternativos e (IV) substituição do clínquer como matéria prima (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY/IAE AND WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT/WBCSD, 2009).

I. Captura e armazenamento

O CO₂ deve ser capturado assim que for emitido e, em seguida, comprimido para o estado líquido de modo a evitar que parte das emissões se perca para a atmosfera. Após a mudança de estado físico, o CO₂ deve ser transportado em tubulações até os locais de armazenamento permanente. É importante destacar que a tecnologia de captura só é eficaz se abarcar toda a cadeia, desde a infraestrutura de transporte até os acessos a locais de armazenamento adequado, incluindo os processos de monitoramento e verificação, bem como os de licenciamento.

Dentre as principais formas de redução de emissões através da captura de CO₂ as mais adequadas para a indústria cimenteira, segundo a IAE e WBCDS (2009), são as tecnologias de pós-combustão e de *oxyfuel*. Enquanto a primeira tem seu foco na redução de emissões através da captura do CO₂ por meio de membranas ou por absorções químicas e físicas, após a reação de combustão; a segunda atua na otimização da emissão de CO₂ durante o processo de combustão. A tecnologia *oxyfuel* se baseia no uso de oxigênio ao invés de ar atmosférico nos fornos. Essa substituição otimiza a combustão uma vez que o componente de nitrogênio do ar não é aquecido, possibilitando temperaturas mais altas de chama. Assim, o consumo de combustível é reduzido e, conseqüentemente, as emissões de CO₂ também.

Ainda de acordo com essas instituições, do ponto de vista técnico, as tecnologias de captura de carbono na indústria cimentícia são muito recentes e necessitam de testes-piloto para se ganhar experiências práticas com essas novas tecnologias em desenvolvimento. Desse modo, estima-se que estarão disponíveis comercialmente apenas em 2020.

II. Eficiência térmica e elétrica

Dentre as tecnologias de redução de emissão de CO₂, a eficiência energética é a única que depende inteiramente da gestão da indústria cimentícia. A eficiência varia em função dos investimentos iniciais e subsequentes, feitos pela indústria, sendo estes, geralmente, ditados pelo preço da energia local.

Nos últimos 50 anos, o consumo de energia na indústria cimenteira sofreu uma redução significativa. O investimento em processos tecnológicos avançados tem como objetivo reduzir os gastos energéticos da indústria, que chegam a cerca de 25% dos custos totais de produção (EUROPEAN CONCRETE PLATFORM, 2009).

A eficiência térmica da instalação é definida, basicamente, pelo projeto de engenharia original. Entretanto, após a instalação, a eficiência com que o maquinário é operado é a chave para garantir o alcance da máxima eficiência operacional. Essa eficiência, apesar de ser de difícil medição e dependente do tipo de tecnologia utilizada, é um importante aspecto para a gestão da energia e das emissões de CO₂.

O atual estado da arte de produção do clínquer é caracterizado por processos de via seca com múltiplos estágios de pré-aquecimento e pré-calculação. Com base na ferramenta de avaliação comparativa do *Cement Sustainability Initiative*, a média ponderada do consumo específico de energia térmica desse tipo de processo em 2006 era de 3,382 MJ/t clínquer, um valor 6% menor que em 1990. Assim, o aperfeiçoamento gradativo dos processos, cada vez mais eficientes energeticamente, proporciona uma vantagem de custo para o produtor, não só no sentido financeiro, mas também ambiental, através da redução das emissões de CO₂ (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY AND WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT, 2009).

III. Uso de combustíveis alternativos

Além da eficiência energética ótima dos fornos de produção de cimento, a substituição dos combustíveis convencionais, como carvão e coque de petróleo, por combustíveis alternativos menos intensivos em carbono, pode proporcionar uma redução nas emissões de CO₂ da indústria cimenteira.

Os combustíveis alternativos mais comumente usados pela indústria do cimento são, de um modo geral, resíduos sólidos urbanos e biomassa. Entretanto, também podem ser utilizados combustíveis fósseis alternativos como por exemplo o gás natural, que, apesar de ser de origem fóssil não

renovável, possui menos carbono em sua composição que os combustíveis convencionais e, portanto, contribui menos para as emissões de CO₂.

O uso de combustíveis alternativos implica na substituição parcial dos combustíveis tradicionais. Segundo IEA e WBSCD (2009), em alguns países europeus, apesar da taxa média de substituição ser de aproximadamente 50% na indústria de cimento, taxas de substituição mais altas são, tecnicamente, possíveis. Como as emissões relacionadas a queima de combustível correspondem a cerca de 40% do total de emissões da indústria cimenteira, o potencial de redução de emissões de CO₂, através do uso dos combustíveis alternativos, pode ser significativo se implementado corretamente.

Ainda segundo essas instituições, a mistura de combustível pode chegar a ser 25% menos carbono intensiva que o uso apenas dos combustíveis convencionais. Os fornos de cimento são particularmente adequados para essa combinação de combustíveis por duas razões principais: o componente energético dos combustíveis alternativos é usado como substituto para combustíveis fósseis; e o componente orgânico, como por exemplo as cinzas, é integrado na produção do clínquer. Assim, os combustíveis alternativos podem ser substitutos mais eficientes e com menores emissões de carbono do que os combustíveis convencionais.

A ampla gama de combustíveis alternativos passíveis de serem utilizados para a produção do cimento é uma das vantagens que a indústria cimenteira tem para reduzir o impacto de suas emissões de CO₂. Além do carvão de baixa qualidade e da biomassa residual do setor agrícola, resíduos sólidos não perigosos, também podem ser utilizados para fins energéticos dessa indústria. Entretanto, existem algumas barreiras que dificultam a implementação desses subprodutos para a geração de energia, como por exemplo, rigorosos critérios estabelecidos pela legislação ambiental e a logística do fornecimento e distribuição desses materiais.

Em 2006, o volume de resíduos usado como combustível alternativo representou cerca de 7 milhões de toneladas (EUROPEAN CONCRETE PLATFORM, 2009). Uma análise do ciclo de vida mostra que se esses resíduos, ao invés de serem usados como combustível, forem incinerados,

serão necessários combustíveis fosseis adicionais para o processo de incineração, contribuindo para mais emissões de CO₂. Por outro lado, se a destinação dos desses resíduos for um aterro sanitário, esses potenciais combustíveis alternativos não só estarão contribuindo para um tempo de vida mais curto do aterro, como também, quando decompostos, emitirão gases de efeito estufa como o metano, que podem ser convertidos em CO₂ equivalente. Sendo assim, a alternativa mais sustentável para o uso desses resíduos é seu aproveitamento energético, que tanto evita emissões diretas como indiretas de CO₂.

IV. Substituição do clínquer

Além de ser o principal componente do cimento, o clínquer é também, aquele que mais contribui para as emissões de CO₂ da indústria cimenteira devido ao seu processo produtivo altamente carbono-intensivo. A propriedade mais importante desse material, após moído, é a sua capacidade de endurecer quando misturado com gesso e água. Entretanto, essa característica não é exclusiva do clínquer, outros componentes minerais também possuem propriedades cimentantes quando moídos e misturados com esses componentes.

Dependendo da aplicação, podem ser usados em substituição parcial do clínquer no cimento tanto Pozolanas naturais e artificiais, como escória de alto forno e cinzas volantes, podendo até, em alguns casos, ser usado o calcário. O uso desses materiais alternativos oferece vantagens como economia de energia e aproveitamento de resíduos, gerando, portanto, uma redução no custo do processo. A origem desses substitutos do clínquer, bem como suas características positivas e negativas, estão descritas na *Tabela 6* a seguir.

Substituto do Clínquer	Fonte	Características		Nível estimado da produção anual	Disponibilidade
		Positivas	Limitantes		
Escória de Alto Forno	Subproduto da indústria de ferro e aço	Maior resistência a longo prazo e melhoria da resistência química	Menor resistência inicial e maior demanda elétrica para moagem	200 milhões de toneladas (2006)	A produção futura de ferro e aço é muito difícil de ser prevista
Cinzas Volantes	Gases da combustão de carvão em fornos de termelétricas	Menor demanda por água, melhoria na trabalhabilidade, maior resistência a longo prazo, melhor durabilidade (dependendo da aplicação)	Menor resistência inicial e redução da disponibilidade em caso de mudança de combustível do setor energético	500 milhões de toneladas (2006)	O número e a capacidade futura de termelétricas a base de carvão é difícil de ser prevista
Pozolanas Naturais <i>(cinzas vulcânicas, casca de arroz, sílica ativa)</i>	Vulcões, rochas sedimentares e outras indústrias	Pode demonstrar melhorias na resistência química, aumentando a resistência a longo prazo, e uma melhor trabalhabilidade	A maioria das pozolanas naturais levam a uma redução da resistência inicial, podendo levar a variações significativas nas propriedades do cimento	300 milhões de toneladas disponíveis (2003) mas apenas 50% utilizadas	A disponibilidade depende da situação do local
Pozolanas Artificiais <i>(argilas calcinadas)</i>	Fabricação específica	Similar às pozolanas naturais	A calcinação requer energia térmica extra e, portanto, reduz os benefícios da substituição	Desconhecido	Disponibilidade altamente limitada devido a restrições econômicas
Calcário	Pedreiras	Melhor trabalhabilidade	Pode requerir energia adicional para a moagem do clínquer	Desconhecido	Prontamente disponível

Tabela 6 - Características dos Substitutos do Clínquer. Fonte: Adaptado de IEA e WBCSD, 2009

A substituição do clínquer por materiais secundários ou resíduos derivados de outras indústrias possibilita, também, a redução de emissões de CO₂ dependendo da proporção desses materiais. O percentual de clínquer no cimento pode ser expresso através da razão clínquer-cimento. O cimento Portland Comum pode conter até 95% de clínquer em sua composição. De acordo com a base de dados da *Cement Sustainability Initiative*, em 2006, a razão média global era de 78%, equivalendo a mais de 500 milhões de toneladas de materiais substitutos do clínquer, utilizados para a produção de 2.400 milhões de toneladas de cimento (EUROPEAN CONCRETE PLATFORM, 2009).

Além de reduzir o volume de clínquer utilizado na produção do cimento, o uso de materiais substitutos, como as cinzas volantes, proporciona um menor consumo de energia térmica, quase proporcional a diminuição da razão clínquer-cimento. O mesmo ocorre com energia elétrica utilizada durante os processos industriais, porém em menor grau. Isso ocorre porque a redução da demanda de energia elétrica no processo de moagem implica

em um aumento do esforço energético durante a mistura dos materiais. Essa relação se dá devido ao tamanho das partículas de cinza ser menor que as de cimento, possibilitando que sejam adicionadas diretamente na mistura, sem passar, necessariamente, pelo processo de moagem (CEMENT SUSTAINABILITY INITIATIVE/CSI AND EUROPEAN CEMENT RESEARCH ACADEMY/ECRA, pg.73, 2009).

Dentre as quatro tecnologias de redução apresentadas acima, a substituição do clínquer é a que apresenta melhor custo benefício. Esse método foi identificado como o mais eficiente, para a indústria cimenteira, pois necessita de menos investimento para reduzir as suas emissões de CO₂ globais. Contudo, essa tecnologia possui algumas limitações como: disponibilidade dos substitutos; adequação a normas nacionais e internacionais; propriedade e preço dos materiais; aplicação pretendida para o cimento e aceitação do mercado (CEMENT SUSTAINABILITY INITIATIVE/CSI AND EUROPEAN CEMENT RESEARCH ACADEMY/ECRA, pg.18, 2009).

De acordo com a *Tabela 7*, é possível verificar que o teor de clínquer vai tendendo a ser gradualmente reduzido com o decorrer dos anos, levando assim, a uma maior adesão de seus substitutos na composição do cimento. Essa mudança de material utilizado, bem como as proporções adotadas na mistura, acarretam uma conseqüente redução de emissões de CO₂ durante a produção do cimento.

Indicadores	Ano					
	2012	2015	2020	2025	2030	2050
Razão de clínquer-cimento	77%	76%	74%	73.50%	73%	71%
Tonelada de CO ₂ emitida por tonelada de cimento*	0.75	0.66	0.62	0.59	0.56	0.42

Tabela 7 – Projeção dos Indicadores de Consumo de Clínquer e Emissões de CO₂.

** Considerando a Captura e o Armazenamento de Carbono.*

Fonte: Adaptado de IEA e WBCSD, 2009

Pode-se dizer que as emissões de CO₂ oriundas da indústria cimenteira são diretamente proporcionais a produção do cimento (Malhotra, 2002; Hewlett, 2005). Essa proporcionalidade pode ser observada na tabela 6, através da projeção das emissões de CO₂ associadas ao consumo de clínquer. Além disso, a indústria do cimento é a que mais contribui para a emissão de CO₂ produzido por ação antropológica, chegando a cerca de 5% do total mundial (Worrell et al.,

2001). A significativa participação desse setor industrial no cenário global tem como justificativa a principal destinação do cimento: produção de concreto.

Por ser um material indispensável para a infraestrutura mundial, cada vez mais desenvolvida, o concreto é considerado a segunda substância mais consumida no mundo, perdendo apenas para a água (ISO, 2005). Só em 2006, o consumo global estimado de concreto variou entre 21 e 31 bilhões de toneladas (WBCSD, 2008). Tendo em vista que o enorme consumo desse material e, conseqüentemente, de seus insumos, provocam impactos ambientais severos, é possível compreender que materiais e processos mais sustentáveis passam a ser de extrema necessidade.

2.4. Sustentabilidade das Cinzas Volantes

Como explicado previamente, a sustentabilidade é um conceito amplo que abrange aspectos ambientais, econômicos e sociais de determinada ação ou produto. Sendo assim, do mesmo modo que a sustentabilidade do processo industrial da fabricação do cimento foi abordada no item anterior, é possível, também, identificar alguns aspectos sustentáveis da matéria prima utilizada como aditivo mineral do cimento: as cinzas volantes.

No quesito ambiental, essas cinzas são resíduos altamente carbono intensivos de usinas termoelétricas. A queima de carvão para produção de energia elétrica gera dois tipos de cinzas: volantes, que se dispersam no ar, e pesadas, que ficam retidas nas grelhas das caldeiras (ROHDE, 2006). O impacto ambiental desses resíduos abrange tanto a poluição do ar, com os particulados leves e emissão de CO₂, como a poluição solo e águas, no caso de uma disposição final inadequada dos resíduos sólidos gerados. Entretanto, a possibilidade de utilizar esse material como parte da matéria prima na produção de cimento (CALARGE, 2000) é o que o garante a sua sustentabilidade ambiental, reduzindo a concentração de poluentes e suas conseqüências no meio ambiente.

Já no âmbito econômico, a utilização desses resíduos como matéria prima pode ser uma forma de, simultaneamente, reduzir custos e aumentar a eficiência da produção. Além disso, a substituição parcial do cimento por cinzas volantes, proporciona uma redução nas emissões de CO₂ decorrentes da redução da

demanda de cimento e, assim, é possível, também, gerar os chamados créditos de carbono. Os créditos de carbono são certificados de redução de emissões de gases de efeito estufa que possuem um determinado valor monetário e um mercado específico para comércio (SEBRAE, 2018). Esse mecanismo de valoração da poluição é um dos mecanismos de flexibilização das emissões estabelecidos em 1997 com a assinatura do Protocolo de Kyoto (BRASIL, 2018).

Mais recentemente, em 2015, durante a Conferência das Partes (COP21), foi assinado o Acordo de Paris que estabeleceu para as nações que aderiram, metas de redução de emissões de gases do efeito estufa. O compromisso ocorre no sentido de manter o aumento da temperatura média global menor que 2°C e de evitar esforços para limitar o aumento da temperatura a 1,5°C, tomando-se como referência os níveis pré-industriais (BRASIL, 2018). Neste âmbito, a utilização de cinzas volantes como matéria prima para a produção de cimento pode ser considerada um possível meio de contribuir para que as metas do Acordo de Paris sejam atingidas.

Entretanto, de um modo geral, definir a sustentabilidade de uma cinza volante é algo complexo e que necessita de muitos parâmetros, indo desde uma análise do ciclo de vida até a interrelações entre os resultados. A dificuldade, não só de definir os parâmetros, como também de obter resultados quantitativos, são um dos principais obstáculos para se estabelecer o ganho ambiental atrelado ao uso desse material. Assim, o presente trabalho busca mostrar de forma mais qualitativa e simplificada, alguns dos possíveis benefícios que a utilização de cinzas volantes pode trazer para a sustentabilidade do produto final.

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

3.1. Caracterização dos Materiais

3.1.1. Cimento

O cimento utilizado nos experimentos foi o cimento tipo Portland comum (CPI), isto é, sem adições, oriundo do município de Ladce que se localiza no noroeste da Eslováquia. O emprego desse cimento nos ensaios teve como principal objetivo a análise no comportamento de matrizes cimentícias com adição cinzas volantes no estado fresco e em idades pequenas, sem influência de aditivos. Uma matriz de referência com CPI puro também foi produzida a título comparativo. A composição química desse cimento está descrita no apêndice.

3.1.2. Cinzas Volantes

Foram utilizados dois tipos de cinzas volantes nos experimentos: cinza volante de alta temperatura (*High Temperature Fly Ash - HTFA*) oriunda da combustão de carvão pulverizado na Usina Termoelétrica de Rybnik na Polônia; e cinza volante de leito fluidizado (*Fluidized Bed Combustion Ash - FBCA*) derivada da combustão do carvão em leito fluidizado na Usina Termoelétrica de Alpiq na República Tcheca.

Uma análise microscópica das cinzas por meio do Microscópio Eletrônico *Tescan Mira 3*, mostra que ambas possuem formato esférico, entretanto, enquanto a HTFA apresenta uma forma bem definida e superfície lisa (*Figura 1a*), a FBCA se mostra mais deformada e rugosa (*Figura 1b*). Imagens semelhantes foram obtidas por MEHTA & MONTEIRO (2008) e WU et al. (2014), respectivamente.

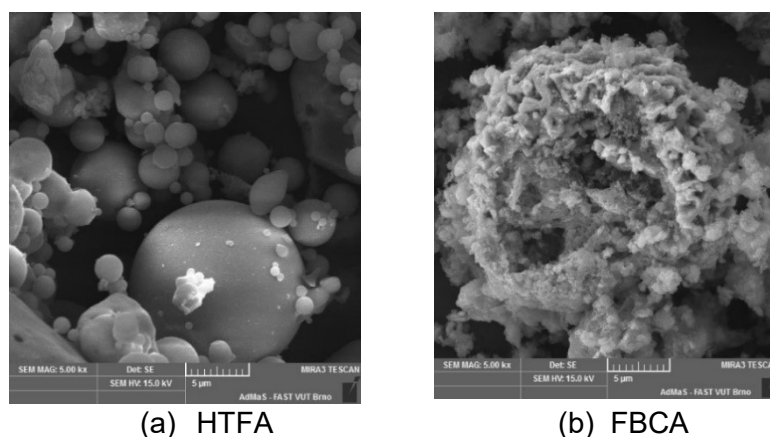


Figura 1 – Morfologia das cinzas volantes (ampliação de 5000x)

Apesar das imagens da *Figura 1* apresentarem um grão de FBCA com dimensões maiores que a HTFA, a distribuição granulométrica das cinzas (*Figura 2*) é *semelhante*. Além disso, assim como no trabalho de ŠILER, et al. (2005), é possível notar que não só o tamanho médio das partículas de HTFA é maior que o da FBCA, mas também que ambas as cinzas apresentam granulometria maior que o cimento Portland CPI.

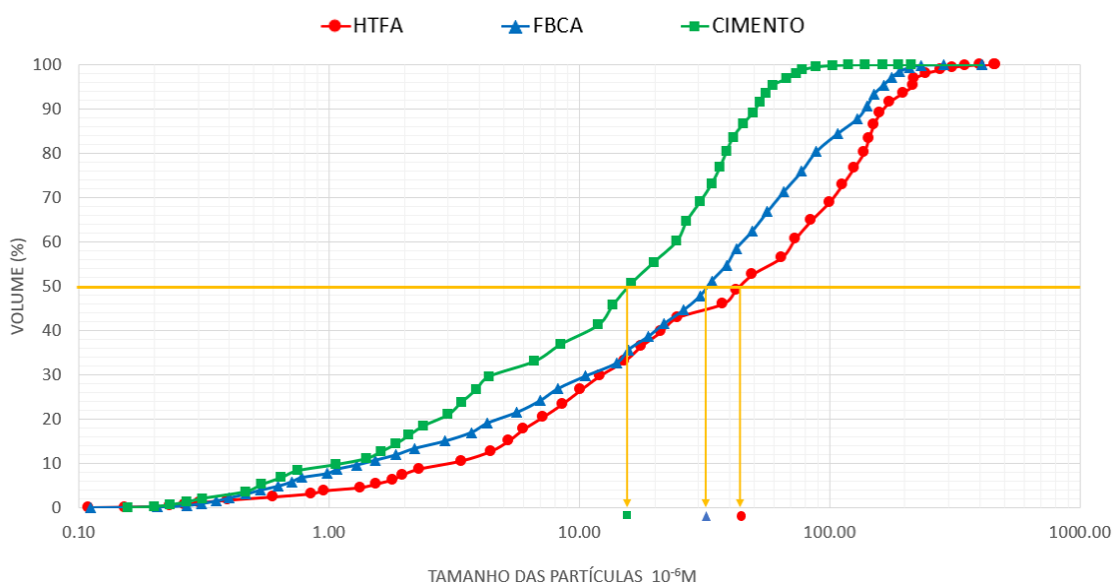


Figura 2 – Gráfico de Distribuição de Partículas Cimentantes

A composição química das cinzas volantes também sofre influência do processo de combustão. Através da *Tabela 8* e da *Figura 3*, é possível comparar a composição das cinzas em estudo com a de outros tipos de materiais cimentícios alternativos, como a cinza de casca de arroz (CCA), altamente silicosa, e a cinza do bagaço de cana de açúcar (CBCA) que apresenta alguma similaridade com a HTFA.

Material Cimentício	Fases do Diagrama Ternário		
	CaO [%]	SiO ₂ [%]	Al ₂ O ₃ [%]
CPI	61,68	20,41	4,42
HTFA	3,91	51,60	24,10
FBCA	25,40	34,00	20,10
CBCA	1,33	69,58	15,72
CCA	0,57	93,25	0,1

Tabela 8 – Fases do Diagrama ternário dos materiais Cimentícios

Se comparado com os outros materiais cimentícios, a FBCA apresenta teores de CaO e sulfato bem mais elevados. De acordo com a composição completa descrita no apêndice, 11,1% do teor de CaO é referente a CaO livre presente nesse aditivo. A presença desse componente na FBCA ocorre devido a utilização do CaCO_3 no processo de produção dessa cinza. Além disso, essa cinza apresenta 9,92% de $(\text{SO}_4)^{-2}$ em sua composição, podendo caracterizar um alto teor de gesso. A composição química das cinzas utilizadas nesse estudo, está em consonância com a composição dos materiais utilizados por ŠILER, et al. (2005) garantindo assim, maior confiabilidade ao presente trabalho.

As diferentes proporções desses componentes nas cinzas não só podem mudar suas características como também interferem na classificação delas segundo normas técnicas. De acordo com a NBR 12.653/2014, a HTFA é caracterizada como uma pozolana classe C enquanto que a FBCA apresenta características da classe E.

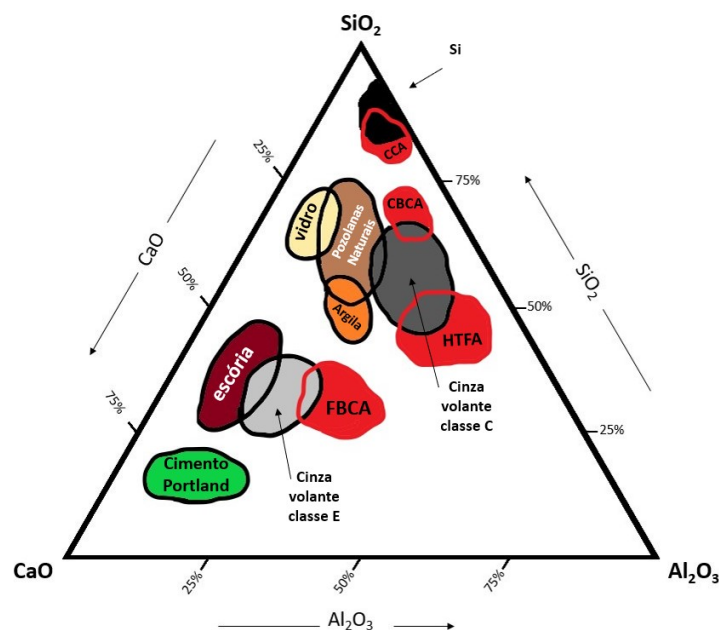


Figura 3 – Diagrama Ternário da Composição Química das Partículas Cimentantes

Outra característica importante que sofre alteração de acordo com o tipo de combustão do carvão é a atividade pozolânica da cinza produzida. A pozolanicidade das cinzas, ou seja, a capacidade de formar compostos cimentantes desde que na presença de água e hidróxido de cálcio, pode ser avaliada a partir de métodos indiretos de quantificação do potencial reativo, como o índice de atividade pozolânica (IPA) com cimento Portland. (GOBBI, 2014)

O IPA foi calculado de acordo com a DIN EN 450-1 (norma internacional equivalente à NBR 5752/12) por meio da razão percentual entre a resistência à compressão de amostras padrão e a resistência à compressão de amostras com substituição de 25% em peso do cimento de referência por material pozolânico. Neste método, as amostras devem ser testadas para a mesma idade e analisadas mantendo-se a proporção água/material cimentante (a/mc) igual a 0,5. Além disso, essa norma determina um IPA mínimo após 28 dias de cura deve ser de 75%.

Ao utilizar a metodologia acima descrita, foi possível verificar, pela *Figura 4*, que ambas as cinzas volantes cumpriram o requisito mínimo da NBR 5752/12. Contudo, a FBCA apresentou um IPA cerca de 30% maior que HTFA. Esse fato mostra que, comparativamente, a mistura com FBCA possui melhor resistência a compressão. Além disso, o IPA dessa cinza indica que a resistência da FBCA é ainda superior à da própria amostra de referência.

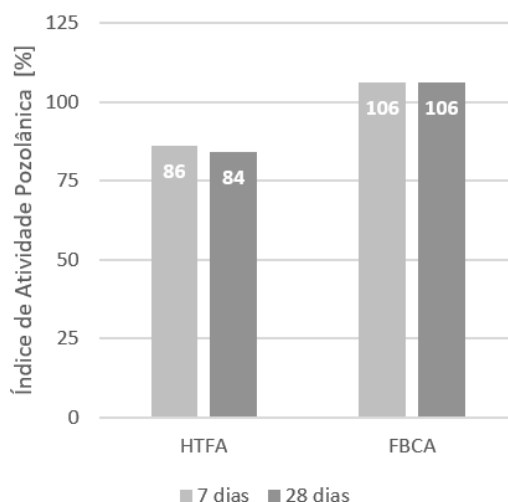


Figura 4 – Gráfico do Índice de Atividade Pozolânica para amostras com HTFA e FBCA aos 7 e 28 dias.

Segundo ŠILER, et al. (2005) a FBCA é mais reativa do que a HTFA pois seu processo de produção ocorre a baixas temperaturas. Além de apresentar atividade pozolânica, essa cinza também possui componentes com característica de ligante hidráulico que, ao reagir com a água, desenvolve propriedade aglomerante semelhante ao clínquer. Uma vez que a o IPA mede a atividade pozolânica do material, esse resultado também pode ser inferido a partir dos valores calculados por esse método. O IPA da FBCA mostrou que essa cinza apresenta uma maior atividade química do que a HTFA, sendo assim, é possível dizer que ela é mais reativa.

3.1.3 Areia

Como as análises feitas englobaram apenas ensaios com pasta de cimento e argamassa, apenas agregados finos foram utilizados nos experimentos. A areia de origem tcheca utilizada possui grão variando de 0,063mm a 2mm, como apresentado na *Figura 5*, e foi empregada nos ensaios referentes à argamassa.

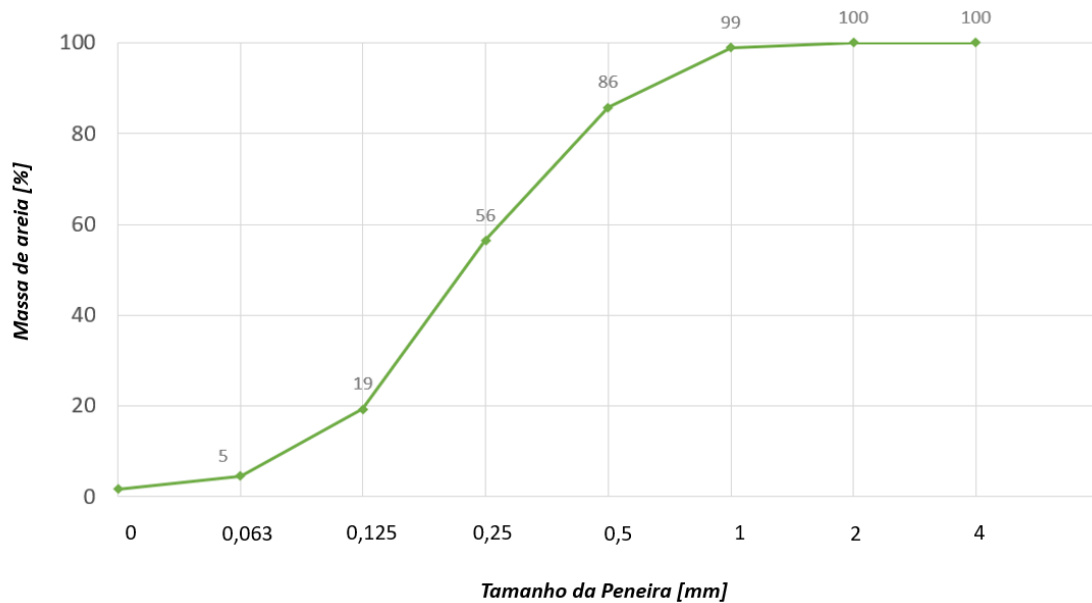


Figura 5 – Gráfico da Distribuição Granulométrica da Areia

3.2. Metodologia dos Ensaios com Pasta de Cimento

A fabricação da pasta de cimento é o primeiro estágio da produção do concreto. A mistura do material cimentante e da água em diferentes proporções influencia diretamente as propriedades futuras desse material. Além disso, a própria composição do material cimentante leva a alterações nas propriedades na pasta, e conseqüentemente na argamassa e no concreto. Para melhor compreender o comportamento da utilização de *HTFA* e *FBCA*, foram feitos ensaios de calorimetria, reologia e contração em pasta, além da observação de sua microestrutura por meio de microscopia eletrônica de varredura

3.2.1 Dosagem

Para os ensaios referentes a pasta de cimento foram utilizadas quatro amostras com composições distintas de material cimentante. A *Tabela 9* mostra a

composição mássica das pastas, onde as duas primeiras amostras podem ser consideradas amostras de referência, sendo uma composta apenas por cimento Portland (C) e a outra com substituição de 43% de cimento Portland por HTFA (C+ 43H). A escolha dessa porcentagem foi uma requisição de uma empresa tcheca que solicitou a análise desses materiais específicos em proporções típicas utilizadas na República Tcheca. As outras duas amostras contam com diferentes porcentagens de substituição da HTFA por FBCA. Sendo assim, dos 43% de HTFA de referência, uma amostra contém 9% de FBCA (C + (34H + 9F)) e a outra 13% (C + (30H + 13F)). Os baixos teores de FBCA tem como justificativa a expansão da amostra quando a adição dessa cinza supera os 30%, devido ao alto teor de sulfatos e cal livre da presentes. Para evitar essa variação dimensional e, conseqüentemente, possíveis fissuras, é recomendável que a porcentagem de FBCA seja inferior a 20%. (WU, et al. 2014)

Amostras	Cimento Portland [g]	HTFA [g]	FBCA [g]
C	750	0	0
C+(43H)	429,75	320,25	0
C+(34H+9F)	429,75	256,2	64,05
C+(30H+13F)	429,75	224,18	96,08

Tabela 9 – Massa de Material Cimentício utilizado na confecção das pastas

Os diferentes tipos de material cimentante na composição da pasta demandam dosagens de água distintas para obterem a mesma trabalhabilidade. Isso se dá porque as partículas podem ter geometria e tamanhos diferentes. Assim, a relação água/material cimentante variou tanto entre as amostras como entre os ensaios e está expressa na *Tabela 10*.

		Calor de Hidratação	Reologia		Retração Química
			a/mc fixo	a/mc variável	
a/mc	C	0,32	0,42	0,35	0,35
	C+(43H)	0,34	0,42	0,36	0,36
	C+(34H+9F)	0,37	0,42	0,40	0,40
	C+(30H+13F)	0,39	0,42	0,42	0,42

Tabela 10 – Relação a/mc por Amostras para cada ensaio com Pasta de Cimento

No caso do ensaio reológico, foram feitas análises com uma relação a/mc fixa igual a 0,42 para todas as amostras e com uma relação a/mc variável de 0,35 a 0,42 em função da porcentagem das cinzas volantes. O intuito dessas análises foi de obter pastas de cimento com a mesma viscosidade. Uma vez encontradas as relações a/mc que resultavam em uma viscosidade constante, utilizaram-se os mesmos valores de a/mc para os ensaios de retração.

Os materiais cimentícios foram pesados, em uma balança digital de precisão e colocados numa bacia, como mostra a *Figura 6*. A água também foi pesada e, em seguida, foi sendo adicionada gradualmente no recipiente. A mistura dos materiais para a confecção da pasta foi feita manualmente durante 45 segundos com o auxílio de uma espátula, o tempo foi controlado por meio de um cronômetro digital.



Figura 6 – Produção da Pasta de Cimento

3.2.2 Calor de Hidratação

O calor de hidratação pode ser definido como um dos produtos resultantes da reação exotérmica de substâncias com a água. Os componentes que fazem parte composição química do cimento Portland, por serem produtos de reações a alta temperatura, não se encontram em equilíbrio e, portanto, estão em estado de alta energia (MEHTA & MONTEIRO, 2008). Desse modo, quando água é adicionada ao cimento, os componentes em desequilíbrio térmico buscam se estabilizar através da liberação de parte da energia que neles está armazenada. Essa energia é liberada em forma de calor durante a reação de hidratação dos componentes e recebe o nome de calor de hidratação. O calor de hidratação da pasta de cimento nada mais é do que o somatório do calor liberado por cada componente do cimento. Assim, quanto maior for a quantidade de energia

contida nos componentes que reagem com a água, maior será o calor liberado pela pasta.

Apesar da HTFA ser obtida por processos de combustão a temperaturas mais altas que a FBCA, não é possível afirmar, sem uma análise microscópica refinada, que a diferença entre o calor de hidratação das cinzas é proporcional às respectivas temperaturas de queima. Isso porque a estrutura atômica das cinzas pós queima depende da forma com que os elementos estabelecem suas novas ligações, formando estruturas cristalinas ou amorfas. Cinzas com estruturas cristalinas são menos reativas pois são mais estáveis que cinzas amorfas e, por isso, tendem a liberar menos calor quando hidratadas. Desse modo, tanto a composição química, como a temperatura de queima das cinzas influem no calor liberado durante a reação de hidratação.

Para medir o calor de hidratação das amostras foi utilizado um calorímetro de isolamento parcial, isto é, semi-adiabático. De acordo com a norma EM 196-9, o método semi-adiabático consiste na determinação da quantidade de calor liberada pela amostra em função do desenvolvimento da temperatura. O aumento da temperatura da amostra a ser analisada é comparado com a temperatura de uma amostra inerte num calorímetro de referência.

Diferente da calorimetria isotérmica, que mede a taxa de energia liberada pelas reações de hidratação do cimento, a calorimetria semi-adiabática mede o acréscimo de temperatura, que é utilizada para a obtenção da quantidade de calor produzida pelas reações (DE SOUZA, 2007). Entretanto, como esse tipo de calorímetro não impede que hajam trocas de calor com o ambiente, em um determinado momento, o calor de hidratação do cimento da amostra passa a ser igual à soma do calor acumulado no calorímetro com o calor dissipado para a atmosfera durante o período de ensaio.

Desse modo, é importante ressaltar que a determinação das condições de mistura e de análise são de extrema importância para o ensaio, uma vez que pequenas variações podem alterar os resultados. Nesse âmbito, os parâmetros utilizados no equipamento foram: umidade de 50% ao longo do ensaio de duração de 48 horas e temperatura do ambiente constante de 20°C.

3.2.3 Reologia

Na reologia dos sólidos, a deformação elástica é o parâmetro mais importante ao passo que na reologia dos fluidos o parâmetro de maior interesse deve ser a viscosidade (DIAZ, et al. 2004).

A viscosimetria é um segmento da mecânica dos fluidos que consiste na prática experimental de medir a resposta reológica dos fluidos, considerados puramente viscosos, onde a componente elástica pode ser desprezada. Ela consiste na medida de grandezas físicas, tais como velocidade angular, torque, ângulo de deflexão, tempo, etc., que possam ser transformadas em unidades de tensão e de taxa de cisalhamento, conseqüentemente, de viscosidade, através de equações deduzidas a partir dos princípios e leis da mecânica clássica (MACHADO, 2002).

O *Viskomat NT* (Figura 7) é um viscosímetro controlado por velocidade real acionado por um motor síncrono de alta precisão. Cada rotação é resolvida em 200.000 passos. O sistema de medição padrão consiste de uma pá estacionária que é montada concentricamente em um recipiente de amostra cilíndrico rotativo. À medida que a amostra flui em volta da pá, a resistência ao cisalhamento gera um torque que é continuamente monitorado eletronicamente (o torque até ± 250 Nmm ou ± 500 Nmm é medido por um transdutor especial). A pá é montada em uma cabeça de medição, que sobe e desce automaticamente para permitir fácil enchimento, esvaziamento e limpeza do recipiente da amostra. Além disso, o recipiente da amostra é montado em um eixo de transmissão de velocidade e a temperatura é medida por um sensor localizado dentro das pás de medição. (SCHLEIBINGER, 2018).

O ensaio reológico buscou determinar como a viscosidade das amostras variou em função dos teores de cinzas e quantidade de água. Durante o ensaio, o volume da amostra permaneceu constante e o recipiente foi mantido a uma temperatura de 20°C enquanto a temperatura da pasta era aferida por uma hora. A rotação do equipamento foi constante em 100 rpm.

3.2.4 Retração Química

O ensaio de retração química teve como objetivo analisar a hidratação das pastas até o tempo de pega, por meio da mudança de volume da amostra. Diferentemente da retração autógena, que ocorre pela redução do volume aparente, a retração química ocorre pela redução do volume absoluto. Esse fenômeno é decorrente das reações entre o material cimentícios e a água que gera como produto compostos hidratados menos volumosos que a soma dos reagentes.

A retração química, também conhecida como contração de Le Chatelier, ocorre apenas enquanto a pasta de cimento se comporta como um fluido. Isto é justificável uma vez que a partir do tempo de pega, o esqueleto sólido já está completamente formado e o material se torna suficientemente rígido. A partir desse momento, tem-se início o mecanismo de autodessecação e, por consequência, a retração autógena (Silva, 2007).

Com o *Shrinkage Cone* (Figura 8), foi possível medir a retração de materiais cimentícios fluidos dos primeiros minutos a horas após o início da mistura. A expansão/retração da pasta de cimento é registrada muito precisamente sem contato, apenas com um feixe de laser, não havendo assim, acoplamento mecânico entre o fluido e o sensor. Para garantir que a distância medida se correlacione com a mudança de comprimento relativo do material, o contêiner apresenta um formato cônico. A mudança de comprimento é registrada com uma resolução de 1/10 micron (SCHLEIBINGER, 2018).



Figura 7 – Viskomat NT



Figura 8 – Shrinkage Cone

3.2.5 Microscopia

A análise da morfologia dos materiais e das pastas foi feita por meio do *Microscópio Eletrônico Tescan Mira 3* (figura 9). Além desse equipamento trabalhar com microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) de alta performance, ele também oferece todas as vantagens das últimas tecnologias e desenvolvimentos em MEVs.

O sistema de varredura ultrarrápido, juntamente com um emissor Schottky de alto brilho e um sistema de compensações (dinâmica e estática), é capaz de fornecer imagens de alta resolução a velocidades acima da média (TESCAN, 2018).

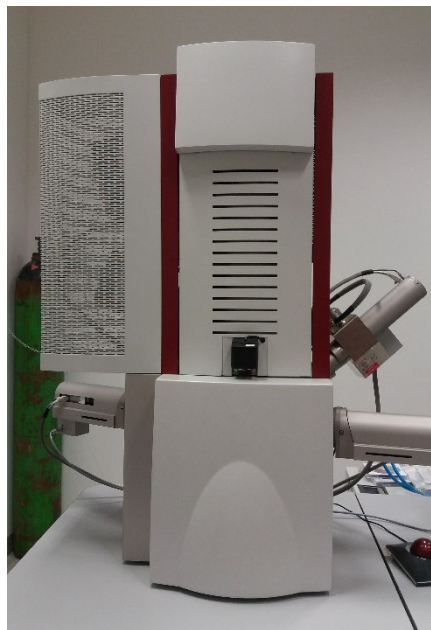


Figure 9 – Microscópio Eletrônico Tescan Mira 3

Sendo assim, o uso desse equipamento permitiu que fossem geradas imagens de alta qualidade. As análises foram feitas, inicialmente, com uma ampliação de 1000x para cada cinzas volantes e após 28 dias da mistura foram realizadas análises em amostras das argamassas C(34H+9F) e C+(30H13F) com ampliações de 1000x, 2000x e 5000x.

3.3 Metodologia dos Ensaio com Argamassa

A fabricação da argamassa é o segundo estágio da produção do concreto, adição de agregado miúdo, geralmente areia, na pasta. Essa mistura, em diferentes proporções influencia diretamente as propriedades futuras desse material. Para melhor compreender as propriedades físicas dessas amostras, foram feitos ensaios de densidade de massa, resistência à tração na flexão e resistência à compressão. As medições foram realizadas após 2, 7, 14 e 28 dias da mistura dos componentes.

3.3.1 Dosagem

Para os ensaios referentes a argamassa foram utilizadas quatro dosagens com a mesma composição de material cimentante da pasta de cimento. O traço em massa foi de 1:3 (material cimentíceo: areia), e a relação água cimento, assim como nas pastas, foi variada para que as argamassas obtivessem a mesma trabalhabilidade. A *Figura 10* apresenta a proporção de materiais utilizados nas argamassas e a *Tabela 11* apresenta o quantitativo de materiais utilizados na dosagem.

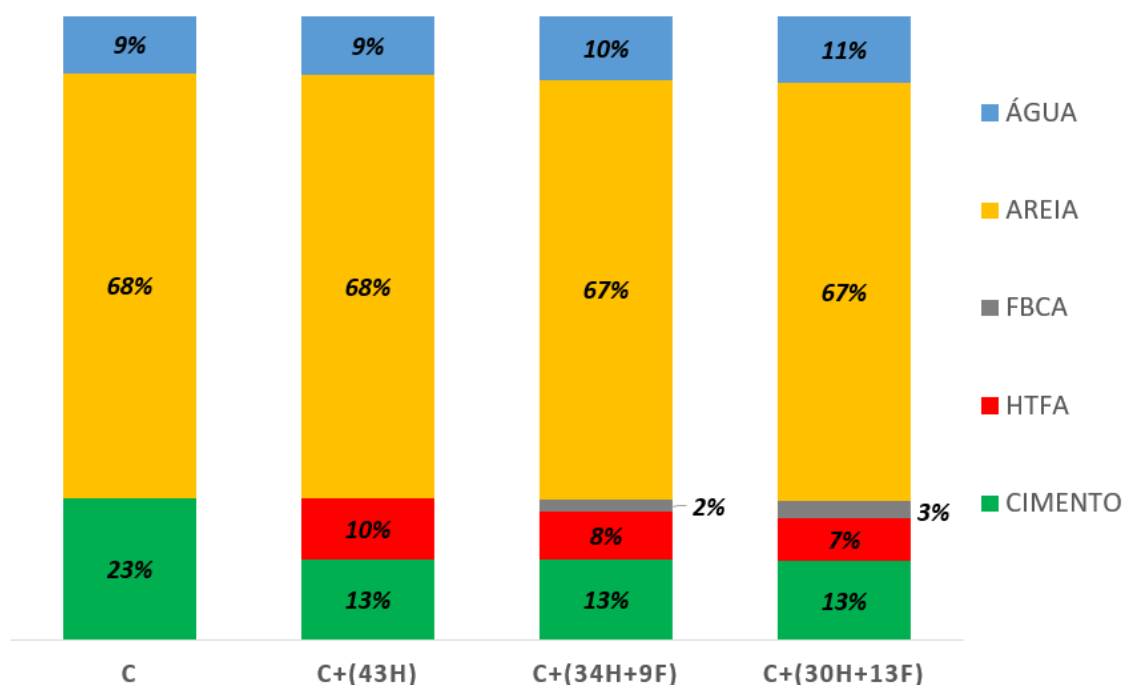


Figura 10 – Gráfico da Proporção de Material Utilizado na Produção das Argamassa

Amostras	Composição [g]					a/mc
	Cimento Portland	HTFA	FBCA	Areia	Água	
C	450	0	0	1350	180,0	0,40
C+(43H)	257,85	192,15	0	1350	184,5	0,41
C+(34H+9F)	257,85	153,72	38,43	1350	202,5	0,45
C+(30H+13F)	257,85	134,51	57,65	1350	211,5	0,47

Tabela 11– Composição das Argamassas utilizada para confecção das argamassas

Para cada dosagem foram feitas duas amostras para cada idade avaliada (2, 7, 14 e 28 dias), totalizando 8 amostras. Os materiais foram colocados em um misturador (*Figura 11*) e misturados segundo a EM 196-1 até atingirem uma consistência homogênea. Primeiramente, os materiais cimentícios foram misturados com a água a baixa velocidade, cerca de 140 rpm, durante 30 segundos. Passado esse tempo, a areia foi acrescentada à pasta e misturada por 30 segundos a baixa velocidade e depois passando para a alta velocidade, cerca de 285 rpm, por mais 30 segundos. O misturador foi então parado por 90 segundos e depois acionado novamente a alta velocidade por mais 60 segundos. Esse procedimento é similar ao descrito pela norma brasileira NBR7215/1996 que determina a resistência do cimento para a produção de argamassa.



Figura 11 – Misturador de Argamassa

Depois disso, a argamassa foi posta em moldes previamente untados. Para confeccionar os corpos de prova, foram utilizados moldes de forma prismática de dimensões 40 x 40 x 160 mm. As amostras produzidas foram adensadas por vibração e armazenadas em uma caixa de plástico estanque ao ar para evitar a rápida evaporação de água.

3.3.2 Densidade de Massa

A densidade de massa foi calculada através da razão entre a massa e o volume das amostras produzidas (*Figura 12*). Desse modo, todas as amostras foram pesadas em balanças digitais de precisão e tiveram suas dimensões aferidas. A média de cada par de amostra gerou os resultados referentes à cada composição nas idades de 2, 7, 14 e 28 dias.



Figura 12 – Corpos de prova produzidos para os ensaios físicos e mecânicos

3.3.3 Resistência à Tração na Flexão

Para o ensaio de resistência à tração na flexão foi utilizada uma máquina de teste da *RATIO TEC Prüfsysteme GmbH* (*Figura 13*). Foram utilizadas duas amostras para cada uma das quatro composições nas idades de 2, 7, 14 e 28 dias, logo após a determinação da densidade de massa.

Nesse procedimento, a amostra é posicionada horizontalmente sobre dois apoios distantes 300mm. Após ajustar as configurações no painel de controle para uma velocidade de ensaio de 0,06kN/s, o equipamento começa a aplicar uma força vertical para baixo crescente no meio da amostra até a sua ruptura. A faixa de medição da máquina varia de 10 a 350 kN e após a ruptura a força máxima que a amostra suporta é registrada. Em seguida, a resistência à tração na flexão em 3 pontos de cada amostra foi calculada através da equação (eq. 11).

$$Resistência = \frac{3 \times \text{força máxima} \times \text{distância entre os suportes}}{2 \times \text{largura} \times \text{altura}^2} \quad \text{Eq. 11}$$

3.3.4 Resistência à Compressão

Para o ensaio de resistência à compressão foi utilizada uma máquina de teste de compressão para cubos de concreto, *RATIO TEC Prüfsysteme GmbH* (Figura 14). Além disso, assim como nos ensaios anteriores para argamassa, também foram utilizadas duas amostras produzidas para cada uma das quatro composições.

Esse ensaio foi realizado logo após ao teste de resistência a tração, uma vez que após a ruptura por tração a amostra se apresenta como duas metades com formato próximo ao de um cubo. Assim, cada metade passa pelo ensaio de compressão e obtêm-se uma média dos resultados das duas partes de cada uma das amostras. No procedimento de compressão, a amostra é colocada em uma superfície plana e sobre ela, em toda a sua área superficial paralela a base, o equipamento aplica uma força, que pode variar entre 2 a 100kN. Do mesmo modo que no ensaio de resistência à tração na flexão, a força máxima suportada pela amostra foi registrada. Sendo assim, a resistência à compressão pode ser calculada utilizando a carga máxima resistida e a área da seção transversal onde a carga foi aplicada à uma velocidade de 2,4kN/s.

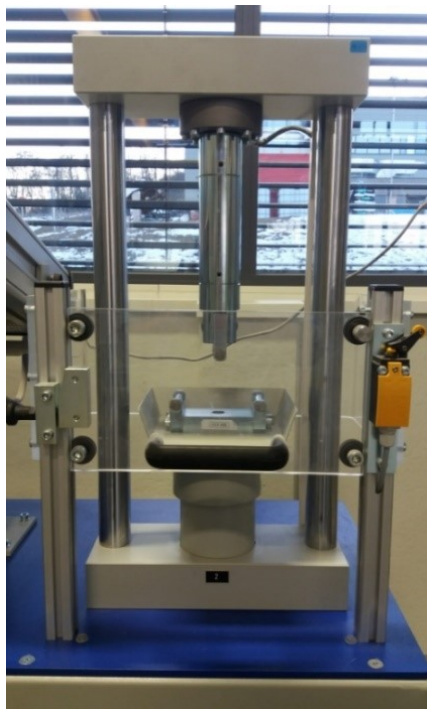


Figure 13 - RATIO TEC Prüfsysteme GmbH - Resistência à Tração



Figura 14 - RATIO TEC Prüfsysteme GmbH - Resistência à Compressão

Capítulo 4 – Resultados

4.1 Ensaios com Pasta de Cimento

4.1.1 Análise do Calor de Hidratação

A quantidade de calor liberada pelas amostras em função do desenvolvimento da temperatura foi, inicialmente, obtida em valores absolutos de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) no tempo. Contudo, segundo COST, et al. (2009), a diferença resultante da temperatura (ΔT) pode oferecer comparações mais aprimoradas de perfis térmicos, minimizando os efeitos da mudança da temperatura do ambiente. Desse modo, os dados fornecidos pelo calorímetro semi-adiabático foram processados obtendo-se a variação da temperatura no tempo em relação a temperatura inicial de cada amostra. Assim, os novos perfis (*Figura 15*) se tornaram mais realistas, pois passaram a refletir mais de perto a mudança na temperatura devido apenas à hidratação.

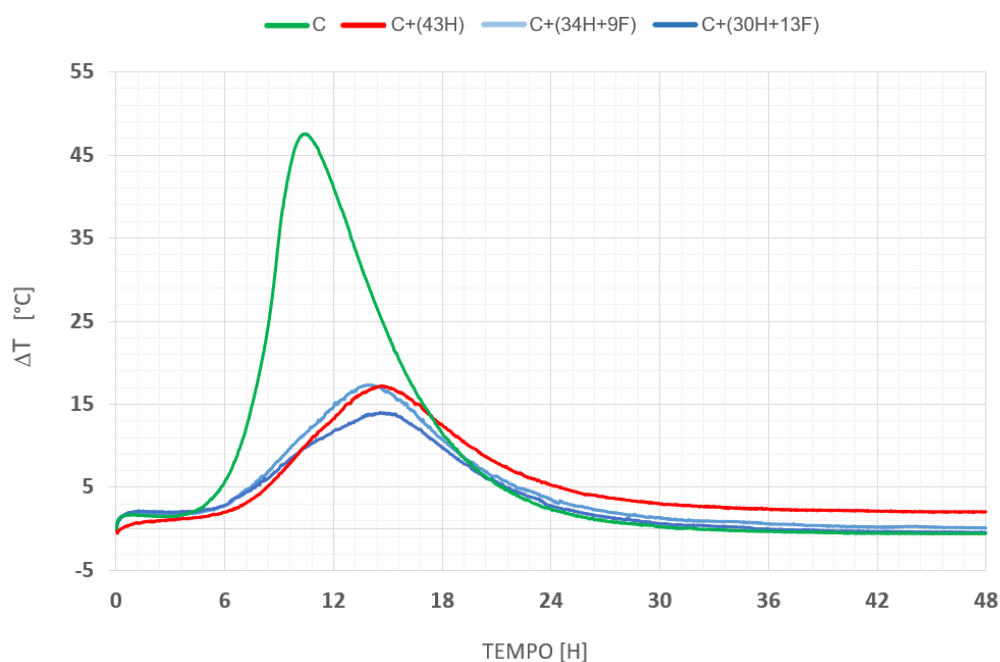


Figure 15 – Gráfico do Calor de Hidratação das Pastas de Cimento

A temperatura da pasta de cimento durante a hidratação influencia tanto o tempo de pega da mistura, como a hidratação anormal afetada por problemas de balanço de sulfato (COST, et al. 2009). Tendo em vista que o principal fator que

altera a temperatura da pasta é a liberação de calor das reações de hidratação dos componentes do cimento Portland e seus aditivos, é interessante associar os resultados desse ensaio aos estágios da hidratação e, conseqüentemente, à composição das amostras.

De acordo com DE FARIA (2004), o processo de hidratação do cimento pode ser dividido em cinco estágios. O primeiro ocorre durante os primeiros minutos, quando a água entra em contato com as partículas de cimento. Nesse momento, ao dissolver o C_3A e o C_4AF , a reação não só produz a AF_t mas também libera uma grande quantidade de energia, caracterizando o primeiro pico exotérmico.

O segundo estágio da hidratação é conhecido como período dormente. Nessa fase, a taxa de calor liberado é proporcional ao consumo dos sulfatos dissolvidos na solução. Graficamente essa etapa é representada por um período constante de baixa liberação de energia. Na *Figura 15*, é possível observar que o período de dormência das amostras com cinzas volantes foi maior do que o da amostra sem adições. Esse resultado é coerente uma vez que a Pozolanas utilizadas apresentam maior teor de sulfatos que o cimento. Desse modo, a adição de cinzas volantes ao cimento pode atuar como uma forma de prolongar o período de trabalhabilidade da pasta.

O terceiro estágio é referente ao processo de hidratação do C_3S e C_2S . Ao reagir com esses silicatos, a água proporciona a formação do C-S-H e do CH. Essa fase da hidratação do cimento além de caracterizar o prenúncio do segundo pico exotérmico é também o momento em que a taxa de liberação de calor mais se desenvolve. Isso porque

Após o segundo pico exotérmico, inicia-se o quarto estágio da hidratação, onde, assim como no segundo estágio, a taxa de calor liberado é decrescente. Nessa etapa, ocorre a hidratação dos aluminatos remanescentes e seus produtos. Sendo assim, enquanto houver alumínio/ferro disponível na solução, a AF_t é convertida em AF_m . Por fim, o quinto estágio de hidratação do cimento ocorre quando as aluminas remanescentes reagem formando novos hidratos (C_3AH_6 , C_4AH_{19} e C_2AH_8 por exemplo). Nessa fase a temperatura pouco tem efeito na hidratação (DE FARIA, 2004).

De um modo geral, a *Figura 15* mostra que as curvas referentes às amostras com cinzas volantes não variaram muito entre si. Isso pode estar relacionado ao fato de que, mesmo com índices de atividade pozolânica distintas, as reações

de hidratação das amostras com aditivos apresentaram baixa exotermia. Desse modo, nenhuma comparação entre as amostras com cinzas volantes pode ser feita. Contudo, ao comparar o resultado dessas amostras com os valores obtidos na hidratação da amostra de referência, foi possível verificar uma considerável mudança na quantidade de calor liberado, principalmente durante o segundo estágio da hidratação.

Nessa etapa, as amostras com as cinzas volantes apresentaram, durante todo o ensaio, valores de ΔT significativamente menores do que a amostra com cimento Portland puro. Enquanto a amostra de referência variou mais de 45°C, em seu pico exotérmico, as amostras com aditivos minerais não variaram mais que 20°C. Esse fato está diretamente relacionado ao processo produtivo do material cimentício utilizado. Enquanto o cimento é produzido a temperaturas muito altas, o processo de combustão que origina às cinzas volantes se dá a temperaturas mais baixas. Desse modo, os componentes que constituem o cimento possuem mais energia armazenada que os componentes dos aditivos e por isso liberam mais energia em forma de calor quando reagem. Além disso, a reação de hidratação do cimento também é termoativada, isto é, reação que se utiliza do próprio calor gerado para potencializar a sua cinética.

A *Figura 15* mostra ainda que o pico exotérmico máximo das amostras com cinzas volantes demorou cerca de 4 horas mais para acontecer do que a amostra apenas com cimento Portland. Isso ocorre tanto devido dos altos teores de sulfato encontrados nas cinzas como também pela dependência química entre as reações de hidratação. Uma vez que a reação pozolânica utiliza como reagente o hidróxido de cálcio, um dos produtos da hidratação do cimento, espera-se que o pico exotérmico da pasta de cimento aconteça primeiro.

Além disso, vale ressaltar que, na primeira hora do ensaio, as amostras com FBCA apresentaram um pico exotérmico inicial similar ao do cimento. Essa liberação de calor no início da reação é decorrente da hidratação dos aluminatos formando etringita. Uma vez que a amostra com adição apenas de HTFA não apresentou esse aumento de temperatura inicial, é possível que menos etringita seja formada, comprometendo assim a resistência futura da amostra.

4.1.2 Análise Reológica

Na primeira campanha de ensaios reológicos, onde a relação água/material cimentante foi mantida em 0,42, foi possível observar que a substituição parcial do cimento Portland por HTFA levou a uma leve redução do valor do torque em relação ao cimento puro, caracterizando uma menor viscosidade dessa amostra, como pode ser observado na *Figura 16*. O mesmo resultado foi obtido por PARK et al. (2004) que verificou que pastas com cinzas volantes apresentavam menores tensões de escoamento do que pastas sem adições.

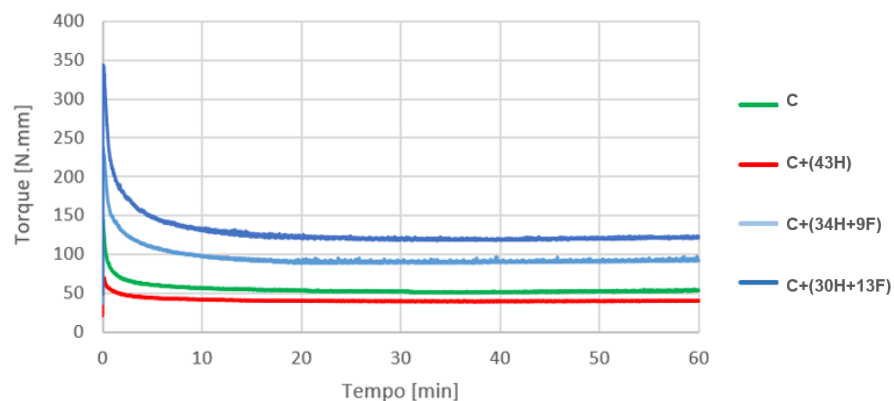


Figura 16 – Gráfico da Reologia das Pastas de Cimento com a relação a/mc constante

Os gráficos obtidos pelos ensaios de reologia apresentam curvas com uma queda abrupta na tensão de escoamento nos primeiros minutos, e em seguida elas são estabilizadas em um valor constante durante o período analisado. Esse momento de alto tensão inicial ocorre devido o acionamento do equipamento, que, para retirar a pasta do repouso, necessita aplicar um torque mais elevado do que quando a pasta já está em movimento. Desse modo, o decaimento da tensão de escoamento ocorre até o momento que a pasta se encontra em movimento constante. A partir desse momento, a viscosidade real do fluido pode ser aferida.

As cinzas volantes do carvão são normalmente utilizadas no cimento como aditivos que aumentam a fluidez (WU, et al. 2014). O formato esférico bem definido da HTFA contribui para a redução da viscosidade do material pois reduz o atrito entre as partículas angulares do cimento Portland (TERMKHAJORNKIT, et al. 2001). Entretanto, verificou-se que ao substituir parte da HTFA por FBCA os torques associados a essas amostras foram superiores ao da amostra de cimento puro, caracterizando pastas mais viscosas, ou seja, com menor

trabalhabilidade. Além disso, a *Figura 16*, mostra que quanto maior a proporção de FBCA na amostra, mais viscosa ela se apresenta.

Essas variações no aspecto reológico da pasta de cimento estão diretamente relacionadas com os fenômenos de superfície, pois quanto maior a superfície de contato dos grãos maior é a viscosidade e a coesão associadas. Ao observar as imagens das cinzas volantes por meio de microscopia eletrônica por varredura (MEV) foi possível verificar que a FBCA é mais porosa e, ao contrário da HTFA, não possui um formato esférico perfeito. Desse modo, a FBCA provavelmente apresenta uma maior superfície específica, o que contribui para valores de viscosidade e coesão maiores.

Além disso, uma vez que a coesão da mistura é controlada pelo volume de pasta, a substituição em massa de cimento por pozolanas com menor massa específica, gera um aumento da quantidade de pasta, resultando em um melhor aspecto reológico da mistura, caracterizado pelo aumento da viscosidade (CARMO & PORTELLA, 2008).

Para as amostras com cinzas volantes, a tensão de escoamento e a viscosidade plástica crescem levemente à medida que o teor de cinza aumenta (PARK et al., 2004). Apesar do teor de aditivos minerais ter se mantido em 43% para todas as amostras do ensaio realizado, a combinação de diferentes porcentagens de HTFA e FBCA, gerou resultados distintos. Foi possível observar que quanto maior a proporção de HTFA na pasta, maior é o torque, e conseqüentemente maior é a viscosidade. Desse modo, para uma mesma relação a/mc, é possível concluir que enquanto a substituição do cimento por HTFA diminui a viscosidade da pasta, a FBCA aumenta.

O segundo ensaio reológico teve como objetivo obter a mesma viscosidade nas quatro amostras, tomando-se como referência o torque da pasta com maior proporção de FBCA, que apresentou maior viscosidade no ensaio anterior.

Uma vez que a proporção dos grãos varia de amostra para amostra e a morfologia destes influi nos aspectos reológicos da pasta, foi necessário utilizar uma relação água/material cimentante (a/mc) específica para cada amostra. Essa relação foi mantida igual à do primeiro ensaio para a amostra de referência

e foi, proporcionalmente, reduzida para as outras amostras de modo que atingissem a mesma viscosidade (*Figura 17*). A *Tabela 12* mostra as relações a/mc necessárias para se obter uma viscosidade constante das amostras. Vale ressaltar que, nesse caso, a redução na relação a/mc implica em uma redução do volume de água adicionado na mistura. A *Figura 17* também mostra a redução percentual de água do primeiro para o segundo ensaio das pastas. Nota-se que, como esperado, maiores reduções de água foram necessárias nas pastas apenas com cimento e na pasta C+(43H), sendo intermediária a pasta com utilização de 9% de FBCA.

	Reologia				Redução
	1º Ensaio		2º Ensaio		[%]
	a/mc	Torque [N.mm]	a/mc	Torque [N.mm]	a/mc
C	0,42	53,2	0,35	127,5	17%
C+(43H)	0,42	40,1	0,36	128,1	14%
C+(34H+9F)	0,42	92,0	0,40	120,4	5%
C+(30H+13F)	0,42	121,4	0,42	121,4	0%

Tabela 12– Relação Água/Material Cimentante e seus respectivos Torques

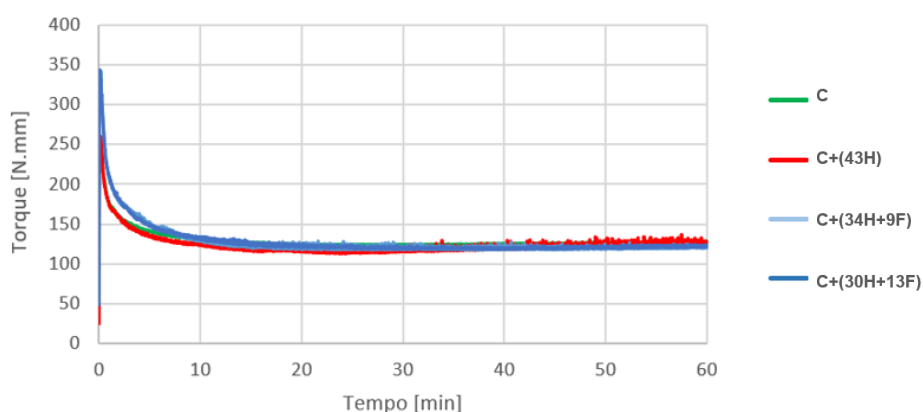


Figura 17 – Gráfico da Reologia das Pastas de Cimento com a relação a/mc variável

4.1.3 Análise da Contração de Le Chatelier

O ensaio da contração de Le Chatelier foi realizado desde instantes após do contato da água com o cimento até a consolidação do patamar de percolação. No decorrer desse processo, as reações químicas entre os materiais cimentícios e a água adicionada na mistura, fazem com que o volume absoluto das amostras

seja reduzido. Isso ocorre porque, o volume dos produtos formados pela reação de hidratação é menor do que o volume dos reagentes. Sendo assim, a variação dos teores de cimento e cinzas volantes na mistura influenciam a intensidade da contração da pasta.

Enquanto a pasta se comporta como um fluido, a contração aumenta devido a atividade química. Contudo, esse aumento se dá a taxas decrescentes, uma vez que a disponibilidade de reagentes é reduzida ao longo do processo de hidratação. Ao atingir a contração máxima, o patamar de percolação é formado e a pasta se torna um sólido. Essa transição pode ser visualizada no gráfico quando as curvas de retração deixam de crescer e se tornam constantes no tempo. A partir desse momento, a retração é decorrente da sucção de água para a hidratação (retração autógena) e não é detectada pelo instrumento de medida utilizado.

De acordo com a *Figura 18*, a maior retração química observada foi para a amostra de cimento sem adições, por possuir maior atividade química. Esse resultado está em consonância com o resultado de calorimetria adiabática, que também apresentou maior diferença de temperatura para a amostra de cimento sem adições. A menor retração foi da amostra com adição apenas de HTFA e as amostras com substituição parcial de HTFA por FBCA tiveram retrações intermediárias.

Além disso, foi possível verificar que enquanto o patamar de percolação da amostra com adição só de HTFA teve início quase ao mesmo tempo que a pasta de referência, as amostras com FBCA demoram mais para se solidificar. Vale ainda ressaltar que o tempo de percolação é diretamente proporcional ao teor de gesso na amostra. Desse modo, pode-se dizer que as pastas que demoram mais para atingir o patamar de percolação são aquelas que possuem maior teor de gesso em sua composição.

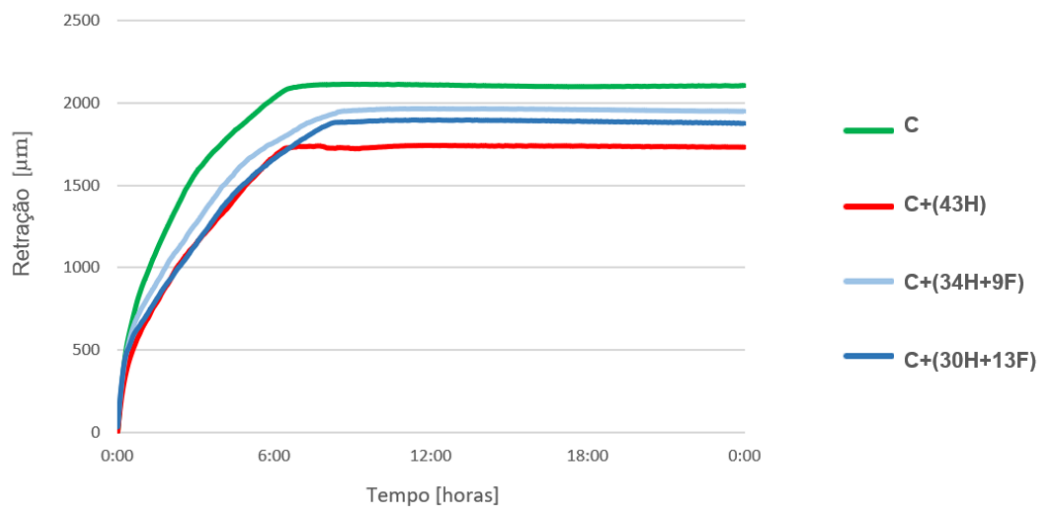


Figura 18 – Gráfico da Retração das Pastas de Cimento

Como esperado, enquanto a amostra de referência foi a que apresentou maior retração, a pasta com substituição do cimento por HTFA foi a que teve menos variação em sua forma. Isso se deve a uma redução na atividade química da pasta por conta da substituição do cimento por uma cinza com baixa atividade pozolânica. Além disso, foi possível observar que, dentre as amostras com cinzas volantes, aquelas que continham FBCA apresentaram uma contração maior do que a amostra só com HTFA. Isso porque, uma vez que essas amostras tiveram seus teores de HTFA reduzidos (substituídos parcialmente por FBCA), a retração dessas amostras aumentou, se aproximando do resultado obtido para a pasta de referência.

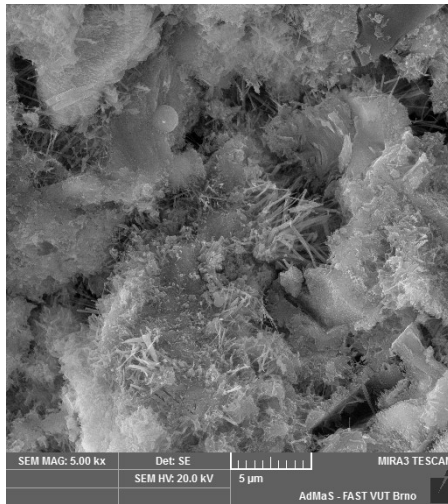
Esse resultado pode ser explicado através da diferença entre a atividade pozolânica das cinzas. Uma vez que a HTFA é menos ativa, ela tende a reagir mais lentamente levando a uma menor contração da pasta de cimento. Por outro lado, a FBCA, apresentando uma atividade pozolânica maior, tem maior atividade química e conseqüentemente sofre uma maior contração. Comparando entre os dois valores de substituição do HTFA por FBCA, as curvas estão muito próximas e não pode se distinguir claramente diferenças entre eles. Entretanto, vale ressaltar que, ao contrário do que se esperava para essas amostras, a pasta com menor concentração de FBCA, apresentou uma contração maior do que a pasta com mais FBCA. Esse resultado pode estar relacionado a teores mais altos

de CaO livre e gesso na amostra com mais FBCA. A presença desses componentes na pasta faz com que haja maior expansão da amostra, reduzindo a contração. Assim, uma possível justificativa para o resultado encontrado é que ao reduzir os teores de HTFA e, conseqüentemente, aumentar os de FBCA, ocorre uma certa compensação entre a expansão e a retração da pasta.

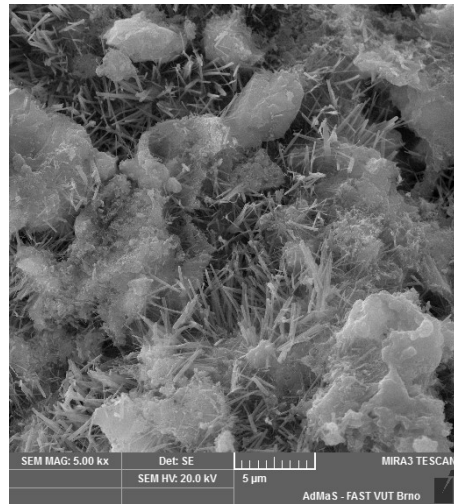
Os resultados do ensaio de retração química mostraram que as amostras com cinzas volantes do tipo FBCA demoraram mais para se solidificar e iniciar a retração autógena. Esse atraso, em relação as outras amostras, retarda o tempo de pega das pastas com esses aditivos. A razão deste retardamento está, em comparação com a pasta de referência, associada à composição das cinzas volantes adicionadas à mistura (KHALEEL e RAZAK, 2012). Enquanto a HTFA é usada para reduzir a viscosidade da pasta, a FBCA, por apresentar altos teores SO_3 e CaO livre, pode ser adicionada com o intuito de atuar como substituto do gesso, retardando o tempo de pega. Nesse âmbito, os diferentes tipos de cinza geram efeitos específicos na pasta e a combinação entre elas pode proporcionar resultados distintos.

4.1.4 Microestrutura da Pasta

A microestrutura da pasta, obtida por meio de microscopia eletrônica de varredura em amostras fraturadas, na idade de 28 dias de cura, foi realizada apenas para as amostras com FBCA para identificar as alterações na microestrutura proporcionada por diferentes teores desta adição. Comparando-se as *Figuras 19a* e *19b* foi possível verificar que um maior teor de FBCA na pasta leva a uma maior produção de etringita, visualizada como as pequenas agulhas presentes nas imagens. Isso ocorre devido ao aumento de $CaSO_4$ disponível na pasta que ao reagir com a água e os aluminatos presentes no cimento forma esse componente. Como a presença desse tipo de formação morfológica é um dos fatores responsáveis pela redução da resistência do concreto endurecido, é aceitável dizer que o desempenho mecânico do concreto será melhor para teores menores de FBCA. SILER (2015) observou isso em seu experimento, onde os resultados obtidos para a resistência à compressão aos 28 dias, foram maiores quanto menor a porcentagem de FBCA na mistura.



(a) C+(34H+9F)



(b) C+(30H+13F)

Figura 19 – Microestrutura das Pastas de Cimento com FBCA após 28 dias de cura.

4.2 Ensaio com argamassa

4.2.1 Análise da Densidade de Massa

O ensaio referente a densidade de massa das amostras, isto é, relação entre a massa e o volume total da amostra, considerando os vazios, mostrou que a substituição do cimento Portland por cinzas volantes, sejam elas HTFA ou FBCA, não gerou grandes variações na densidade de massa das argamassas de cimento ao longo do tempo (Figura 20).

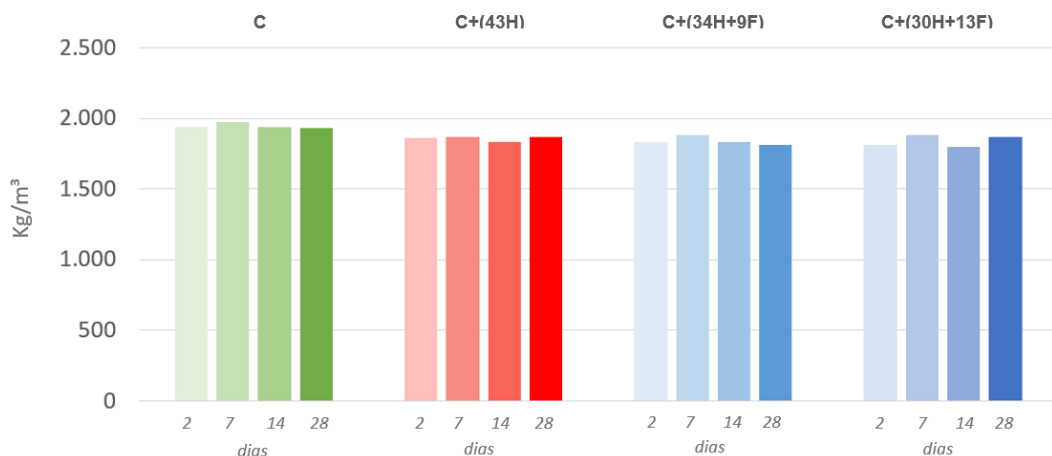


Figure 20 – Gráfico da Densidade Massa Aparente das Argamassas aos 2, 7, 14 e 28 dias.

Entretanto, foi possível observar que houve uma ligeira redução na densidade de massa com a substituição do cimento por cinzas volantes. Essa variação na densidade mássica das amostras pode estar associada tanto ao aumento da relação a/mc quanto à menor massa específica das cinzas em relação ao cimento. Enquanto a massa específica do cimento Portland CPI é cerca de 3,11 g/cm³ (MOURA, et al. 2002) e da HTFA varia entre 1,90 e 2,20 g/cm³ (WARPECHOWSKI DA SILVA, et al. 1999), a massa específica da FBCA fica entorno de 2,28 g/cm³ (NOGUEIRA, 2011). Apesar da FBCA ser mais densa que a HTFA, elas podem apresentar valores muito próximos em determinadas situações. Entretanto, em qualquer circunstância, ambas as cinzas apresentam uma massa específica consideravelmente mais baixa que a do cimento.

4.2.2 Análise da Resistência à Compressão Axial

Um dos principais fatores que influencia a resistência à compressão da argamassa é, justamente, a substituição de parte do cimento por aditivos minerais. No entanto, para obter melhores resultados, também se faz necessário analisar as características físicas e químicas dos materiais, como tamanho dos grãos, superfície específica e reatividade. Desse modo os teores de cinza volante da mistura afetam diretamente as propriedades mecânicas da argamassa.

A *Figura 21* apresenta os resultados de resistência à compressão obtidos das argamassas estudadas nas idades de 2, 7, 14 e 28 dias.

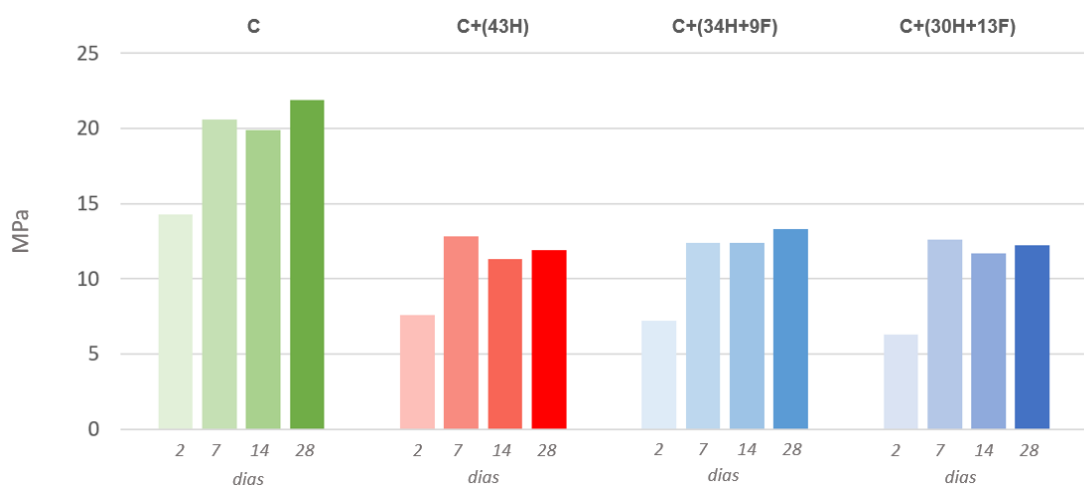


Figura 21 – Gráfico da Resistência à Compressão das Argamassas aos 2, 7, 14 e 28 dias.

Este ensaio mostrou que a substituição parcial de cimento Portland por cinzas volantes promove uma significativa redução de resistência à compressão da argamassa, em todas as idades avaliadas. A *Tabela 13* apresenta essa redução aos 28 dias. Entretanto, se as amostras com cinzas forem comparadas entre si, em todas as idades, a resistência à compressão entre essas argamassas não sofreu grandes variações (*Figura 21*).

Amostra	Resistência à Compressão aos 28 dias [MPa]	Perda de Resistência
C	21.9	-
C+(43H)	11.9	46%
C+(34H+9F)	13.3	39%
C+(30H+13F)	12.2	44%

Tabela 13 – Perda de Resistência à compressão aos 28 dias.

No caso das cinzas volantes utilizadas nesse trabalho, observou-se que o tamanho das partículas é maior que do cimento. Sendo assim, o efeito físico pode ser praticamente desconsiderado. Já os efeitos químicos associados a cinza estão relacionados a atividade pozolânica do material. Se o aditivo mineral possui baixa ou nenhuma atividade pozolânica, a redução na resistência será, a grosso modo, proporcional à redução de cimento da mistura.

Outro fator determinante para a resistências à compressão e tração na flexão é a quantidade de água utilizada no preparo das argamassas. (SILVA & CAMPITELI, 2008). Quanto maior a relação água material cimentício, maior a porosidade da argamassa endurecida e menor a sua resistência. Desse modo, uma vez que nesse ensaio foram utilizadas diferentes relações a/mc nas misturas, a redução da resistência à compressão das amostras com adição de cinzas volantes é resultado de uma combinação de efeitos.

Como objetivo de melhor compreender apenas o efeito das adições nas argamassas, foi realizada a normalização das resistências a compressão das amostras aos 28 dias. Ou seja, verificou-se qual seria a resistência à compressão das argamassas analisadas caso não houvesse substituição do cimento por cinzas volantes, mantendo-se as relações a/mc. Para isso foi utilizado o ábaco do *British Standard Method mix design*.

Uma vez que a amostra de referência não contém material cimentício diferente do cimento, a relação a/mc , neste caso, também pode ser chamada de relação água/cimento (a/c). Sendo assim, foi possível utilizar a resistência obtida no ensaio de compressão da amostra de referência para estimar, no ábaco, a curva do cimento utilizado. A partir da curva traçada, foram estimadas as resistências normalizadas de amostras hipotéticas sem a substituição do cimento por cinzas volantes. Assim, com o intuito de verificar a perda de resistência causada pelas cinzas, as relações a/c utilizadas foram equivalentes às relações a/mc usadas nas amostras com adições. Desse modo, a partir das relações a/c conhecidas e da curva estimada, foram determinadas as resistências normalizadas. A *Tabela 14* apresenta os resultados obtidos e a *Figura 22* ilustra como foi realizado o procedimento de normalização das resistências através do ábaco.

Amostras	Ensaio		Normalização	
	a/mc	Resistência à Compressão [MPa]	a/c	Resistência à Compressão [MPa]
C	0,40	21,9	0,40	21,9
C+(43H)	0,41	11,9	0,41	20
C+(34H+9F)	0,45	13,3	0,45	17,5
C+(30H+13F)	0,47	12,2	0,47	16

Tabela 14 – Resultado da Normalização das Resistências à Compressão em relação ao fator a/c das amostras com cinzas volantes

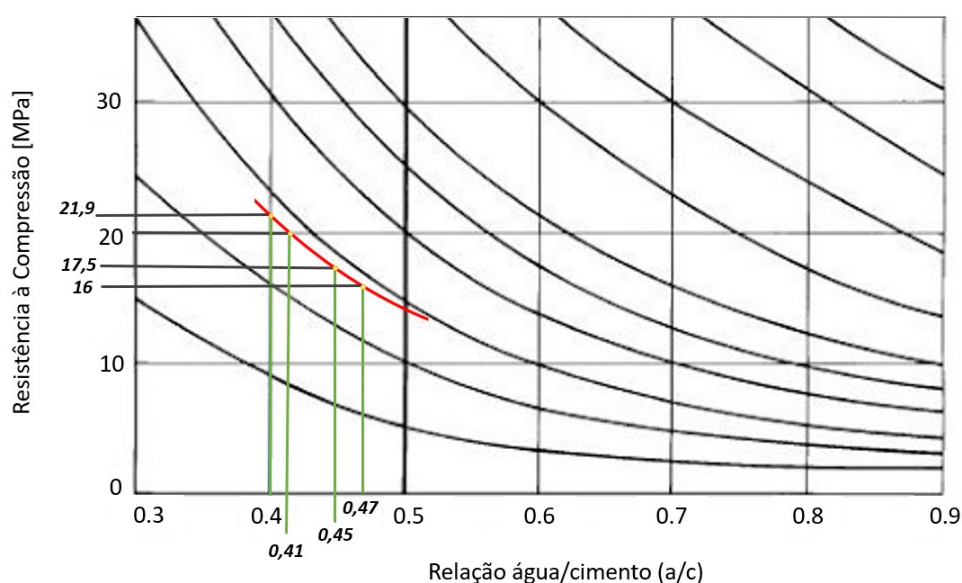


Figura 22 – Ábaco da relação água/material cimentante (a/c) e a Resistência à Compressão de argamassas. (ADAPTADO do British Standard Method)

Depois da normalização, foi possível observar o efeito, aos 28 dias, das adições nas argamassas. A *Figura 23* correlaciona a resistência à compressão obtida no ensaio, com a resistência esperada caso não houvesse substituição do cimento por cinzas volantes. A diferença entre os valores estimados e os que foram obtidos experimentalmente corresponde à perda de resistência causada pela adição das cinzas.

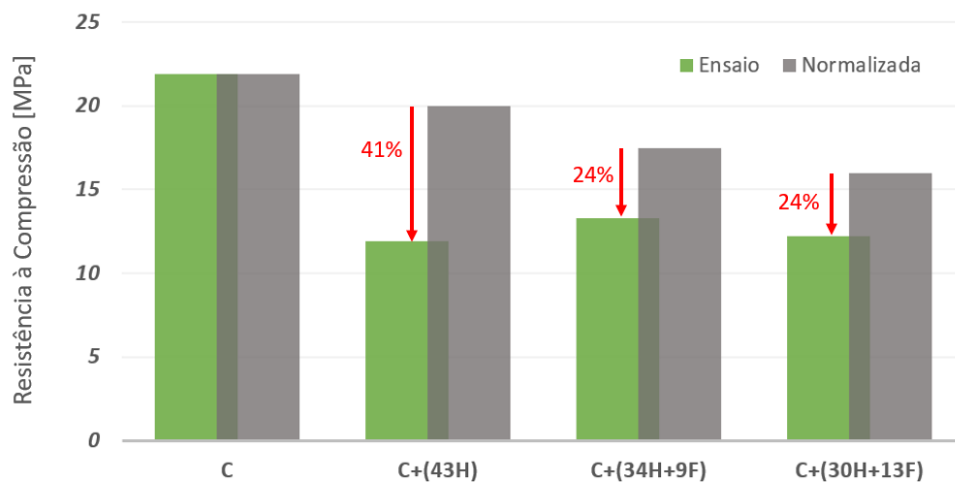


Figura 23 – Comparação entre a resistência à compressão das argamassas com cinzas volantes e a argamassa de referência com a relação a/c normalizada.

Todas as amostras com aditivos minerais apresentaram redução da resistência à compressão aos 28 dias. A amostra só com HTFA teve sua resistência reduzida em 41%, porcentagem essa quase equivalente ao teor de substituição de cimento por esse aditivo. Tal fato pode caracterizar uma baixa ou quase inexistente atividade pozolânica da HTFA.

Já os resultados das amostras com FBCA podem ser indicativos de que essa cinza apresenta maior atividade pozolânica que a HTFA. Isso porque, ao substituir parcialmente a HTFA por FBCA obteve-se uma menor perda de resistência. Assim, a adição de FBCA à mistura melhorou a resistência das argamassas em relação à amostra só com HTFA. Além disso, foi possível verificar que mesmo como teores distintos de FBCA, as amostras com adição dessa cinza apresentaram, percentualmente, os mesmos resultados, 24% de perda de resistência em relação às amostras normalizadas. Sendo assim, a argamassa com 13% de substituição de HTFA por FBCA foi a que apresentou melhor desempenho, isso porque, mesmo com maior teor de FBCA sua resistência a compressão quase não sofreu alterações em relação à da amostra com menor porcentagem dessa cinza.

Apesar da redução do teor de cimento na mistura e o excesso de Ca(OH)_2 , produzido a partir da reação de CaO livre com água nas argamassas com FBCA, gerarem condições desfavoráveis às propriedades mecânicas das argamassas (PAPADAKIS, 1999), a substituição parcial de HTFA por FBCA apresentou resultados significativamente melhores do que a amostra com HTFA puro aos 28 dias. Entretanto, a presença de íons sulfato nas cinzas volantes do tipo FBCA promovem a formação de etringita, elemento morfológico que altera as propriedades mecânicas da argamassa (HANISKOVA, 2016). O ataque de sulfatos pode se manifestar na forma de expansão do concreto e na perda progressiva de resistência e massa, devido à deterioração na coesão dos produtos de hidratação do cimento (REIS, 2001).

Desse modo, mesmo sendo possível dizer que a FBCA pode atuar na melhoria das propriedades mecânicas de argamassas aos 28 dias, ainda é necessário avaliar os aspectos de durabilidade em idades mais avançadas.

4.2.3 Análise da Resistência à Tração na Flexão

O ensaio de resistência à tração mostrou que, assim como o ensaio de resistência à compressão, a substituição parcial de cimento Portland por cinzas volantes promove uma significativa redução da resistência mecânica da argamassa. Contudo, ao observar a *Figura 24*, é possível verificar uma leve variação da resistência aos 28 dias, entre as amostras com adição. Dentre essas amostras, a argamassa com menor substituição parcial de HTFA por FBCA foi a que apresentou melhores resultados.

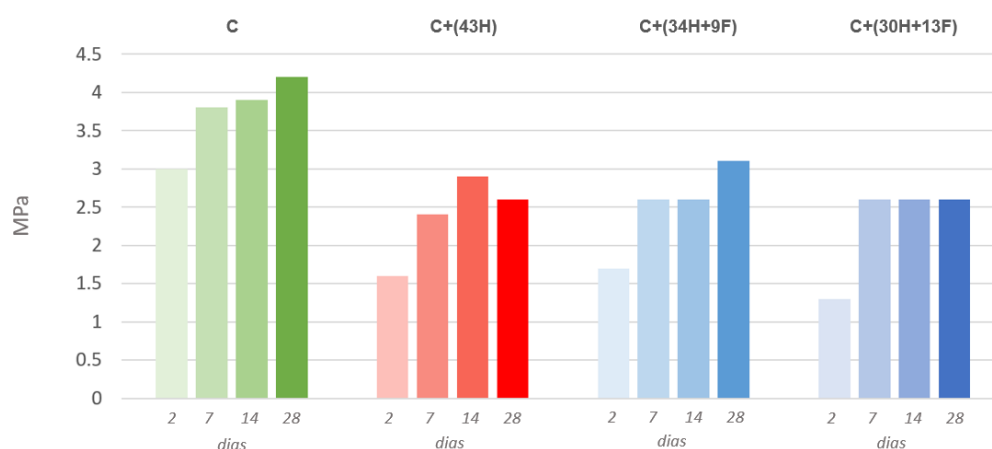


Figura 24 – Gráfico da Resistência à Tração das Argamassas aos 2, 7, 14 e 28 dias.

Para verificar se os resultados desse ensaio foram condizentes com os encontrados na literatura, foram calculadas resistências teóricas para a tração na flexão (Ft_i) através de três métodos ($i=1,2,3$) distintos. As equações eq.12, eq.13 e eq.14 abaixo, mostram que para obter valores teóricos da resistência a tração por flexão, todas as referências utilizaram como parâmetro a resistência à compressão de prismas cilíndricos ($F'c$).

$$Ft_1 = 0,44 \times (F'c)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{AHMAD \& SHAH, 1985}) \quad \text{Eq. 12}$$

$$Ft_2 = 0,94 \times (F'c)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{ACI, 1992}) \quad \text{Eq. 13}$$

$$Ft_3 = 0,7 \times (F'c)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{TSI, 2000}) \quad \text{Eq. 14}$$

Uma vez que o ensaio de resistência à compressão foi realizado com corpos de prova em forma de prisma cúbico, foi necessário converter esses resultados para a resistência equivalente em corpos de prova cilíndricos. Tendo em vista que a altura dos desses corpos de prova é duas vezes maior que seu diâmetro, a resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos é, aproximadamente, 15% menor do que em amostras com formato cúbico (ATIŞ, 2005). A Tabela 15 mostra a relação entre a resistência a compressão dos diferentes formatos de corpo de prova aos 28 dias.

	Resistência à Compressão Axial aos 28 dias [MPa]	
	Prisma Cúbico	Prisma Cilíndrico
C	21,9	18,6
C+(43H)	11,9	10,1
C+(34H+9F)	13,3	11,3
C+(30H+13F)	12,2	10,4

Tabela 15 – Conversão do resultado do ensaio de Resistência à Compressão aos 28 dias de argamassas em formato de prisma cúbico para prisma cilíndrico .

Após obter os valores da resistência à compressão em corpos de prova cilíndricos foi possível calcular a resistência à tração na flexão através dos três

métodos anteriormente mencionados. Abaixo, a *Tabela 16* mostra os resultados obtidos por cada um dos métodos e a *Figura 25* compara graficamente os valores experimentais e teóricos.

	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO AOS 28 DIAS [MPa]			
	Experimental	Teórica		
		Ft_1	Ft_2	Ft_3
C	4,2	3,4	4,4	3,0
C+(43H)	2,6	2,3	3,2	2,2
C+(34H+9F)	3,1	2,5	3,4	2,4
C+(30H+13F)	2,6	2,3	3,3	2,3

Tabela 16 – Resultado da Resistência à Tração na flexão aos 28 dias por diferentes métodos.

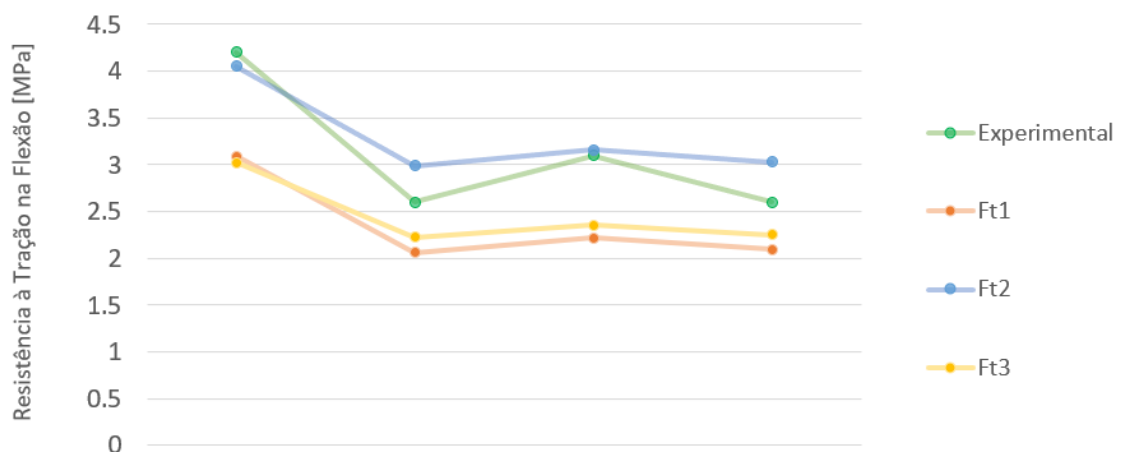


Figura 25 – Comparação dos Resultados de Resistência a Tração na flexão aos 28 dias por diferentes métodos.

Além dos resultados calculados serem da mesma ordem de grandeza que os valores encontrados por meio do experimento, os valores obtidos no ensaio de resistência a tração na flexão aos 28 dias estiveram, quase que em sua totalidade, dentro dos limites teóricos calculados. Isso mostra que os resultados desse ensaio estão condizentes com as previsões da literatura.

4.2.4 Análise Comparativa entre os Ensaios de Resistência Mecânica

Uma vez que a resistência das argamassas à tração é, significativamente, menor que à compressão, a comparação entre as propriedades mecânicas se dá com base na resistência à compressão. Essa característica se deve ao fato de que em estado endurecido, as argamassas se tornam extremamente rígidas, o que as torna mais frágeis quando tracionadas na flexão do que quando comprimidas. Por esse motivo, é comum utilizar vigas feitas de concreto armado, isto é, vigas de concreto com barras de aço em seu interior com o objetivo de aumentar a resistência à tração.

Apesar dessas resistências mecânicas sofrerem grande influência de diversos fatores, desde incorporação de aditivos até idade e temperatura de cura, não é possível estabelecer uma relação simples entre as resistências que possa ser aplicada em qualquer caso (FARIAS, et al. 2015). Contudo, métodos diretos e indiretos de ensaio para a determinação da tração fornecem resultados característicos (OLUOKUN, 1991). No caso da tração na flexão, a resistência é em média 15% da resistência à compressão (RAPHAEL, 1984). De acordo com a *Tabela 17*, a medida que a faixa de resistência à compressão aumenta, a porcentagem equivalente à resistência à tração na flexão diminui.

Faixa de Resistência à Compressão [MPa]	Tração na Flexão [%]
5 - 10	26,0
10 - 20	18,6
20 - 30	14,3
30 - 40	14,3
40 - 50	13,6

Tabela 17 – Correlação entre a Resistência à Tração na Flexão e a Resistência a Compressão. (ADAPTADO de FARIAS, 2008)

Abaixo, a *Figura 26* mostra a relação entre a resistência a tração na flexão e a resistência à compressão das amostras em estudo. Uma vez que a resistência a compressão das argamassas com cinzas volantes variou entre 5 e 15 MPa, a tração esperada na flexão varia entre 18,6 e 26% desses valores. Já para a amostra de referência, a porcentagem esperada é menor, visto que a argamassa sem adições apresentou uma maior resistência à compressão.

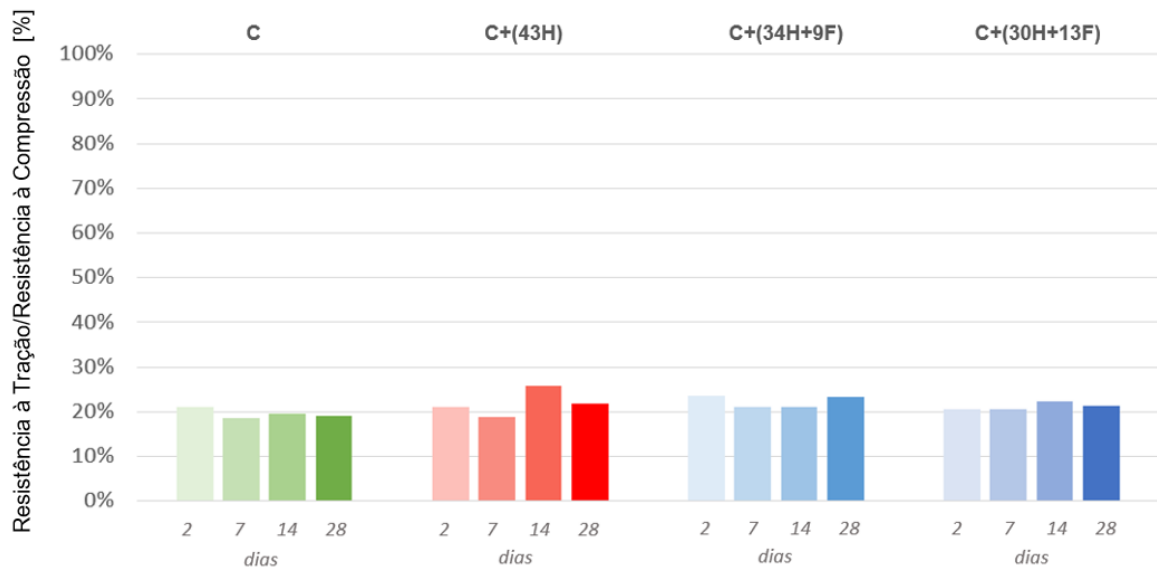


Figura 26 – Percentual da resistência à compressão que equivale à resistência à tração na flexão.

Por meio dos resultados obtidos, foi possível observar que para todas as idades a resistência à tração na flexão das amostras corresponde a cerca de 20% da resistência à compressão. Além disso, notou-se que, como esperado, o percentual da tração na flexão foi ligeiramente menor para a amostra de referência.

Capítulo 5 – Conclusão e Considerações finais

A substituição parcial de HTFA por FBCA apresentou resultados muito promissores para a aplicação da FBCA em materiais cimentícios. Isto porque, os resultados obtidos, ou foram melhores, ou não sofreram grandes alterações com essa substituição, tanto para a pasta de cimento como para a argamassa.

As pastas com adição de FBCA apresentaram uma menor trabalhabilidade que as outras amostras. Isso porque, essa cinza apresenta uma morfologia mais irregular e rugosa, capaz de promover maior viscosidade e coesão para a mistura. As pastas com adição de FBCA também apresentaram um maior tempo no estado fluido. Tal fato pode ser verificado através do retardamento do início do patamar de percolação das amostras com esse aditivo no ensaio de retração química. Além disso, apesar da adição de FBCA poder causar uma perda de resistência à ataques químicos em relação a amostra com apenas HTFA, os resultados das pastas com essa cinza ainda foram melhores do que os obtidos para amostra de referência.

Apesar da substituição parcial da HTFA por FBCA não ter gerado alterações significativas na resistência à tração das amostras, a adição de FBCA melhorou consideravelmente o desempenho das argamassas no ensaio de resistência à compressão. Além disso, foi possível verificar que, o aumento do teor da FBCA na argamassa não aumentou a perda de resistência da amostra. Desse modo, pode se dizer que a adição de FBCA melhorou as propriedades mecânicas da argamassa.

Apesar dos resultados terem sido favoráveis tanto para a pasta como para a argamassa até os 28 dias, ainda é preciso avaliar parâmetros de longo prazo para verificar a real viabilidade do uso de FBCA como aditivo. Isso porque, aspectos como a durabilidade da argamassa podem ser afetados pelo alto teor de alto teor de sulfatos dessa pozolana. Além disso, esses componentes podem trazer desvantagens em idades mais avançadas, pois estão relacionados à deterioração da coesão dos produtos de hidratação do cimento, através da expansão do concreto e sua consequente perda progressiva de resistência e massa.

Referências Bibliográficas

ACI, State-of-The-Art Report on High-Strength Concrete, ACI 363R, Detroit, 1992.

AGENCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA/ANEEL. Carvão Mineral. 8.3 - Tecnologias de Aproveitamento. Disponível em: http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/carvao_mineral/8_3.htm Acesso: 03/07/2018

AHMAD, S. H.; SHAH, S. P. Structural properties of high strength concrete and its implications for precast prestressed concrete, PCI J. 30 (4–6) 92–119. 1985.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. C 618-15: Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. 1978

ANTHONY E.J., GRANATSTEIN D.L. Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems. Progress in Energy and Combustion Science, 27, p.215–p.236. 2001

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12635: Materiais Pozzolânicos - Requisitos. Rio de Janeiro. 2014.

ASTM C593. Standard specification for fly ash and other pozzolans for use with lime for soil stabilization. American Society for Testing and Materials; 2011.

ATIŞ, C. D.; Strength properties of high-volume fly ash roller compacted and workable concrete, and influence of curing condition. Cement and Concrete Research 35 p.1112–p.1121. 2005.

BRANDŠTETR, J., POLCER, J., KRÁTKÝ, J., HOLEŠINSKÝ, R., & HAVLICA, J. (2001). Possibilities of the use of isoperibolic calorimetry for assessing the hydration behaviour of cementitious systems. Cement and Concrete Research, 31, 941–947.

BRASIL, 2018. Ministério do Meio Ambiente, MMA. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/protocolo-de-quioto.html> Acesso: 07/12/2018

BRASIL, 2018. Ministério do Meio Ambiente, MMA. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/clima/convencao-das-nacoes-unidas/acordo-de-paris> Acesso: 07/12/2018

BRUNDTLAND G., Our Common Future: The World Commission on Environment and Development, Oxford University Press, Oxford, 1987

CALARGE, L.M., SILVA, N.I.W., CHIES, F., ZWOSNOK, O. Desenvolvimento de tijolos maciços a partir de cinzas pesadas e cal hidratada - Caracterização de cinza pesada. In: Frankenberg, C.L.C., RayaRodrigues, M.T., Cantelli, M. (Org). Gerenciamento de Resíduos Sólidos e Certificação Ambiental. Porto Alegre: EDIPUCRS, v. 1, p.130-139, 2000.

CARMO, J. B. M.; PORTELLA, K. F.; Estudo comparativo do desempenho mecânico da sílica ativa e do metacaulim como adições químicas minerais em estruturas de concreto. Cerâmica 54 p.309-p.318. 2008

CEMENT SUSTAINABILITY INITIATIVE/CSI AND EUROPEAN CEMENT RESEARCH ACADEMY/ECRA. Development of State of the Art Techniques in Cement Manufacturing: Trying to Look Ahead (CSI/ECRA - Technology Papers), pp.99, 2009. Disponível em: <https://www.wbcscement.org/pdf/technology/Technology%20papers.pdf>. Acesso em: 02/04/2018.

COST, V. T.; ACI, F; GARDINER, A. Practical Concrete Mixture Evaluation via Semi-Adiabatic Calorimetry. Concrete Technology Forum. 2009.

DAL MOLIN, D. C. C. Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações. Cap12 ed. G.C. Isaia. vol1- São Paulo, IBRACON, 2005.

DE FARIA, É. F, Predição Da Exotermia Da Reação De Hidratação Do Concreto Através De Modelo Termo-Químico E Modelo De Dados. Rio de Janeiro, 2004.

DE PAULA, M. S., Potencial da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. Minas Gerais, 2006.

DE SOUZA, A. F.; Otimização do uso de aditivo estabilizador de hidratação do cimento

em água de lavagem dos caminhões-betoneira para produção de concreto” Dissertação de mestrado, Engenharia Civil, UFSC. Florianópolis, 2007.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G.; Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e preparação de amostras. Materiais Poliméricos, metálicos e Semicondutores. PUCRS, Porto Alegre, 2007.

DIAZ, P. S.; VENDRUSCOLO, C.T.; VENDRUSCOLO, J.L.S. Reologia de xantana: uma revisão sobre a influência de eletrólitos na viscosidade de soluções aquosas de gomas xantana. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, v. 25, n. 1, p. 15-28, jan/jun, 2004.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. European standard: concrete – Part 1: specification, performance, production and conformity. EN 206–1:2000 E. Brussels, Belgium; 2000.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. European standard: Fly ash for concrete. Definition, specifications and conformity criteria. EN 450-1:2005 E. Brussels, Belgium; 2005.

EUROPEAN CONCRETE PLATFORM ASBL. Sustainable benefits of concrete structures, 2009. Disponível em: https://www.theconcreteinitiative.eu/images/ECP_Documents/SustainableBenefitsConcreteStructures_EN.pdf. Acesso em: 28/03/2018

EZZIANE, K.; BOUGARA, A.; KADRI, A.; KHELAFI, H.; KADRI, E. Compressive strength of mortar containing natural pozzolan under various curing temperature Cement & Concrete Composites (2007) p.587–p.593. 2007

FARIAS, L. A.; LOPES, A. N. M.; STIVAL, M. L.; ANDRADE, M. A. S.; BITTENCOURT, R. M. Ensaio de Tração Direta em Corpos de Prova de Concreto. Disponível em: <http://www.mfap.com.br/pesquisa/arquivos/20081127104112-209.pdf>. Acesso: 23/09/2018.

GOBBI, A; Atividade Pozolânica De Adições Minerais Pelas NBR 5751/2012 E NBR 5752/2012: Uma Análise Crítica A Partir De Métodos Complementares. Tese de Mestrado em Engenharia Civil, UFPN. Curitiba, 2014.

GONÇALVES; FILHO; FAIRBAIN, 2006 Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland contendo resíduo cerâmico por meio de análise Térmica

HANISKOVÁ, D.; BARTONÍKOVÁ, E.; KOPLÍK, J.; OPRAVIL, T. The ash from fluidized bed combustion as a donor of sulfates to the Portland clinker. *Procedia Engineering* 151 p.394 – p.401. International Conference on Ecology and new Building materials and products, ICEBMP 2016

HAVLICA, J.; BRANDSTER J.; ODLER, I. Possibilities of utilizing solid residues from pressured fluidized bed coal combustion (PSBC) for the production of blended cements. *Cem Concr Res* 1998;28:299–307.

HEWLETT, P. C., *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, fourth ed. Elsevier, Oxford, 2005.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY AND WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT. *Cement Technology Roadmap 2009: Carbon emissions reductions up 2050*, 2009. Disponível em: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Cement.pdf>. Acesso em: 17/02/2018.

ISO, ISO/TC 71, *Business Plan, Concrete, Reinforced concrete and pre-stressed concrete*, 2005

JUSTNES, H.; SELLEVOLD, E.J.; REYNIERS, B. et al. "The influence of cement characteristics on chemical shrinkage". In: E. Tazawa (ed), *Autoshrink' 98, Proceedings of the International Workshop on Autogenous Shrinkage of Concrete*, , pp.71-80, Hiroshima, Japan June. 1998

KHALEEL, O.; RAZAK H. The effect of powder type on the setting time and self compactability of mortar. *Constr Build Mater*; 36:20–6. 2012

LEA, F.M. *The Chemistry of Cement and Concrete*. 4rd edition. London: Edward Arhold, 2004. 1092p.

MACHADO, J. C. V. *Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria do petróleo*. Rio de Janeiro, Interciência: p. 257, Petrobras, 2002.

MALE, P., Properties of microsilica concrete – An overview of microsilica concrete in the UK. 1989.

MALHOTRA V.M.; CARETTE, G.G.; SIVASUNDARAM V. Role of silica fume in concrete: a review. In: Malhotra VM, editor. Proceedings of the International Conference on Advances in Concrete Technology. Ottawa, Canada: CANMET; 1992.

MALHOTRA, V., M.; Introduction: sustainable development and concrete technology. Concr. Int. 24, 22., 2002.

MARTIN, J. F. M. Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações. Cap13 ed. G.C. Isaia. vol1- São Paulo, IBRACON, 2005.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. 3ª ed. PINI, S. Paulo, SP. 2008

MEHTA, P.K. Natural Pozzolan. In: Supplementary Cementing Materials. Ottawa: V. M. Malhotra. 427p. 1987.

MONTANHEIRO, T. J., YAMAMOTO, J. K., KIHARA, Y. Proposta de Pré-Qualificação Pozolânica de Materiais Geológicos: Difratomia de Raios X como Método Alternativo. Revista do Instituto Geológico. São Paulo: 24(1/2), 1-9, 2003.

NEVILLE A.M. Properties of Concrete. 3rd edition. Great Britain: Pitman international text, 1981. 779 p.

NOBREGA, A. F.; SOUSA, J.; MARINHO, M.; CARNEIRO, A. Estudo das Propriedades de Argamassas de Cal e Pozolana: Influência do Tipo de Metacaulim. 3º Congresso Portugues de Argamassas de Construção. Lisboa, 2010.

NOGUEIRA, L. P. P., Tecnologias de Baixo Carbono Aplicáveis aos Setores Chave do Brasil – Setor Industrial. Disponível em: http://www.mctic.gov.br/mctic/opencms/ciencia/SEPED/clima/opcoes_mitigacao/paginas/tecnologias_bc.html. Acesso em: 02/02/2018

OLUOKUN, F.A; BURDETTE, E.G.; DEATHEARAGE, J.H. Splitting Tensile Strength and Compressive Strength Relationship at Early Ages. ACI Materials Journal. p.115-p.121. 1991

PAPADAKIS, V. G. Effect of fly ash on Portland cement systems, Part I: low-calcium fly ash. Cement and Concrete Research 29 p.1727–p.1736. 1999

PARK, C. K.; NOH, M. H.; PARK, T. H. Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures. Cement and Concrete Research 35 p.842–p.849. 2004

PETRUCCI, E.G.R Concreto de Cimento Portland – 13. Ed. Ver. Por Vladimir Antonio Paulon – São Paulo: Globo, 1998

PINTO, A. L.; Lopes, A. M., In Textura e relações de orientação: deformação plástica, recristalização e crescimento de grão. São Paulo: André P. Tschiptschin Ed., IPEN, 2a ed., pp. 441-459, 2003.

POON, C. S.; LAM, L.; WOONG, Y.L. A study on high strength concrete prepared with large volumes of low calcium fly ash. Cement and Concrete Research, v.30, p. 447-455, 2000.

RAMEZANIANPOUR, A. A. Cement Replacement Materials. 1ª Ed. Springer, 2014.

RAPHAEL, J. M. Tensile Strength of Concrete. ACI Journal, nº 2, Proceedings V.81, p.158-p165. 1984.

RASHID, M. A.; MANSUR, M. A.; PARAMASIVAM, P. Correlations between mechanical properties of high-strength concrete, J. Mater. Civ. Eng., 14 (3), ASCE, 2002, pp. 230–238.

REIS, Andréa Prado Abreu. Reforço de vigas de concreto armado por meio de barras de aço adicionais ou chapas de aço e argamassa de alto desempenho. 1998. 239 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.

ROHDE, G. M., ZWONOK, O., CHIES, O., DA SILVA, N. L. W. Cinzas de carvão fóssil no Brasil: Aspectos Técnicos e Ambientais. Porto Alegre: CIENTEC, v. 1, 202 p., 2006.

SAMANIEGO, J. E. L. Um estudo da combustão de carvão mineral CE4500 em reator de leito fluidizado borbulhante. Tese de Doutorado, USP. São Carlos, 2011.

SCHLEIBINGER, Schleibinger Testing System: Shrinkage-Cone. Disponível em: <http://www.schleibinger.com/cmsimple/en/?Shrinkage:Shrinkage-Cone>. Acesso em: 28/06/2018

SCHLEIBINGER, Schleibinger Testing Systems: Viskomat NT - Rheometer f. Mortar and Paste. Disponível em: http://www.schleibinger.com/cmsimple/en/?Rheometers:Viskomat_NT_-_Rheometer_f._Mortar_and_Paste. Acesso: 28/06/2018

SEBRAE, 2018. Disponível em: <http://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/artigos/o-que-e-credito-de-carbono,106d438af1c92410VgnVCM100000b272010aRCRD> Acesso: 07/12/2018

ŠILER, P.; BAYER, P.; SEHNAL, T.; KOLARČOVA, I.; OPRAVIL, T.; ŠOUKAL, F. Effects of high-temperature fly ash and fluidized bed combustion ash on the hydration of Portland cement. *Construction and Building Materials* 78, p.181–p.188. 2015

SILVA, E. F., Variações dimensionais em concretos de alto desempenho content aditivo redutor de retração. Tese D.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 332p. 2007

SILVA, F. G. S; DANTAS, A. B. Estudo Sobre A Retração Autógena Em Concretos De Alto Desempenho (Cad´S). IX Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e V Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba. 2005

SILVA, N. G.; CAMPITELI, V. C. Correlação entre módulo de elasticidade dinâmico e resistências mecânicas de argamassas de cimento, cal e areia. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 8, n. 4, p.21-p.35, 2008.

SILVA, N. I. W. et al. Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. *Cerâmica*, São Paulo, v 45, n. 296, p. 184-187. Nov. - Dec. 1999.

SINDICATO NACIONAL DAS INDUSTRIAS DE CIMENTO/SNIC. Relatório Anual de 2012, 2012.

ŠKVÁRA, F.; ŠULC, R.; SNOB, R.; CÍLOVÁ, Z.; Z.; PETEROVÁ, A.; KOPECKÝ, L.; FORMÁČEK, P. Czech Fluid Sulfoaluminic Ash And Fly Ash. *Ceramics-Silikáty* 60 (4), p.344-p.352, 2016.

SOBOLEV, K. G.; SOBOLEVA, S. V. High strength concrete mix design and properties optimization. In: *Proceedings of the Fourth International Conference on Concrete Technology in Developing Countries*, Gazimagusa, Turkey, 1996.

SOUZA, R. C. Efeito da Adição de Cinza de Casca de Arroz no Comportamento de Compósitos Cimentícios Reforçados por Polpa de Bambu. 2004. 265 p. Tese (Doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

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

TERMKHAJORNKIT, P.; NAWA, T.; OHNUMA, H. Effects of properties of fly ash on fluidity of paste, *Cem. Sci. Concr. Technol.* 55 p.163– p.169. 2001

TESCAN, Performance in nanospace. Disponível em: <https://www.tescan.com/br/technology/sem/mira3> Acesso: 06/09/2018

THOBER, C. W. A & CUNHA, J. C. C. Combustão em Leito Fluidizado do Carvão Mineral Brasileiro. *Carvão Informação e Pesquisa*. 1, pg 84-93. 1978

TSI, TS 500, *Requirements for Design and Construction of Reinforced Concrete Structures*, Ankara, Turkey, 2000.

TURANLI, L.; UZAL, B.; BEKTAS, F. Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements. *Cement and Concrete Research* 35 p.1106–p.1111 (2005)

WORLD BUSINESS COUNCIL ON SUSTAINABLE DEVELOPMENT, *Concrete Recycling - A Contribution to Sustainability*, Draft version, 2008

WORRELL, E., PRICE, L., MARTIN, N., HENDRIKS, C., MEIDA, L. O., Carbon dioxide emissions from the global cement industry. *Annu. Rev. Energ. Env.* 26, 303 e 329, 2001.

WU, T.; CHI, M.; HUANG, R. Characteristics of CFBC fly ash and properties of cement-based composites with CFBC fly ash and coal-fired fly ash. *Construction and Building Materials* 66, p.172–p.180, 2014.

Anexo I: Notação Química do Cimento

	Nomenclatura	Fórmula	Abreviação
Óxidos	Óxido de Cálcio; Cal	CaO	C
	Dióxido de Silício; Sílica	SiO ₂	S
	Óxido de Alumínio; Alumina	Al ₂ O ₃	A
	Óxido de Ferro	Fe ₂ O ₃	F
	Dióxido de Titânio	TiO ₂	T
	Óxido de Magnésio; Periclase	MgO	M
	Óxido de Potássio	K ₂ O	K
	Óxido de Sódio	Na ₂ O	N
	Água	H ₂ O	H
	Trióxido de Enxofre	SO ₃	S̄
Principais fases do Cimento Portland não hidratado	Silicato Tricálcico; Alita	3CaO.SiO ₂	C₃S
	Silicato Dicálcico; Belita	2CaO.SiO ₂	C₂S
	Aluminato Tricálcico; Aluminato	3 CaO.Al ₂ O ₃	C₃A
	Tetracalcium alumino ferrite; Ferrita	4 CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C₄AF
	Gesso	CaSO ₄ .2H ₂ O	C₂S̄H₂
Principais Compostos da Pasta de Cimento Hidratada	Silicato de Cálcio Hidratado	Estequiometria Indefinida	C-S-H
	Dióxido de Cálcio; Portlandita	Ca(OH) ₂	CH
	Etringita	C ₆ A ₃ S̄ ₃ H ₃₂	Aft
	Monosulfoaluminato	3C ₄ A ₃ S̄ ₁₂ H ₁₂	AFm

Apêndice: Composição Química dos Materiais Cimentícios

Parâmetro	Material Cimentício		
	CPI	HTFA	FBCA
Resíduo Seco	-	99,91 %	99,8 %
Perda por Ignição	2,13 %	3,65 % a seco	-
CaO	61,68 %	3,91 % a seco	25,4 % a seco
SiO ₂	20,41 %	51,6 % a seco	34 % a seco
Al ₂ O ₃	4,42 %	24,1 % a seco	20,1 % a seco
Fe ₂ O ₃	2,5 %	-	4,44 % a seco
Cloretos	0,06 %	166 mg/kg a seco	57 mg/kg a seco
K	-	21700 mg/kg a seco	0,708 % a seco
K ₂ O	0,82 %	-	0,853 % a seco
Mg	-	-	0,563 % a seco
MgO	1,4 %	2,29 % a seco	0,933 % a seco
Mn	-	-	0,0239 % a seco
MnO	-	-	0,0308 % a seco
MnO ₂	-	0,067 % a seco	-
Na	-	6800 mg/kg a seco	0,253 % a seco
Na ₂ O	0,18 %	-	0,341 % a seco
Na ₂ O equivalente	0,72 %	-	-
Ti	-	-	1,01 % a seco
TiO ₂	-	0,954 % a seco	1,69 % a seco
Ba	-	-	322 mg/kg a seco
CaO livre	-	-	11,1 % a seco
F inorgânico total	-	-	<300 mg/kg a seco
C inorgânico total (CIT)	-	-	0,71 % a seco
S total	-	-	3,97 % a seco
Sulfatos como SO ₃	3,39 %	-	-
SO ₃	-	<0,5 mg/kg	-
Sulfatos, tais como SO ₄ (²⁻)	-	-	9,92 % a seco
SO ₄	-	4920 mg/kg a seco	-
Água ligada por Penfie	-	-	1,34 % a seco
P total como P ₂ O ₅	-	-	0,18 % a seco
P	-	-	0,078 % a seco
Carbonatos	-	-	3,55 % a seco
C orgânico total (COT)	-	-	<0,140 % a seco
Al	-	-	10,6 % a seco
Ca	-	-	18,1 % a seco
Fe(2+)	-	-	0,301 % a seco
Fe	-	-	3,1 % a seco
óxido férrico	-	5,44 % a seco	-
Cr	-	150 mg/kg a seco	-
cromo trivalente	-	149 mg/kg	-
cromo hexavalente	-	0,55 mg/kg a seco	-