



Avaliação do Resíduo de Dessulfurização da Termelétrica de Candiota/RS como Material Suplementar no Cimento Portland

Bruna Beck Simões

Projeto de Final de Curso

Orientador

Prof. Marcelo Mendes Viana

Dezembro de 2022

**AVALIAÇÃO DO RESÍDUO DE DESSULFURIZAÇÃO DA
TERMELÉTRICA DE CANDIOTA/RS COMO MATERIAL
SUPLEMENTAR NO CIMENTO PORTLAND**

Bruna Beck Simões

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

Prof. Carlos Alberto das Chagas Junior, D.Sc

Prof. Michelle Gonçalves Mothé, D.Sc

Orientado por:

Prof. Marcelo Mendes Viana, D.Sc

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Dezembro de 2022

Simões, Bruna Beck.

Avaliação da influência da granulometria no reaproveitamento de resíduos de porcelanato para a obtenção de ecomateriais/ Bruna Beck Simões. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2022.

viii, 67 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2022.

Orientador: Marcelo Mendes Viana.

1. Cimento Portland.
2. Material Suplementar.
3. Resíduo de Termelétrica.
4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ).
5. Marcelo Mendes Viana I. Título.

AGRADECIMENTOS

Principalmente agradeço a minha família, sempre presente me apoiando e me dando forças para alcançar esse título.

Agradeço aos professores Marcelo Mendes Viana por toda orientação ao longo dos últimos meses, dando vida a esse projeto final de curso.

Agradeço a todos do LABAT, pelo convívio e pelos inúmeros auxílios nos experimentos realizados para esse trabalho.

Agradeço aos técnicos do LABTECH e do NUMATS pelas análises realizadas.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química

AValiação DE RESÍDUO DA TERMELÉTRICA DE CANDIOTA/RS COMO MATERIAL SUPLEMENTAR PARA CIMENTO PORTLAND

Bruna Beck Simões

Dezembro, 2022

Orientador: Prof. Marcelo Mendes Viana, D. Sc.

O cimento Portland é, depois da água, o material mais utilizado no mundo. Em 2019, 4,1 Gt de cimento Portland foram produzidos em todo o mundo. Em 2021, se considerarmos a indústria de cimento Portland no mundo como um país, ela seria a responsável pela emissão de 1,67 Gt de CO₂, ocupando a 5ª colocação atrás da Rússia. Nessas condições o aproveitamento de resíduos sólidos industriais como materiais suplementares para o cimento Portland representa uma alternativa benéfica para as indústrias geradoras de ambos os produtos e para o meio ambiente. O resíduo de dessulfurização, resultante do processo de queima do carvão pulverizado nas usinas termelétricas, é um produto abundante, mas pouco explorado. Neste contexto, este trabalho apresenta o estudo da incorporação desse resíduo no Cimento Portland do tipo II F-32 (CPIIF32) como material suplementar. Após a caracterização do cimento e do resíduo por Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Fluorescência de Raios X (FRX) e Difração de Raios X (DRX), foram executados ensaios calorimétricos utilizando a Análise Térmica Diferencial Não-Convencional (NCDTA) para as 40 horas iniciais de hidratação, variando a razão água/cimento (0,4; 0,5; 0,6 e 0,7) e os graus de substituição do cimento pelo resíduo nas proporções de 0, 10, 20, 30 e 40%. Análises TG e DTG foram realizadas nas pastas cimentícias de diferentes idades (4h, 24h e 28 dias) e graus de substituição (0, 10, 40%) para a determinação dos teores de água livre e combinada, hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio. Na caracterização verificou-se a presença dos principais componentes do clínquer – C₃S, C₂S, no cimento Portland. Na avaliação do resíduo, foi possível observar os principais compostos de um resíduo de dessulfurização da queima de carvão: presença de SiO₂, indicando a presença das cinzas; alto teor de compostos de cálcio e magnésio hidratados, referente a cal utilizada no processo; e os sulfatos que foram absorvidos no processo de dessulfurização. Por NCDTA, observou-se que o resíduo acelera a geração de calor nas primeiras horas de hidratação, o que pode ser explicado pelo efeito de preenchimento. Nas horas posteriores, o efeito retardante causado pelo aumento na formação de etringita e sua precipitação, pode ser observado pelo deslocamento horizontal das curvas para direita. Na análise das pastas, quando observamos a perda de massa total dos hidróxidos, podemos verificar que há um aumento quanto maior o grau de substituição do cimento pelo resíduo. Tal percepção pode se justificar a pré-existência de quantidades elevadas de hidróxidos no resíduo utilizado. Assim, por TG e DTG a pozolanicidade do resíduo não pode ser comprovada, sendo necessárias análises mais detalhadas para avaliar essa característica das pastas cimentícias produzidas.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – ORGANIZAÇÃO, INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	1
1.2 INTRODUÇÃO.....	2
1.3 OBJETIVOS.....	4
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 CIMENTO PORTLAND.....	5
2.1.1 Definição e Classificação.....	5
2.1.2 Produção.....	6
2.1.3 Componentes do Clínquer.....	9
2.1.4 Hidratação.....	11
2.1.5 Componentes do Cimento Solidificado.....	14
2.1.6 Problemática Ambiental e Coprocessamento.....	15
2.2 MATERIAIS SUPLEMENTARES.....	17
2.3 RESÍDUO DA TERMELÉTRICA DE CANDIOTA/RS.....	18
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
3.1 MATERIAIS.....	23
3.1.1 Cimento Portland.....	23
3.1.2 Resíduo da Usina de Candiota.....	23
3.2 METODOLOGIA.....	24
3.2.1 Caracterização.....	24
3.2.1.1 Difração de Raios X (DRX).....	24
3.2.1.2 Fluorescência de Raios X (FRX).....	25
3.2.1.3 Análise Térmica (TG, DTG, DTA e DSC).....	25
3.2.2 Análise Térmica Diferencial Não-Convencional (NCDTA).....	25
3.2.1.1 Preparação das Pastas.....	27
3.2.1.2 Normalização das Curvas NCDTA.....	29
3.2.3 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG) das pastas.....	31

3.2.3.1 Preparação das Pastas	32
3.2.3.2 Mudança de base das curvas TG e DTG.....	33
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1 CARACTERIZAÇÃO.....	35
4.1.1 Cimento Portland.....	35
4.1.2 Resíduo da Usina de Candiota.....	37
4.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL NÃO-CONVENCIONAL (NCDTA)	41
4.2.1 Normalização das Curvas NCDTA	45
4.3 TERMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG) DAS PASTAS	49
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO E SUGESTÕES	57
5.1 CONCLUSÕES	57
5.2 SUGESTÕES.....	58
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
APÊNDICES	64
APÊNDICE A1 – CURVAS TG E DTG PARA O CPIIF32.....	64
APÊNDICE A2 – CURVA TG E DTG PARA O RESÍDUO CC	64
APÊNDICE A3 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA: OBTENÇÃO DE DADOS PARA A ANÁLISE QUANTITATIVA.....	65

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Processo de produção do cimento Portland	8
Figura 2.2 – Evolução da taxa de calor na hidratação do cimento	12
Figura 2.3 – Representação simplificada do processo de combustão do carvão mineral.....	19
Figura 3.1 – Resíduo da Termelétrica de Candiota: (a) Resíduo original; (b) Resíduo pulverizado e passável em peneira ABNT 200	24
Figura 3.2 – Sistema NCDTA	26
Figura 3.3 – Copo reator: (a) Visão Frontal e (b) Corte vertical	27
Figura 4.1 – Difratoograma de raios X para o CPIIF32	36
Figura 4.2 – Curvas TG, DTG e DTA para o CPIIF32 não hidratado	37
Figura 4.3 – Difratoograma de raios X para o resíduo CC.....	39
Figura 4.4 – Curvas TG, DTG e DTA para o resíduo CC.....	40
Figura 4.5 – Curvas DSC para determinação do calor específico	42
Figura 4.6 – Curvas NCDTA originais: w/c 0,7.....	43
Figura 4.7 – Curvas NCDTA originais: w/c 0,6.....	43
Figura 4.8 – Curvas NCDTA originais: w/c 0,5.....	44
Figura 4.9 – Curvas NCDTA originais: w/c 0,4.....	44
Figura 4.10 – Curvas NCDTA normalizadas com w/c 0,7.....	45
Figura 4.11 – Curvas NCDTA normalizadas com w/c 0,6.....	46
Figura 4.12 – Curvas NCDTA normalizadas com w/c 0,5.....	46
Figura 4.13 – Curvas NCDTA normalizadas com w/c 0,4.....	47
Figura 4.14 – Curvas TG e DTG das amostras com 4 horas de hidratação.....	50
Figura 4.15 – Curvas TG e DTG para as amostras com 24 horas de hidratação.....	51
Figura 4.16 – Análise termogravimétrica – Amostras com 28 dias de hidratação.....	51

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Características do cimento Portland	6
Tabela 2.2 – Notação dos óxidos na química do cimento Portland.....	9
Tabela 2.3 – Notação dos componentes do cimento Portland.....	10
Tabela 3.1 – Composição das pastas analisadas.....	28
Tabela 3.2 – Composição das pastas produzidas para análise por TG e DTG	33
Tabela 4.1 – Composição química do cimento CPIIF32.....	35
Tabela 4.2 – Fases cristalinas identificadas para o CPIIF32	36
Tabela 4.3 – Composição química do resíduo CC	38
Tabela 4.4 – Fases cristalinas identificadas para o resíduo CC.....	39
Tabela 4.5 – Regressão linear dos calores específicos	42
Tabela 4.6 – Percentuais calculados em base à massa inicial de cimento.....	53

Capítulo 1 – Organização, Introdução e Objetivos

1.1 Organização do trabalho

Neste trabalho os capítulos serão divididos da seguinte forma:

- No capítulo 1 serão levantados na introdução alguns aspectos relevantes ao tema que servem como motivação para a realização do trabalho, além dos objetivos que se desejam alcançar;
- No capítulo 2, contendo a revisão bibliográfica, aborda-se o estado da arte do cimento Portland, que inclui a sua definição, classificação, normas, processo de produção, hidratação, a problemática das emissões de dióxido de carbono e o coprocessamento. Neste capítulo também serão apresentadas informações sobre materiais suplementares e algumas características do resíduo sólido gerado pela termelétrica de Candiota/RS;
- No capítulo 3 serão apresentados os materiais e métodos, dando destaque aos procedimentos utilizados no preparo do resíduo, nas técnicas de caracterização (TG, DTG, DTA, FRX e DRX) do resíduo e do cimento, além do ensaio de calorimétrico por NCDTA e finalmente na análise das pastas cimentícias de diferentes idades por TG e DTG;
- No capítulo 4, os resultados experimentais em conjunto com os cálculos serão analisados e discutidos;
- No capítulo 5 temos as conclusões e sugestões para trabalhos futuros, finalizando com as referências bibliográficas no capítulo 6, seguida dos apêndices.

1.2 Introdução

A aplicação de resíduos inorgânicos na produção de materiais básicos da construção civil tem despertado a atenção na indústria cimenteira. Esse interesse está ligado à alta demanda por recursos naturais não renováveis e as grandes emissões de dióxido de carbono, um dos gases responsáveis pelo aquecimento global, durante a produção de clínquer.

Segundo dados do Global Carbon Atlas (2022), o Brasil foi o 12º maior emissor de CO₂ em 2021, sendo a China (11,47 Gt CO₂), Estados Unidos (5,01 Gt CO₂) e Índia (2,71 Gt CO₂) os três primeiros. Se considerarmos a indústria de cimento Portland no mundo como um país, ela seria a responsável pela emissão de 1,67 Gt de CO₂, ocupando a 5ª colocação atrás da Rússia.

Utilizado na construção civil de várias maneiras, o cimento Portland comercial é composto por uma mistura do clínquer com diferentes aditivos. A obtenção do principal componente do cimento, o clínquer, consiste na transformação térmica em temperaturas próximas à 1400°C de uma mistura de calcário e argila. Aproximadamente 90% das emissões de CO₂ provenientes da fabricação de cimento ocorrem durante a produção do clínquer, tanto na descarbonatação da matéria-prima, quanto na queima de combustíveis no interior do forno (MATOS, 2015).

Pesquisas mostram que, dependendo de propriedades como composição e tamanho de partícula, resíduos industriais podem ser utilizados para substituir parcialmente o cimento ou como agregados na produção de argamassas e concretos. Dentre esses resíduos, ressalta-se o papel das cinzas de carvão em cimentos e concretos. A cinza de carvão é comumente usada neste processo devido a sua propriedade pozolânica, mas muitos pesquisadores relatam também a existência de um efeito físico na presença das cinzas de carvão no cimento. Foi observado que a presença de cinzas aumenta a reatividade do cimento Portland devido ao chamado "efeito de preenchimento" (DESCHNER *et al.*, 2012).

Apesar de não ser a principal fonte da matriz energética brasileira – representando cerca de 4,9%, ainda se utiliza uma quantidade significativa de carvão para geração de energia. A utilização dessa fonte energética tende a aumentar os problemas de gestão de resíduos que surgem no setor industrial, sendo necessário estudar a aplicação técnica dessas cinzas (EPE, 2022).

Outro resíduo típico de termelétricas a carvão é o resíduo sólido gerado pela dessulfurização dos gases de combustão. No caso de termelétricas a carvão que utilizam um processo de dessulfurização do tipo semi-seco, geralmente é gerada uma mistura de cinzas

volantes (oriundas da queima do carvão) e subprodutos sólidos da reação de dessulfurização, os quais possuem alto teor de CaSO_3 e CaSO_4 .

A gestão das cinzas provenientes do processo de combustão do carvão mineral, quando realizada em aterros ou enterrando o resíduo nas cavas das minas, representa uma perda de material potencialmente útil, além de poder causar problemas de poluição ambiental. Segundo Ling, Gao e Li (2019), o descarte direto de cinzas de carvão em aterros leva à lixiviação de componentes tóxicos (como Pb, Hg, As e Cd) no solo ou na água, que futuramente poderá afetar a saúde humana através da cadeia alimentar.

No caso das cinzas de dessulfurização, devido ao seu teor de sulfato de cálcio, sua gestão em aterros poderá ocasionar cheiro de ovo podre devido a ação de bactérias redutoras de sulfato que irão produzir H_2S , além de contaminar o solo e a água. No caso de contaminação de águas de abastecimento, podem ocorrer problemas devido ao efeito laxante do sulfato em seres humanos.

Assim sendo, a reciclagem de resíduos sólidos resultantes do processo de combustão do carvão atrai cada vez mais interesses nos dias de hoje. Esses resíduos podem ser usados para substituir parcialmente o cimento Portland devido ao seu efeito pozolânico (CHRISTOF, 2018). Como a fabricação de cimento Portland é um processo intensivo em energia e com liberação de grande quantidade de dióxido de carbono, a utilização dessas cinzas como material suplementar pode melhorar a sustentabilidade da indústria cimenteira, reduzindo o consumo de energia, custos e as emissões de CO_2 por massa de cimento produzida (YAO *et al.*, 2015).

Neste contexto, a produção de cimento Portland com a utilização de cinzas na situação de substituto parcial, é uma proposta para o problema de disposição final dos resíduos de termelétricas e outros processos que envolvem a queima de carvão mineral e simultaneamente, têm-se a redução do consumo de recursos naturais não-renováveis, de energia e das emissões de CO_2 no processo de clinquerização.

Desse modo, esse trabalho irá focar na verificação da possibilidade de utilizar as cinzas geradas pelo processo de dessulfurização dos gases de combustão da Termelétrica a Carvão da cidade de Candiota no Rio Grande do Sul, como material suplementar no Cimento Portland do tipo II F-32 (CPIIF32).

1.3 Objetivos

Este projeto final de curso tem como objetivo principal investigar a possibilidade de utilização das cinzas produzidas pela dessulfurização dos gases de combustão na termelétrica de Candiota/RS como material suplementar no cimento Portland do tipo II.

Os objetivos específicos propostos envolvem a utilização das técnicas de caracterização e de análises calorimétricas, as quais irão mostrar indicativos da possibilidade, ou não, de utilizar o resíduo na aplicação pretendida. Assim sendo, são três objetivos específicos:

- Caracterizar o resíduo sólido e o cimento Portland pelas técnicas de FRX, DRX, TG, DTG e DTA;
- Analisar por NCDTA o comportamento dos estágios iniciais (40h) da hidratação de pastas de cimento contendo o resíduo como material suplementar, com graus de substituição de 0%, 10%, 20%, 30% e 40%, e razões água/cimento de 0,4; 0,5; 0,6 e 0,7;
- Verificar por TG e DTG, as fases hidratadas formadas por pastas de cimento com razão água/cimento de 0,6 e graus de substituição de 0, 10 e 40%, levando em consideração períodos de hidratação de 4h, 24h e 28 dias.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1 Cimento Portland

2.1.1 Definição e Classificação

O cimento Portland pode ser descrito como um material finamente pulverizado, constituído de silicatos e aluminatos de cálcio complexos com propriedades aglomerantes, que quando misturados com água, hidratam-se havendo um endurecimento da mistura, chamada de pasta. Após a solidificação, o cimento Portland apresenta resistência mecânica e não se decompõe mais quando submetido à ação da água. Quando há a adição de agregados miúdos ou graúdos como areias, britas e cal, entre outros, à mistura do cimento e água, temos a produção de argamassas e concretos que apresentam as propriedades de resistência e estabilidade volumétrica à longo prazo (LEA; HEWLETT, 1998).

De acordo com a norma ABNT NBR 16697: Cimento Portland: Requisitos, o cimento Portland é constituído pelo clínquer adicionado de sulfato de cálcio e adições minerais. O clínquer é constituído principalmente de óxido de cálcio e sílica. O sulfato de cálcio, de origem natural ou artificial, nas formas de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hemi-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$) ou anidro (CaSO_4) é adicionado ao cimento com o objetivo de regular a pega, ou seja, o tempo de endurecimento do cimento.

Os diferentes desenvolvimentos econômicos e industriais, fontes de matérias-primas naturais e condições climáticas e ambientais levaram ao desenvolvimento de diferentes métodos e materiais de construção. O cimento Portland puro não preenche todas as necessidades da indústria de construção. Sendo assim com a necessidade de atender aos diversos aplicações e usos, foram desenvolvidos cimentos Portland especiais que diferem do cimento comum nas quantidades e tipos de *fillers*. As adições minerais ou *fillers* podem ser escórias granuladas de alto-forno, materiais pozolânicos ou carbonáticos (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Os cimentos Portland são designados pelo tipo de adição e propriedades especiais. No Brasil, são identificados por suas siglas seguidas de sua classe de resistência (25, 32, 40 ou ARI) e dos sufixos BS (baixo calor de hidratação) e RS (resistência a sulfatos), quando aplicáveis, conforme a Tabela 2.1. A partir de 2018, todos os tipos de cimento Portland foram reunidos em uma única norma de especificação, a ABNT NBR 16697 que estabelece os limites de composição, também apresentados na Tabela 2.1 (ABNT, 2018).

Tabela 2.1 – Características do cimento Portland

Designação normalizada		Sigla	Classe de resistência	Clínquer + Sulfato de cálcio	Escória granulada de alto forno	Material pozolânico	Material carbonático
Cimento Portland comum	Sem adição	CP I		95 – 100		0 – 5	
	Com adição	CP I - S		90 – 94	0	0	6 – 10
Cimento Portland Composto	Com escória granulada de alto forno	CP II – E		51 – 94	6 – 34	0	0 – 15
	Com material carbonático	CP II – F	25, 32, 40	75 – 89	0	0	11 – 25
	Com material pozolânico	CP II – Z		71 – 94	0	6 – 14	0 – 15
Cimento Portland de alto forno		CP III		25 – 65	35 – 75	0	0 – 10
Cimento Portland pozolânico		CP IV		45 – 85	0	15 – 50	0 – 10
Cimento Portland de alta resistência inicial		CP V	ARI	90 – 100	0	0	0 – 10
Cimento Portland Branco	Estrutural	CP B	25, 32 ou 40	75 – 100	-	-	0 – 25
	Não estrutural		-	50 – 74	-	-	26 – 50

Fonte: Adaptado de ABNT NBR 16697, 2018.

Mesmo com diversas especificações de cimento Portland disponíveis no mercado, a pesquisa para o desenvolvimento de novos tipos de cimentos ainda se mantém presente. Com o foco na incorporação de resíduos agrícolas e industriais. As pesquisas se expandem para concretos e argamassas, onde a utilização de novos materiais pode ainda proporcionar ganhos no desempenho, através da melhora nas propriedades mecânica e a trabalhabilidade.

2.1.2 Produção

A produção do cimento Portland de forma geral, inclui a extração e adequação das matérias primas e produção da farinha crua, produção do clínquer, mistura das adições, moagem e estocagem (ABCP, 2019).

Sendo os silicatos de cálcio os principais constituintes do cimento Portland, as matérias-primas para a produção do cimento devem suprir cálcio e sílica em formas e proporções adequadas. Assim, as matérias primas para produção do clínquer são a pedra calcária, que consiste essencialmente de carbonato de cálcio (CaCO_3) normalmente na forma de calcita, e argilas como fonte de sílica suplementar (BYE, 1999).

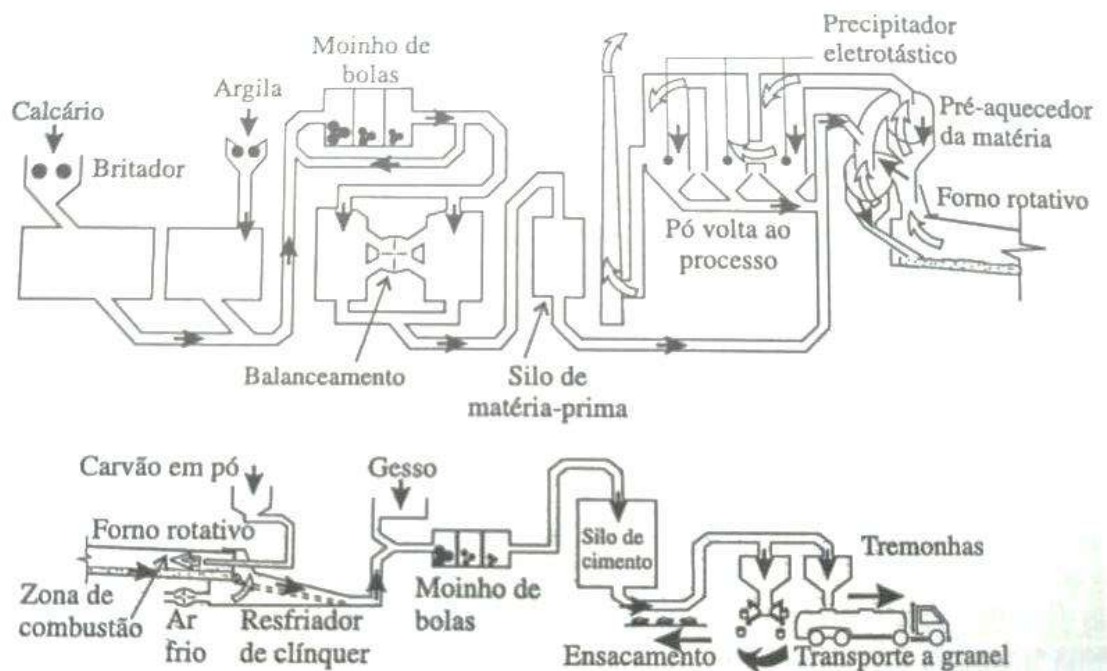
As argilas contêm tipicamente 55-60% de SiO_2 , 15-25% de Al_2O_3 e 5-10% de Fe_2O_3 , além de MgO e álcalis em menores quantidades. A presença de alumina, óxidos de ferro e álcalis na mistura de matérias-primas tem efeito mineralizante na formação dos silicatos de cálcio; isto é, ajudam na formação de silicatos de cálcio a temperaturas consideravelmente mais baixas. Sendo assim, quando não presentes em quantidades suficientes, estes elementos são incorporados à mistura através da adição de materiais secundários como bauxita e o minério de ferro. Consequentemente, além dos silicatos de cálcio, o produto final – clínquer – também conterá aluminatos e ferroaluminatos de cálcio (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002; MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Após a mineração, as matérias-primas passam por operações de britagem, moagem e então, são dosadas. A farinha crua, formada pela mistura de calcário e argila é submetida novamente à moagem, em moinho de bolas, onde se processa a homogeneização e a pulverização das matérias primas. A farinha crua é então estocada em silos, como pode ser observado na Figura 2.1 (ABCP, 2019).

Antes de entrar no forno rotativo, a farinha passa por uma torre de pré-calcinação, que consiste em uma série de ciclones, onde é aquecida pelos gases quentes do forno que passam em contracorrente. Tal etapa assegura que o material entre no forno com uma temperatura de aproximadamente de 900°C . Nestas condições, cerca de 90% do carbonato de cálcio é decomposto no pré-calcinador (TAYLOR, 1997).

No forno rotativo ocorre a principal etapa do processo de produção do cimento Portland, a clinquerização. Com formato tubular e inclinado 3-4% em relação a horizontal, o material pré-aquecido é alimentado no topo, sendo então escoado em contracorrente aos gases quentes produzidos pela chama localizada próxima à saída do forno tubular, produzindo assim um gradiente de temperatura ao longo de sua extensão. A farinha atinge temperatura máxima de $1350-1450^\circ\text{C}$ quando atinge a zona de clinquerização, próxima à chama (TAYLOR, 1997).

Figura 2.1 – Processo de produção do cimento Portland



FONTE: Adaptado de NEVILLE, 1997.

No forno, a calcinação do carbonato de cálcio é completada e a primeira reação que se processa, a partir dos 900°C, é do óxido de ferro com alumina e cal, produzindo o ferro aluminato de cálcio ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Em seguida, tem-se a combinação da alumina com excesso de óxido de cálcio, produzindo aluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). A partir dos 1200°C tem-se o início da formação da fase líquida e da formação dos silicatos tricálcico e dicálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ e $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). A formação desses silicatos passa a ser dominante e há o crescimento de seus cristais (LEA; HEWLETT, 1998).

Após a passagem pela chama, o material tem um decréscimo na sua temperatura, ainda no forno rotativo, permitindo assim solidificação da fase líquida com a cristalização do C_3A e do C_4AF . Ocorrem também as transformações polimórficas no silicato tricálcico (alita) e dicálcico (belita). O clínquer sai do forno com temperatura aproximada de 1100°C (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002).

Para finalizar o processo de produção do clínquer, o material que sai do forno é enviado para um resfriador onde sua temperatura é reduzida para menos de 100°C. Esta etapa possui dois objetivos: reduzir a temperatura para viabilizar o transporte do clínquer para as próximas etapas e a recuperação de calor (BYE, 1999).

A operação final do processo de produção do cimento Portland consiste na moagem do clínquer em partículas menores que 75 μm de diâmetro. A operação é realizada em moinhos de

bolas, no qual aproximadamente 5% de gipsita é moída juntamente com o clínquer. É também nesta etapa que os *fillers* são adicionados (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

O processo de produção de cimento Portland descrito é denominado via seca, mas também pode ocorrer pela via úmida. Nesta condição, a moagem e homogeneização da mistura são executadas em forma de lama, contendo 30 a 40% de água. Atualmente, o processo por via úmida está em desuso visto que o método por via seca é, em termos de energia, mais eficiente já que não há gastos com a evaporação da água antes da etapa de clínquerização (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

2.1.3 Componentes do Clínquer

Os componentes presentes no cimento Portland geralmente são expressos como a soma dos seus óxidos, embora não existam separadamente nos componentes. Assim, a composição das fases do cimento é apresentada através de fórmulas cujo óxidos individuais são expressos pelas seguintes notações, conforme apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Notação dos óxidos na química do cimento Portland

Óxidos	Fórmula Química	Notação
Alumina	Al_2O_3	A
Óxido de cálcio	CaO	C
Óxido férrico	Fe_2O_3	F
Água	H_2O	H
Dióxido de silício	SiO_2	S
Trióxido de enxofre	SO_3	\bar{S}
Óxido de potássio	K_2O	K
Óxido de sódio	Na_2O	N

Fonte: Adaptado de TOKYAY, 2016.

As quatro principais fases presentes no clínquer são silicato tricálcico ($3CaO.SiO_2$), silicato dicálcico ($2CaO.SiO_2$), aluminato tricálcico ($3CaO.Al_2O_3$) e ferroaluminato tetracálcico, uma solução sólida que pode possuir diferentes proporções de óxidos de ferro/alumina, mas usualmente é considerada uma composição aproximada dada por $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$.

As notações dos componentes típicos de um cimento Portland comum são dadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Notação dos componentes do cimento Portland

Componente	Fórmula	Notação
Silicato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
Silicato dicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Ferroaluminato tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF
Gipsita	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$
Hidróxido de cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CH

Fonte: Adaptado de ULLMANN, GERHARTZ, *et al.*, 2010.

Apesar da utilização dessa notação, as principais fases presentes no cimento Portland comercial não existem na forma pura descrita acima, e sim em soluções sólidas. Além disso, também se observa o fenômeno de polimorfismo nas mesmas (BYE, 1999).

Isto ocorre porque nas altas temperaturas durante a formação do clínquer, os elementos presentes no sistema tais como magnésio, sódio, potássio, enxofre, possuem capacidade de entrar em soluções sólidas com cada um dos principais compostos do clínquer. Em pequenas quantidades, tais impurezas não alteram significativamente a natureza cristalográfica e a reatividade dos compostos com água (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

O silicato tricálcico ou alita é a fase mais importante do clínquer, do qual representa entre 50 a 70%. Constituído de silicato tricálcico modificado em composição e estrutura devido a substituições iônicas. Íons Mg^{+2} , Al^{+3} e Fe^{+3} são as substituições mais frequentes. O C_3S reage rapidamente quando em contato com a água e, no cimento Portland, é o grande responsável pelo desenvolvimento da resistência durante a cura. No clínquer, a alita encontra-se com estrutura monoclinica, mas tal estrutura pode apresentar empacotamento irregular dos íons de cálcio em torno dos íons de oxigênio e este arranjo deixa vazios estruturais, que são os responsáveis pela alta reatividade. (LEA; HEWLETT, 1998)

A forma impura do silicato dicálcico no clínquer aparece na forma de belita. As substituições iônicas responsáveis pela estabilização dessa estrutura cristalina quando ocorre o resfriamento do clínquer são K^+ , Mg^{+2} e Al^{+3} . Representando entre 15 a 30%, o C_2S reage lentamente com a água, contribuindo pouco com a resistência do cimento nos primeiros 28 dias. A baixa reatividade é explicada devido a quantidade de vazios intersticiais ser menor do que na estrutura do C_3S (TAYLOR, 1997).

De 5 a 10% do clínquer contém aluminato tricálcico. Quando puro, o C_3A tem estrutura cúbica e não apresenta polimorfismo, mas na presença dos íons Fe^{+3} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ e Si^{+4} ,

forma uma solução sólida e os álcalis promovem a mudança da estrutura para ortorrômbico. A estrutura cristalina complexa é caracterizada pela presença de grandes vazios estruturais. Assim, reage rapidamente na presença de água, causando um endurecimento precoce. Esta reação é controlada com a adição de gipsita, controlando o tempo de pega do cimento (ULLMANN *et al.*, 2010).

O ferroaluminato tetracálcico, representando de 5 a 15% do clínquer, também apresenta estrutura ortorrômbica devido as substituições iônicas. Assim como o aluminato tricálcico, o C_4AF apresenta pouca contribuição para a resistência do cimento e reage moderadamente com a água (TAYLOR, 1997).

Além das quatro principais fases descritas, pode haver outros componentes em menores quantidades como óxido de magnésio, óxido de cálcio livre e compostos alcalinos e sulfatos. Estes últimos são provenientes da argila e da gipsita respectivamente. Geralmente também estão presentes o Na_2O e o K_2O , os quais são consumidos na formação de C_3A e C_2S . Quando em excesso podem cristalizar juntamente com os sulfatos, formando sulfatos solúveis de álcalis (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Originado da fonte de calcário, uma parte do óxido de magnésio pode entrar em solução sólida com os vários compostos descritos acima, no entanto os óxidos de magnésio livre podem reagir com a água formando hidróxidos que ocupam mais espaços que os óxidos. Uma grande formação de hidróxidos pode causar uma expansão no cimento endurecido gerando fissuras e imperfeições. Por razão da mesma situação ocorrer com o CaO não calcinado, os teores de CaO e MgO livres são controlados na produção do cimento (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

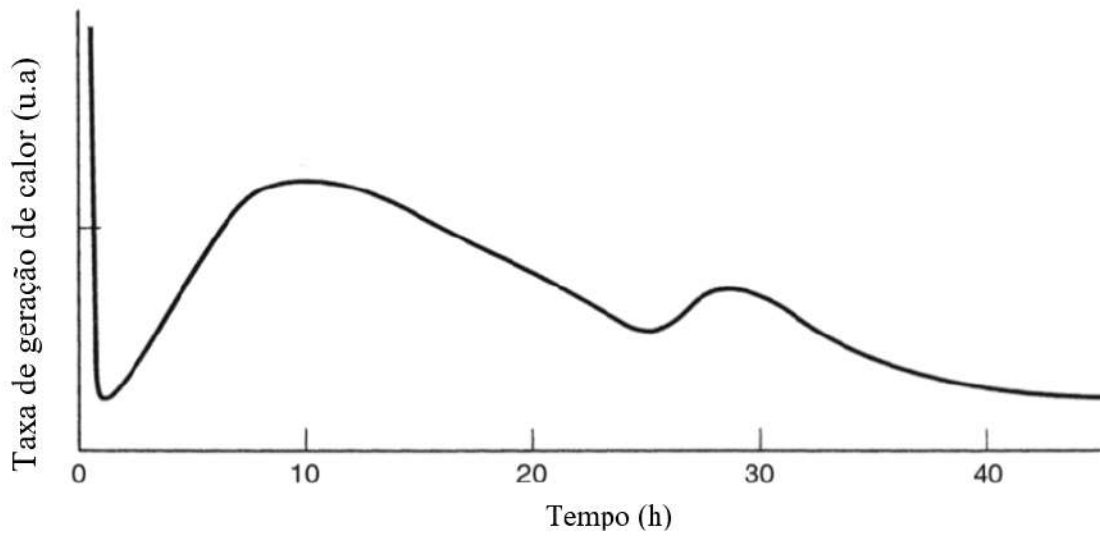
2.1.4 Hidratação

Os compostos do cimento Portland são produtos de reações de alta temperatura que estão em um estado de energia elevada. Quando um cimento é hidratado, os compostos reagem com a água para atingir estados estáveis de baixa energia e o processo é acompanhado pela liberação de energia na forma de calor. Ou seja, as reações de hidratação do cimento Portland são exotérmicas (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Sendo uma mistura heterogênea de vários compostos, o processo de hidratação do cimento Portland consiste na ocorrência de reações simultâneas e sucessivas. Entretanto, os compostos não se hidratam na mesma a mesma velocidade. Além das quatro principais fases do clínquer (C_3A , C_3S , C_2S e C_4AF), sulfato de cálcio e óxido de cálcio e sulfatos de sódio e potássio também participam das reações de hidratação (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

A hidratação então ocorre em quatro estágios: período de pré-indução, período de indução, período de aceleração e período de desaceleração. As variações nas taxas de calor liberado pelas pastas de cimento Portland durante os estágios da hidratação podem ser representadas por uma curva típica, conforme apresenta a Figura 2.2 (BYE, 1999).

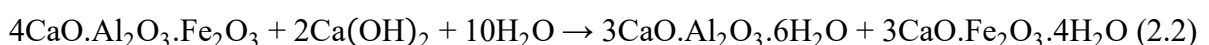
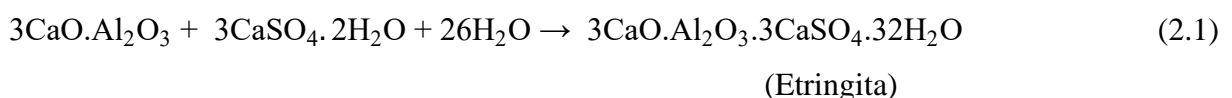
Figura 2.2 – Evolução da taxa de calor na hidratação do cimento



Fonte: Adaptado de BYE, 1999.

Quando o cimento é disperso em água, o sulfato de cálcio e os compostos de cálcio formados a alta temperatura tendem a entrar em solução e a fase líquida torna-se rapidamente saturada em várias espécies iônicas. Diversas reações contribuem para a primeira evolução da taxa de calor (pré-indução) produzido quando o cimento é misturado com água. O período de pré-indução apresenta a maior taxa de produção de calor, mas tem duração de apenas alguns minutos (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

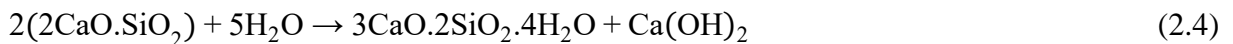
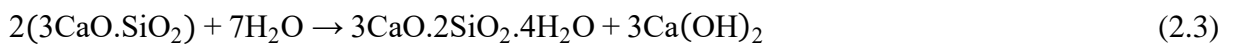
O C₃A na presença de gipsita reage segundo a Equação 2.1, formando etringita que precipita na superfície das partículas do cimento. Cerca de 5 a 25% do C₃A é hidratado neste período. Com o ferroaluminato, a hidratação segue de maneira similar, ocorrendo a reação da Equação 2.2 (TOKYAY, 2016).



O C_3S começa a reagir ainda no período de pré-indução produzindo silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) e hidróxido de cálcio (CH), conforme a Equação 2.3. O C-S-H produzido também irá se depositar nas partículas de cimento (TOKYAY, 2016).

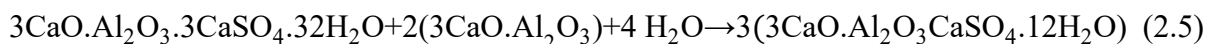
Eventualmente uma desaceleração ocorre devido a deposição de uma camada de produtos de hidratação (etringita e C-S-H) nas partículas do clínquer. Atuando como uma barreira, a continuidade das reações de hidratação dependerá da porosidade e da difusividade dos íons na camada. Têm-se então o período de indução ou dormência, onde todas as reações de hidratação ocorrem de forma extremamente lenta (BYE, 1999).

No período de aceleração, que tem duração de 10 a 20 horas, as taxas de hidratação voltam a aumentar devido a mudanças na composição/morfologia da camada de precipitados que se torna mais permeável. O calor de hidratação da alita é o principal responsável pela magnitude do segundo pico, conforme a Equação 2.3. Neste período, a reação do C_2S passa a ser notável (Equação 2.4), contribuindo assim na liberação do calor de hidratação (LEA; HEWLETT, 1998).



A taxa de hidratação então atinge um valor máximo e há então um decaimento conforme a quantidade de cimento não reagido diminui. No período de desaceleração, C-S-H e CH continuam a serem formados, conforme C_3S e C_2S continuam a reagir, sendo a contribuição do C_2S mais significativa nesse estágio. A hidratação continua até todo o cimento ser hidratado ou toda água ser consumida (LEA; HEWLETT, 1998).

Em alguns casos, se todo o $CaSO_4$ for consumido antes de todo C_3A , a etringita produzida pode reagir com C_3A restante para formar monossulfato de cálcio, conforme a Equação 2.5. Esta reação pode gerar um terceiro pico, mas nem todos os cimentos o produzem e suas características (altura, largura e duração) variam consideravelmente com a composição. Normalmente ocorrem apenas como um “ombro” na largura do segundo pico em cimentos que contém usualmente a quantidade de C_3A de 5 a 10% (BYE, 1999).



É importante ressaltar que a hidratação do cimento Portland pode ser influenciada por uma série de fatores como: composição dos componentes no cimento, quantidade de gipsita presente, presença de íons diferentes, finura do cimento e a distribuição de partículas, proporção água/cimento da mistura, temperatura ambiente, existência e quantidade de aditivos e *fillers* (TOKYAY, 2016).

2.1.5 Componentes do Cimento Solidificado

No cimento Portland curado pode-se destacar quatro fases sólidas principais: silicatos de cálcio hidratado, hidróxido de cálcio, sulfoaluminatos de cálcio hidratado e grãos de clínquer não hidratados.

A fase de silicato de cálcio hidratado constitui de 50 a 60% do volume de sólidos de uma pasta após a completa hidratação, o que é determinante para as propriedades do cimento endurecido. Usa-se o termo C-S-H como denominação para esse sólido devido a sua composição não ser bem definida. O C-S-H é caracterizado por apresentar semelhanças com o mineral natural tobermorita, muitas vezes é citado na literatura como gel de tobermorita (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002).

A principal fonte de resistência nos produtos sólidos da pasta é a existência de forças de atração de Van der Waals. A adesão entre duas superfícies sólidas pode ser atribuída a estas forças de natureza física, sendo o grau de ação aderente dependente da extensão e natureza das superfícies envolvidas. Os cristais de C-S-H possuem área específica e capacidade de adesão elevadas. Assim sendo, esse produto de hidratação tende a se aderir fortemente, não somente entre si, mas também aos outros sólidos de área específica baixa como o hidróxido de cálcio, grão de clínquer e eventuais agregados para produção de concretos e argamassas (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Portlandita, isto é, hidróxido de cálcio cristalino, é o segundo maior produto de hidratação das pastas de cimento Portland. Apresentado na forma de agregados cristalinos, pode ser facilmente distinguido das outras fases por microscopia óptica. Constituindo de 20 a 25% do volume de sólidos, o hidróxido de cálcio (CH), comparado ao C-S-H, apresenta baixa contribuição para a resistência, mas é responsável por manter o pH elevado que garante a passivação em concretos armado. Além disso, quando presente em grandes quantidades possui efeito desfavorável sobre a resistência química a soluções ácidas, devido a solubilidade do CH ser maior que do C-S-H (LEA; HEWLETT, 1998; MEHTA; MONTEIRO, 1994).

As fases referentes aos sulfoaluminatos de cálcio hidratados estão presentes em teores que dependem tanto da quantidade de aluminatos e ferro aluminatos no cimento não hidratado quanto do grau de hidratação do sistema. Em média, representam de 15 – 20% do volume de sólidos. Assim como o C-S-H, os sulfoaluminatos possuem área específica e capacidade de adesão elevada, contribuindo para a resistência mecânica. É importante ressaltar que a presença da espécie monossulfato hidratado na pasta endurecida torna o material vulnerável ao ataque por sulfato (TAYLOR, 1997; MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Como mencionado anteriormente, a distribuição do tamanho de partículas do cimento anidro e da proporção água/cimento são alguns dos fatores determinantes para o grau de hidratação da pasta. Caso a hidratação não se complete, outra fase pode ser encontrada na pasta endurecida: grãos de clínquer (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

2.1.6 Problemática Ambiental e Coprocessamento

Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), o mundo produziu 4300 Mt de cimento em 2021, uma produção que deve aumentar significativamente no futuro e é responsável por cerca de 8% das emissões antropogênicas de CO₂ (IEA, 2022).

Uma tonelada de clínquer produzido libera aproximadamente 866 kg de CO₂, sendo 60 a 70% provenientes da conversão do carbonato de cálcio em óxido de cálcio, 20 a 30% do uso de combustíveis fósseis durante o processo de produção do cimento, e o restante proveniente de operações na fábrica de cimento como transporte de matérias-primas e produção de eletricidade (WINNEFELD *et al.* 2022).

Como o Acordo de Paris visa limitar o aumento médio da temperatura global a preferencialmente 1,5°C em comparação com o nível pré-industrial, é de grande relevância reduzir significativamente as emissões de CO₂ relacionadas à produção de cimento.

Além do dióxido de carbono, uma unidade produtora de cimento possivelmente irá produzir emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), monóxido de carbono (CO), particulados e pequenas quantidades de metais pesados (BLOIS & LAY-EKUAKILLE, 2021).

O NO_x é liberado pela combustão do combustível devido à alta temperatura do forno rotativo. O SO_x é gerado tanto dos compostos de enxofre nas matérias-primas quanto do enxofre nos combustíveis usados para acionar o sistema de fornos do pré-calcinador. O monóxido de carbono é gerado nos sistemas de fornos do pré-calcinador pela combustão incompleta dos combustíveis. Os materiais particulados são emitidos em todo o processo de

fabricação do cimento, ou seja, desde a extração das matérias-primas até estoque e transporte do produto.

As emissões de metais pesados das fábricas de cimento dependem de seu conteúdo em combustíveis e matérias-primas, tecnologia industrial e medidas de controle de emissões. Durante o processo de produção de cimento a altas temperaturas, muitos metais pesados presentes no combustível e nas matérias-primas evaporam e depois condensam no clínquer e parcialmente em partículas finas no gás de combustão. A última porção dos metais chega à atmosfera depois de passar pelo equipamento de controle de emissões (BLOIS & LAY-EKUAKILLE, 2021).

A somatória dos efeitos provocados pela necessidade de redução das emissões de CO₂, preservação ambiental, tendência de escassez dos recursos naturais e as leis ambientais cada vez mais rigorosas, fazem com que as indústrias cimenteiras busquem alternativas para amenizar seus impactos no meio ambiente e que também se enquadrem nos padrões de emissões de poluentes exigidos.

No intuito de se adequar ambientalmente e diminuir os custos com o consumo de combustível fóssil (fonte não renovável), a técnica de coprocessamento vem sendo empregada nas indústrias do cimento. Cerca de 70% da produção de cimento brasileira utiliza coprocessamento. Em 2017, das plantas integradas com fornos rotativos para a produção de clínquer, 38 possuíam um ou mais fornos licenciados para o coprocessamento de resíduos, o que representou quase 70% da capacidade instalada de produção naquele ano (ABCP, 2019a).

No coprocessamento de resíduos em fornos de produção de cimento os resíduos podem ser utilizados em substituição parcial da matéria-prima e/ou de combustível no sistema de fornos de produção de clínquer. Com isso a demanda por aterros ou por incineração é reduzida, diminuindo os impactos causados por estas tecnologias, como a contaminação das águas subterrâneas por lixiviados e geração de metano nos aterros e a produção de dioxinas, furanos e cinzas perigosas na incineração.

Do total de resíduos coprocessados utilizados no Brasil, os combustíveis alternativos representaram 90% e as matérias-primas alternativas 10%. Dos substitutos de combustíveis destacam-se os pneus inservíveis e o blend (mistura) de resíduos. Daqueles utilizados como matéria-prima destacam-se resíduos agrícolas orgânicos, cavaco de madeira e lodo de esgoto (ABCP, 2019a).

2.2 Materiais Suplementares

Os materiais suplementares minerais são incorporados no cimento Portland, produzindo cimentos compostos, como por exemplo os tipos CP III e IV – com escória de alto forno e pozolânico, respectivamente. Os materiais suplementares, podendo ser de fontes naturais ou subprodutos de processos industriais, são usualmente caracterizados por sua pozolanicidade e/ou propriedades auto cimentantes (RAMACHANDRAN, 1996).

Além de razões técnicas como melhora da trabalhabilidade e durabilidade do cimento endurecido, os motivos econômicos e ambientais são igualmente ou até mais significantes na justificativa para a utilização de adições na produção do cimento Portland. Como mencionado anteriormente, o processo de produção é muito custoso em termo de gastos energéticos e na emissão de CO₂. Sendo assim, o uso de adições no cimento resulta em redução do consumo energético e de recursos minerais e diminuição das emissões de gases do efeito estufa (TOKYAY, 2016).

Ademais, significativa parcela das adições utilizadas são subprodutos ou resíduos de processos industriais sem valor agregados que seguiriam para aterros e conseqüentemente poderiam causar problemas ambientais. As cinzas de combustão de carvão e de alguns resíduos agrícolas como casca de arroz, a sílica volatilizada de processos metalúrgicos e a escória granulada da indústria metalúrgica são os principais subprodutos indústrias adequados ao emprego como aditivos minerais (MEHTA; MONTEIRO, 1994)

A compreensão do mecanismo e da cinética da hidratação dos aditivos minerais incorporados ao cimento Portland são de grande importância. Contudo, as informações acumuladas na literatura neste tópico ainda são poucas e de natureza ampla. Os efeitos das adições minerais e dos *fillers* podem ser de natureza física ou química. Os materiais que apresentam efeitos de natureza física são classificados como inertes ou de baixa reatividade e os de química, como materiais hidráulicos ou pozolânicos. (TOKYAY, 2016)

Contudo, não se deve considerar estas classificações como mutuamente independentes. Isto porque as modificações nas reações de hidratação produzidas pelos materiais suplementares possuem influência de ambos os grupos sendo em muitos casos difíceis de dissociá-los (LAWRENCE; CYR; RINGOT, 2003).

De acordo com Tokyay (2016) e Deschner *et al.* (2012), a influência física dos materiais suplementares na hidratação do cimento pode ser observada devido a efeitos de diluição do cimento, efeitos de dispersão, modificação da distribuição do tamanho de partículas e efeitos de nucleação.

As partículas do clínquer são propensas a formar aglomerados quando misturadas com água. Assim, a incorporação de adições finamente divididas na matriz cimentícia produz um efeito dispersivo nas partículas e, portanto, reduzindo a tendência de floculação e expondo mais área superficial das partículas de clínquer para a hidratação. Além disso, o efeito dispersivo também gera uma pasta cimentícia com maior uniformidade na distribuição de água, facilitando a hidratação (TOKYAY, 2016).

Lawrence, Cyr e Rinot (2003) e Han *et al.* (2019) também afirmam que a presença de adições facilita as reações que ocorrem nas primeiras horas de hidratação, por fornecer sítios para a precipitação dos produtos de hidratação. Esta propriedade está relacionada com o grau de finura e de afinidade com os compostos hidratados.

Os materiais suplementares podem ter propriedades pozolânicas (efeito químico), e as cinzas de carvão são reportadas extensivamente na literatura como material pozolânico. Pozolanas são definidas como materiais silicosos ou sílico-aluminosos que em si mesmo possuem pouca ou nenhuma propriedade cimentante, mas em uma forma finamente dividida e na presença de umidade, reagem quimicamente com hidróxido de cálcio para formar compostos com propriedades cimentantes (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Produtos da reação pozolânica são principalmente os silicatos de cálcio hidratado (C-S-H), que são os componentes responsáveis pelas propriedades de resistência mecânica. Além da sílica reativa, os materiais com propriedades pozolânicas podem contribuir com alumina reativa, que em presença de hidróxidos de cálcio e íons sulfatos, produzem aluminatos de cálcio hidratados, como etringita e monossulfato (ULLMANN *et al.*, 2010).

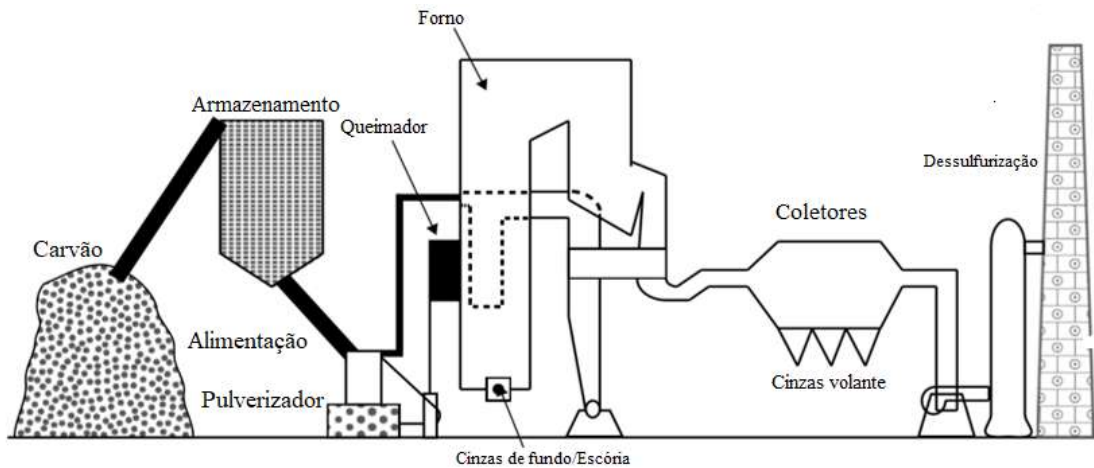
O termo atividade pozolânica refere-se a todas as reações ocorrendo entre os compostos reativos da pozolana, a portlandita e água. Contudo existe a dificuldade de acompanhar a evolução da atividade das fases reativas durante o processo de hidratação do cimento. O progresso das reações pozolânicas é comumente avaliado em termos de consumo de hidróxido de cálcio ou de acréscimo de C-S-H no sistema (LEA; HEWLETT, 1998).

2.3 Resíduo da Termelétrica de Candiota/RS

O carvão é um material complexo e heterogêneo, amplamente utilizado como fonte de energia em todo o mundo. É o produto de uma série de processos biológicos e físico-químicos que resultaram na grande variedade de materiais mineráveis atualmente utilizados na indústria.

O material mineral presente no carvão é composto essencialmente por argilas, pirita, quartzo e feldspato (RAMACHANDRAN, 1996).

Figura 2.3 – Representação simplificada do processo de combustão do carvão mineral



Fonte: Adaptado de TOKYAY, 2016.

Em usinas termoeletricas modernas, quando o carvão atravessa a zona de alta temperatura do forno, a matéria volátil e o carbono são queimados. A maior parte das impurezas minerais fundem-se a alta temperatura. Assim, o material fundido, quando nas zonas de temperatura mais baixa, se solidifica. Parte da matéria mineral aglomera formando a cinza de fundo, mas a grande maioria é arrastada pela corrente de exaustão do gás devido a sua granulometria e é denominada cinza volante. Esta cinza é subsequentemente removida do gás por precipitadores eletroestáticos (MEHTA; MONTEIRO, 1994; TOKYAY, 2016).

As características e propriedades das cinzas de carvão são variáveis e dependem da natureza da fonte de carvão e do tamanho do forno utilizado. Mas a similaridade de algumas cinzas volantes com as pozolanas naturais de origem vulcânica, encorajou o estudo da aplicação das mesmas na indústria cimentícia, especialmente na produção de concreto.

Os constituintes químicos das cinzas comumente relatados, em termos de óxidos, incluem sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), óxidos de cálcio (CaO), ferro (FeO), sódio (Na_2O), magnésio (MgO), titânio ou rutilo (TiO_2), enxofre (SO_3) e potássio (K_2O). O carbono não queimado é outro constituinte importante presente em todas as cinzas (RAMACHANDRAN, 1996; TOKYAY, 2016).

No Brasil, as principais reservas de carvão mineral estão localizadas na região sul do País, notadamente no Estado do Rio Grande do Sul, que detém mais de 90% das reservas nacionais. Somente a Jazida de Candiota (RS) possui 38% de todo o carvão nacional. O carvão

é classificado como sub-betuminoso com alto teor de cinzas. Como se trata de um carvão de qualidade inferior, é utilizado apenas na geração de energia termoelétrica e no próprio local da jazida (EPE, 2022).

Segundo o Balanço Energético Nacional (2022), o uso energético do carvão mineral ainda é bastante restrito, representando apenas 4,9% da matriz energética brasileira e 3,1% da matriz elétrica brasileira. Entre outras restrições, os altos teores de cinza e enxofre (da ordem de 50% e 2,5%, respectivamente) são os principais responsáveis pelo baixo índice de aproveitamento do carvão no Brasil (EPE, 2022).

Localizada no município de Candiota, a 400 quilômetros ao sul de Porto Alegre, está inserida na maior jazida de carvão mineral do Brasil. Na mesma região encontra-se o complexo termoelétrico Presidente Médici – UTPM, que atualmente possui uma capacidade instalada de 796 MW. O carvão consumido é fornecido pela CRM - Companhia Rio-grandense de Mineração, que é extraído da jazida de Candiota e depois de simples britagem é fornecido diretamente à referida usina (EPE, 2022).

Dentre os produtos da combustão de carvão pulverizado, destaca-se como principais as cinzas volantes, as cinzas de fundo, a escória da caldeira e o gás da combustão. Cerca de 80% das cinzas produzidas são do tipo volante e 20% são pesadas. A pulverização de combustíveis sólidos em grandes fornos, como os utilizados em termelétricas, geram um problema imediato e urgente: as cinzas de carvão devem ser removidas dos gases de exaustão e terem um armazenamento adequado e seguro (EPE, 2022).

A remoção dos compostos de enxofre dos gases de exaustão tem sido objeto de estudo desde o início da década de 70, sendo responsável por grande parte das operações de tratamento de gases. Ao longo dos anos, vários processos foram desenvolvidos, embora somente alguns tenham implantação comercial considerável.

No processo de dessulfurização, o SO_2 é removido da corrente gasosa por exposição ou contato com partículas sorventes que podem ser injetadas diretamente na caldeira de combustão do carvão ou em um duto na saída da caldeira (processo seco). Os materiais sorventes utilizados são o carbonato de cálcio ou produtos contendo cal, os quais entram em contato com o gás de combustão contendo SO_2 em unidades projetadas para tal finalidade, como o *spray dry absorption* (processo semi-seco) ou ainda no lavador de gases (processo úmido).

O processo semi-seco ocupa boa parte do mercado, se destacando por apresentar menor custo de investimento, menor espaço para instalação e baixo consumo energético. Esse processo de dessulfurização é o utilizado na usina de Candiota. As vantagens do processo de

dessulfurização, integrado a um sistema de coleta de pó, são sua alta eficiência, com mais de 80% de redução das emissões de SO₂ e mais de 99% de abatimento de material particulado, além do baixo consumo de água e geração de efluentes líquidos (ELETROBRAS, 2019).

No processo de dessulfurização do tipo semi-seco utiliza-se a cal como material absorvente. A cal é hidratada com água em excesso para formar o leite de cal (hidróxido de cálcio), que em uma etapa opcional pode ser misturada com as cinzas do processo com o propósito de reduzir o consumo específico do absorvente (CaO). A lama de cal é então atomizada através dos aspersores dentro da unidade absorvedora, formando uma nuvem de gotículas do reagente que irá interagir com o SO₂. No contato do efluente gasoso aquecido com as gotículas do absorvente, ocorre a reação de dessulfurização de modo que a água da solução dessulfurante é evaporada e formam-se sulfatos e sulfitos de cálcio secos, juntamente com as cinzas volantes (CASTELLAN; CHAZAN; DÁVILA, 2003). As reações fundamentais envolvidas neste processo estão descritas abaixo nas Equações 2.6, 2.7, 2.8 e 2.9.



Dessa maneira, o subproduto sólido gerado nesse processo consiste em uma mistura de CaSO₃.0,5H₂O, CaSO₄.2H₂O, cinzas e outros subprodutos de reação como o hidróxido e o carbonato de cálcio, sendo esse último formado pela reação do hidróxido de cálcio com o dióxido de carbono presente, conforme a Equação 2.10.



Em seguida, esse subproduto sólido é então destinado à reserva de carvão para ser devidamente enterrado em uma área não produtiva, da qual o carvão já foi extraído. Esse subproduto sólido é resíduo que será avaliado como possível material suplementar neste trabalho.

Destaca-se que nas avaliações e análises, os compostos que podem estar presentes no resíduo dependem da cal hidratada comercial utilizada, dos sólidos particulados (cinzas)

transportados pelos gases de combustão retidos na coluna de dessulfurização, bem como os produtos hidratados e carbonatados que podem ser formados durante o armazenamento em condições ambientais por ação de umidade e/ou dióxido de carbono (FERNÁNDEZ et al., 2016).

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

3.1 Materiais

3.1.1 Cimento Portland

Neste estudo foi utilizado o cimento Portland Tipo II F32 (CPIIF32) fabricado no Brasil pela Lafarge. Este cimento contém como aditivos o sulfato de cálcio, que atua como retardante do tempo de pega e carbonato de cálcio que melhora a trabalhabilidade da pasta. O CPIIF32 não apresenta nenhuma adição de material pozolânico, o que permite a avaliação dos possíveis efeitos pozolânicos causados pela substituição parcial do cimento por cinzas de carvão (ABNT, 2018).

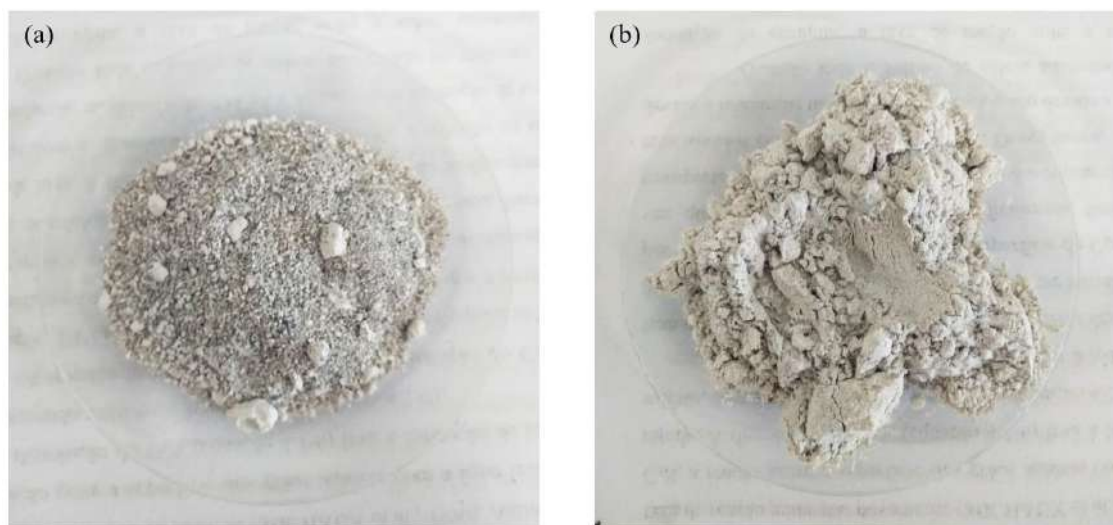
No CPIIF32, o termo CP refere-se a Cimento Portland, o termo F refere-se à utilização de *filler* carbonático ou carbonato de cálcio, já o termo 32 refere-se a classe de resistência a compressão de 32 MPa.

3.1.2 Resíduo da Usina de Candiota

Após a coleta, o resíduo necessitou ser preparado para poder ser caracterizado e utilizado como material suplementar nas pastas de CPIIF32. Assim sendo, ele foi submetido a um processo de classificação granulométrica onde apenas o material passante na peneira com abertura de malha de 200 mesh foi utilizado. O material retido foi pulverizado até ser passante. No processo de cominuição, utilizou-se um pulverizador de disco do Laboratório de Processos Inorgânicos da Escola de Química. A Figura 3.1 apresenta o resíduo da Termelétrica de Candiota/RS em sua versão original e após pulverização e cominuição.

A utilização do material com tamanho de grão menor ou igual a 200 mesh está relacionado com a norma ABNT NBR 16697 – Cimento Portland: Requisitos (2018), onde uma das especificações é a finura. A caracterização dos cimentos frente a essa propriedade é feita usando o percentual de material retido na peneira de 75 μ m, isto é, 200 mesh. Assim, para se ter compatibilidade nos tamanhos de partículas do cimento Portland e do resíduo, determinou-se a utilização apenas do material passante na peneira de 200 mesh. Ademais, maior finura é um fator benéfico e relevante quando relacionado com o efeito *filler* das adições minerais.

Figura 3.1 – Resíduo da Termelétrica de Candiota: (a) Resíduo original; (b) Resíduo pulverizado e passável em peneira ABNT 200



Fonte: Próprio Autor, 2020.

Nos ensaios de caracterização o resíduo pulverizado e passável em peneira ABNT 200 será identificado como resíduo CC.

3.2 Metodologia

Inicialmente o CPIIF32 e o resíduo CC (pulverizado e passável em peneira ABNT 200) foram caracterizados por FRX, DRX e Análise Térmica (TG, DTG e DTA) visando verificar qualitativamente e quantitativamente suas composições.

Na avaliação dos efeitos da substituição parcial do cimento pelo resíduo foi utilizada a NCDTA em testes para as primeiras 40h de hidratação e análise térmica (TG e DTG) de pastas com idades de 4h, 24h e 28 dias.

3.2.1 Caracterização

3.2.1.1 Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Tecnologia do Hidrogênio da Escola de Química da UFRJ, utilizando um difratômetro da *Rigaku*, modelo Miniflex II, com tubo de raio X de Cu e monocromador, para análise de estrutura cristalina. O ensaio foi realizado pelo método do pó (Powder Diffraction), operando com as seguintes condições: raio X de 40 kV e 20 mA. A varredura foi de 5° a 90°, com passo angular de 0,02°.

A interpretação qualitativa do difratograma gerado por esta análise foi efetuada no software *X'Pert HighScore Plus*, usando a base de dados PDF-2 (ICDD, 2006) para comparação com o resultado obtido. As amostras caracterizadas por essa técnica foram o cimento CPIIF32 não hidratado e o resíduo CC.

3.2.1.2 Fluorescência de Raios X (FRX)

As análises de FRX foram realizadas no Laboratório Microlab do NUMATS, utilizando um Espectrômetro de Fluorescência de raios X *Shimadzu EDX 720* com tubo de Rh aplicando o método *Qualitative Analysis* para a determinação dos elementos químicos presentes na forma de óxidos. Em ambiente de vácuo, fez-se uso dos dois canais de leitura do equipamento: o primeiro de Sódio ao Escândio e o segundo canal do Titânio ao Urânio. Os mesmos materiais avaliados no DRX foram analisados no FRX.

3.2.1.3 Análise Térmica (TG, DTG, DTA e DSC)

As análises térmicas foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica da Escola de Química, utilizando um equipamento da *TA Instruments*, modelo SDT Q600. Os parâmetros utilizados para a análise do cimento e de suas pastas de diferentes idades foram: rampa de 1°C/min da temperatura ambiente até 35°C, seguido de isoterma de 1h para eliminação de água livre residual. Sequencialmente utilizou-se uma rampa de 20°C/min de 35°C até 1000°C. O nitrogênio foi utilizado como gás de arraste na vazão de 100 mL/min, além de cadinhos de alumina e massa de amostra em torno de 10 mg.

Na análise térmica do resíduo CC não foi executada a etapa de secagem, ou seja, utilizou-se uma rampa de 20°C/min da temperatura ambiente até 1000°C, com os parâmetros de gás de arraste, cadinho e massa de amostra iguais aos das análises do cimento.

O equipamento utilizado permite realização de análises simultâneas TG, DTG, DTA e DSC, as quais servirão para análise quantitativa e qualitativa. Para a análise quantitativa utilizou-se o software *Universal Analysis*, disponibilizado no site da fabricante do equipamento, a *TA Instruments*.

3.2.2 Análise Térmica Diferencial Não-Convencional (NCDTA)

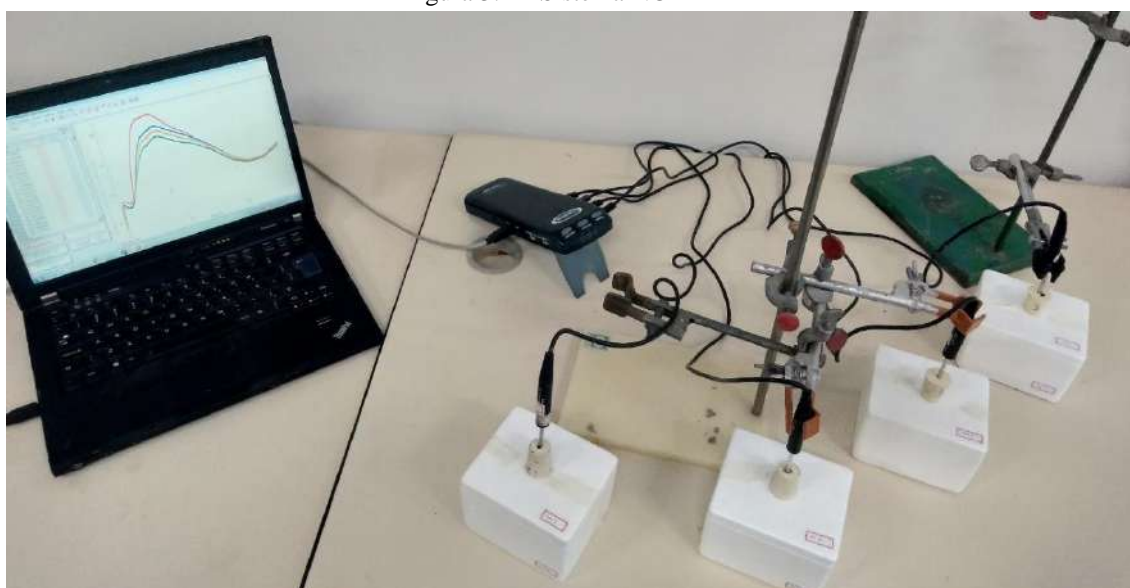
Análise térmica diferencial não-convencional (NCDTA) tem sido uma importante ferramenta para a avaliação dos efeitos na matriz cimentícia que os *fillers* e os agregados adicionados possuem e suas influências nas principais reações durante as primeiras horas de

hidratação. O sistema utilizado neste trabalho foi desenvolvido por Dweck *et al.* (2003) e consiste em avaliar a hidratação do cimento pela análise da diferença entre a temperatura da amostra (T_a) e a temperatura da referência (T_{ref}) como uma função do tempo. Essa técnica segue os mesmos princípios da análise térmica diferencial (DTA) mas sem fazer uso de uma fonte externa de aquecimento.

As variações de temperatura da amostra ocorrem devido aos efeitos exotérmicos das reações de hidratação na pasta cimentícia. O NCDTA permite avaliar os efeitos retardantes ou acelerantes dos compostos adicionados, além de verificar se há a existência de novas reações promovidas pelos novos elementos. Essas avaliações são possíveis pela comparação das curvas obtidas pelas diversas amostras com a curva da amostra controle ou referência, que se refere a uma pasta contendo apenas cimento e utilizando uma mesma proporção água/cimento (w/c) (DWECK *et al.*, 2003).

O esquema do sistema NCDTA está apresentado na Figura 3.2. Consiste de termistores (com resolução de $0,03^\circ\text{C}$) que acoplados a uma interface analógico-digital e um computador, permitindo a aquisição dos dados das temperaturas em tempo real. O equipamento permite a realização de análises simultâneas, onde pelo menos duas fontes de dados são utilizadas: a primeira sendo a referência, uma pasta cimentícia pura já hidratada com mais de 28 dias na mesma razão w/c que a amostra, que descontará os efeitos de variação da temperatura ambiente e a segunda, a amostra que será analisada.

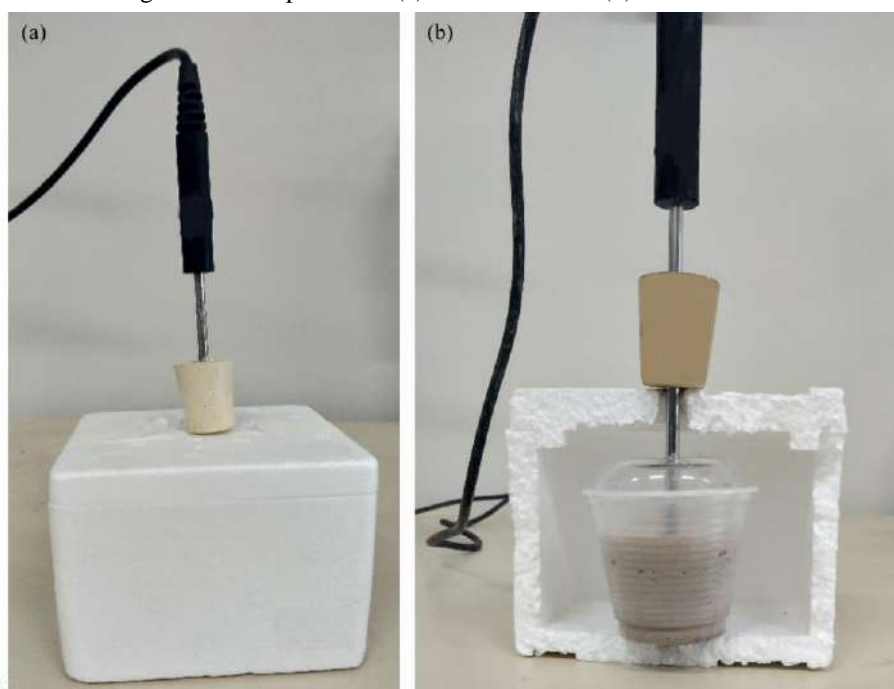
Figura 3.2 – Sistema NCDTA



FONTE: Próprio autor, 2022.

Como pode ser observado na Figura 3.3, a pasta é inserida nos copos de polipropileno e após serem tampados estes são inseridos em caixas de poliestireno, permitindo uma condição semi-adiabática ao sistema. Os termistores antes de inseridos são envoltos por um filme fino de polietileno. Esses ensaios tiveram 40 horas de duração, utilizando uma taxa de coleta de 6 medições por minuto, controlado pela interface *Vernier Software & Technology*. Os ensaios para todos realizados em triplicata.

Figura 3.3 – Copo reator: (a) Visão Frontal e (b) Corte vertical



FONTE: Próprio autor, 2022.

3.2.1.1 Preparação das Pastas

As pastas foram preparadas utilizando o resíduo CC, o CPIIF32 e a água destilada. As substituições em massa de cimento pelo resíduo foram realizadas nas proporções de 10, 20, 30 e 40%. Produziu-se também uma pasta controle onde não houve substituição. A quantidade de massa final para a realização dos ensaios foi estabelecida como 30g de material seco (cimento e cinzas). A Tabela 3.1 detalha a composição das pastas produzidas e analisadas.

De acordo com Glasser (1998), no processo de hidratação do cimento uma ampla variedade de razões água/aglomerante (w/c) podem ser utilizadas. A demanda química de água para a hidratação do cimento reside próxima à 0,25. Este valor é menor que o limite inferior para que se obtenha uma pasta fluida, valor este igual a 0,4. Lea & Hewlett (1998), afirmam que o aumento da razão w/c, de 0,35 até 0,55 acarreta no aumento do grau de hidratação. Com

isso, este trabalho utiliza razões de 0,4 até 0,7 como forma de avaliar a influência da deste parâmetro na hidratação.

Tabela 3.1 – Composição das pastas analisadas

Amostras	w/c	Cimento (g)	Resíduo CC (g)	Água (g)
Controle_0,4	0,4	30	-	12
Controle_0,5	0,6	30	-	15
Controle_0,6	0,6	30	-	18
Controle_0,7	0,7	30	-	21
CC_10_0,4		27	3	
CC_20_0,4		24	6	
CC_30_0,4	0,4	21	9	12
CC_40_0,4		18	12	
CC_10_0,5		27	3	
CC_20_0,5		24	6	
CC_30_0,5	0,5	21	9	15
CC_40_0,5		18	12	
CC_10_0,6		27	3	
CC_20_0,6		24	6	
CC_30_0,6	0,6	21	9	18
CC_40_0,6		18	12	
CC_10_0,7		27	3	
CC_20_0,7		24	6	
CC_30_0,7	0,7	21	9	21
CC_40_0,7		18	12	

A preparação das pastas para utilização no sistema NCDTA seguiu as recomendações de Dweck (2019) e consistiu, de forma geral, das seguintes etapas:

1. Pesagem e homogeneização dos componentes sólidos;
2. Pesagem da água, no copo de polipropileno;
3. Repouso dos sólidos e líquidos por pelo menos 30 min para estarem na temperatura ambiente;

4. Adição da mistura de sólidos ao copo reator com água e homogeneização constante por aproximadamente 1 min;
5. Inserção do copo tampado na caixa de poliestireno e em seguida, a inserção do termistor verticalmente encapado pelos furos das tampas.

3.2.1.2 Normalização das Curvas NCDTA

Como mostrado na Figura 3.2, a interface obtém as temperaturas das amostras (T_a) e da referência inerte (T_{ref}). Os dados obtidos são exportados e a diferença ($T_a - T_{ref}$) foi calculada e plotada em função do tempo para obtenção da curva NCDTA.

Considerando a análise realizada em pressão constante, a diferença de temperatura é diretamente proporcional à taxa de calor gerada em função do tempo. O calor gerado pelas reações de hidratação nas pastas varia a temperatura da mesma de acordo com a Equação 3.1, onde ΔQ é o calor gerado pelas reações e C_p é a capacidade calorífica da pasta (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

$$\Delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT \quad (3.1)$$

Pela equação acima, temos que para uma mesma quantidade de calor gerado, quanto maior a capacidade calorífica do meio, menor será a temperatura ($T_a - T_{ref}$) atingida. Como as pastas possuem composição com diferentes proporções de substituição, para uma correta comparação, torna-se necessária a normalização das curvas em relação aos seus respectivos calores específicos e massas iniciais.

Para a estimativa da capacidade calorífica de uma dada amostra, considera-se que a mesma será equivalente à soma das capacidades caloríficas dos componentes utilizados na temperatura da amostra durante análise. A capacidade calorífica de cada componente equivale ao produto do calor específico do componente com a massa do mesmo na amostra, conforme a Equação 3.2.

$$C_p = \sum_{i=1}^n C_{pi} = \sum_{i=1}^n m_i c_{pi} \quad (3.2)$$

Desta forma, as curvas NCDTA normalizadas foram obtidas aplicando a Equação 3.3 nas curvas originais.

$$(Ta-Tref)_{norm}=(Ta-Tref)_{med} \times \frac{\sum (m_i \cdot c_{p,i})_{amostra}}{\sum (m_j \cdot c_{p,j})_{controle}} \times \frac{m_{cimcontrole}}{m_{cimamostra}} \quad (3.3)$$

Onde:

$(Ta-Tref)_{norm}$ = diferença de temperatura normalizada, em °C;

$(Ta-Tref)_{med}$ = diferença de temperatura medida, em °C;

$\sum (m_i \cdot c_{p,i})_{amostra}$ = capacidade calorífica estimada da amostra, considerando a massa e o calor específico de cada componente i (cimento, resíduo e água), em J °C⁻¹;

$\sum (m_j \cdot c_{p,j})_{controle}$ = capacidade calorífica estimada da pasta controle, considerando a massa e o calor específico de cada componente j (cimento e água), em J °C⁻¹;

$m_{cimcontrole}$ = massa de cimento da pasta controle, em g;

$m_{cimamostra}$ = massa de cimento da amostra, em g.

O objetivo da normalização da curva NCDTA é estimar qual seria a diferença de temperatura que seria medida, se as amostras com diferentes composições tivessem a mesma massa de cimento que a amostra controle, na mesma proporção de água/cimento. Desta forma, se existir diferenças entre as curvas das amostras e a curva controle, significa que esta variação foi causada pela presença do material suplementar. Com isso, a avaliação da influência deste material adicionado pode ser realizada de forma correta (JUNIOR *et al.*, 2017).

A metodologia normalizada para a determinação dos calores específicos das espécies estudadas está descrita na norma ASTM E1269-11: *Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry*. Este método consiste no aquecimento do material à uma taxa controlada em atmosfera também controlada, dentro da faixa de temperatura de interesse. Na Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), o fluxo de calor medido é diretamente proporcional ao calor específico, permitindo assim o cálculo direto pelas curvas DSC. Para isso, as curvas devem ser subtraídas do branco e as massas dos cadinhos de platina devem ser as mais semelhantes possível (ASTM, 2018)

As análises de DSC foram realizadas no mesmo equipamento descrito no item 3.2.1.3. Para a estabilização do sistema e alcance do estado estacionário na faixa de temperatura de

interesse (25 a 30°C), a câmara do equipamento foi resfriada até uma temperatura próxima à 19°C e depois aquecida a uma taxa de 2°C/min, utilizando nitrogênio na vazão de 100 mL/min.

Para alta acurácia na determinação do resultado, escolheu-se utilizar o método da safira frente ao método direto. Esse método consiste na utilização da curva DSC da safira como referência, em conjunto com os seus valores de calor específico encontrados na literatura em função da temperatura (TA INSTRUMENTS, 2019).

Assim, aplica-se a Equação 3.4, para cada temperatura, usando os valores obtidos nas curvas DSC obtidas. Em sequência, realiza-se uma regressão linear dos dados para obtenção das equações dos calores específicos em função da temperatura (ASTM, 2018).

$$c_{p_{amostra}} = \frac{(\Phi_{amostra} - \Phi_{vazio})}{m_{amostra}} \frac{m_{safira}}{(\Phi_{safira} - \Phi_{vazio})} c_{p_{safira}} \quad (3.4)$$

Onde:

$c_{p_{amostra}}$ = calor específico da amostra, em J/g.°C;

$c_{p_{safira}}$ = calor específico da safira, em J/g.°C;

$\Phi_{amostra}$ = fluxo de calor da amostra, em mW;

Φ_{safira} = fluxo de calor da safira, em mW;

Φ_{vazio} = fluxo de calor do cadinho vazio, em mW;

$m_{amostra}$ = massa da amostra, em g;

m_{safira} = massa da amostra, em g.

Por integral numérica das curvas normalizadas do NCDTA, foi estimada em unidades arbitrárias, a energia gerada acumulada ao final do tempo de análise. Assim, com o aumento na quantidade de energia gerada indica-se que houve o aumento no grau de reação.

3.2.3 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG) das pastas

Para a avaliação da possível atividade pozolânica do resíduo CC e acompanhamento da evolução do processo de hidratação do cimento, realizaram-se análises TG e DTG das pastas produzidas após diferentes períodos de hidratação (4 horas, 24 horas e 28 dias). Foram escolhidas as pastas com 0, 10 e 40% de substituição do cimento pelo resíduo, ambas produzidas com razão w/c de 0,6.

As análises TG e DTG foram realizadas no mesmo equipamento descrito no item 3.2.1.3, utilizando os parâmetros de análise para a análise do cimento e de suas pastas, também descrito nesse mesmo item, o qual leva em consideração um período de secagem até 35°C.

O período de secagem tem como objetivo eliminar e ao mesmo tempo, determinar a água livre não combinada nas pastas. Com essa etapa, a determinação do teor de água quimicamente combinada, referente aos produtos hidratados (principalmente etringita, tobermorita e sulfato de cálcio) pode ser estimada a partir da temperatura de 35°C até 350°C, início da decomposição do hidróxido de cálcio (DWECK *et al.*, 2017).

A partir da análise das pastas, determina-se a quantidade de hidróxido de cálcio e, devido aos intervalos de tempo selecionados, entre as amostragens, é possível avaliar o processo de hidratação do material cimentício. O acompanhamento da variação do teor de portlandita é utilizado por muitos autores para qualificar e quantificar a atividade pozolânica dos resíduos, uma vez que a reação pozolânica implica no consumo do hidróxido de cálcio para formação de compostos com propriedades cimentantes (LEMOS; CUNHA; DWECK, 2017).

Sendo assim, com as curvas TG e DTG e os valores obtidos nas mesmas, determinou-se diretamente os teores de água livre e combinada e partir da estequiometria das reações, os teores de hidróxido de cálcio e de carbonato de cálcio. A avaliação da atividade pozolânica foi realizada pelo consumo de hidróxido de cálcio ao final dos 28 dias de hidratação.

3.2.3.1 Preparação das Pastas

Todas as pastas foram preparadas e conservadas em embalagens plásticas com fechos herméticos (sacos plásticos com fecho *zip lock*) até momento da análise. Além disso, as amostras foram mantidas à temperatura ambiente durante período de cura.

As pastas foram produzidas com as proporções de substituição em massa de cimento por resíduo de 0, 10 e 40%. Diferentemente da análise NCDTA, a quantidade de massa final para a realização dos ensaios foi estabelecida como 5g de material seco (cimento e resíduo).

A Tabela 3.3 detalha a composição das pastas produzidas e analisadas. Apenas a razão w/c de 0,6 foi utilizada nesta análise devido a melhor trabalhabilidade observada na produção das pastas para a análise NCDTA e por ser a razão comumente utilizada na literatura.

Tabela 3.2 – Composição das pastas produzidas para análise por TG e DTG

Amostra	Cimento (g)	Resíduo CC (g)	Água (g)
Controle_0,6	5,0	-	3,0
CC_10_0,6	4,5	0,5	3,0
CC_40_0,6	3,0	2,0	3,0

O preparo das amostras consistiu na pesagem dos sólidos dentro da própria embalagem seguido de sua homogeneização. Verteu-se a água, previamente pesada em outro vasilhame, e selou-se então a embalagem. A homogeneização da pasta foi realizada manualmente e por um período de 20 segundos. Espalhou-se então a pasta cimentícia pela embalagem e deixou-se em repouso, em ambiente com temperatura de 25°C, até o momento da análise. A embalagem hermética somente foi aberta durante os períodos necessários para amostragem.

3.2.3.2 Mudança de base das curvas TG e DTG

As curvas obtidas nas análises térmicas são plotadas por padrão na base de suas respectivas massas iniciais. Ou seja, no caso das curvas TG, os percentuais de variação de massa são expressos em relação porcentagem da massa inicial da amostra. Sendo assim, as comparações quantitativas das curvas TG e DTG de pastas com diferentes razões água/cimento e graus de hidratação não podem ser realizadas diretamente. Para um correto confronto das diferenças e semelhanças das curvas, estas devem ser convertidas para uma base de referência de composição comum (DWECK *et al.*, 2013).

Na presente situação, a base comum, ou seja, a de mesma composição, é a base de cimento calcinado (composta pelos óxidos de cimento). Podemos observar, em qualquer análise termogravimétrica de cimento Portland, que existe uma direta e constante razão entre a massa inicial de cimento e sua respectiva massa calcinada. Assim, para facilitar a avaliação dos resultados obtidos, DWECK *et al.* (2009) recomendam que, após a conversão para base de cimento calcinado, as curvas sejam transformadas para a base inicial de cimento.

A transformação da curva TG original, na base de massa inicial de amostra para a base à massa inicial de cimento seguiu a metodologia de Lemos, Cunha e Dweck (2017), descrita a seguir.

A partir das curvas TG dos componentes (CPIIF32 e resíduo CC) em suas formas puras, obteve-se os valores percentuais de suas respectivas massas calcinadas à 1000°C, que correspondem a suas massas percentuais de óxidos residuais, em base de massa inicial. Em

seguida determinou-se a massa percentual de óxidos de cimento e de cinzas de carvão para cada pasta produzida de acordo com as Equações 3.5 e 3.6.

$$m_{\text{oxiCP}} = \frac{m_{\text{calCP}} \cdot (100 - m_{\text{subst}})}{100} \quad (3.5)$$

$$m_{\text{oxiCC}} = \frac{m_{\text{calCC}} \cdot m_{\text{subst}}}{100} \quad (3.6)$$

Para cada grau de substituição utilizado, determinou-se a fração mássica de óxidos de cimento na massa de óxidos totais, no resíduo obtido em 1000°C, através da Equação 3.7.

$$f_{\text{oxiCP}} = \frac{m_{\text{oxiCP}}}{(m_{\text{oxiCP}} + m_{\text{oxiCC}})} \quad (3.7)$$

Onde:

m_{calCP} = percentual de massa calcinada do cimento Portland não hidratado;

m_{calCC} = percentual de massa calcinada do resíduo;

m_{oxiCP} = percentual de óxidos do cimento na mistura de sólidos de cada pasta;

m_{oxiCC} = percentual de óxidos do resíduo na mistura de sólidos de cada pasta;

m_{subst} = percentual de substituição de cimento por resíduo;

f_{oxiCP} = fração mássica de óxidos de cimento no produto residual da pasta;

Para a conversão da curva TG, em base massa inicial de amostra para a base calcinada, realiza-se uma divisão pela própria massa calcinada da curva e multiplica-se por $100/f_{\text{oxiCP}}$. Para a conversão para base à massa inicial de cimento, realiza-se mais uma etapa multiplicando pelo percentual de massa calcinada do cimento não hidratado e dividindo por 100. Em resumo, aplica-se a Equação 3.8.

$$[\text{curva base à massa inicial de cimento}] = [\text{curva original}] \cdot \frac{m_{\text{calCP}}}{\text{massa calcinada na curva original}} \cdot \frac{1}{f_{\text{oxiCP}}} \quad (3.8)$$

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

4.1 Caracterização

4.1.1 Cimento Portland

A composição química obtida por análise de FRX está apresentada na Tabela 4.1. Dentre os requisitos químicos da norma NBR 16697 – Cimento Portland – Requisitos (2018), para o cimento composto CPII F destacam-se as exigências do teor de trióxido de enxofre (SO₃) e da perda ao fogo (LOI) serem menores ou iguais a 4,5 e 12,5 respectivamente. Pode-se observar que o cimento utilizado satisfaz a norma.

Tabela 4.1 – Composição química do cimento CPIIF32

Composição (%)	CPIIF32
CaO	67,33
SiO ₂	14,00
Al ₂ O ₃	4,15
SO ₃	4,08
Fe ₂ O ₃	3,78
K ₂ O	0,52
SrO	0,30
TiO ₂	0,27
MnO	0,07
ZnO	0,03
LOI*	5,47

* Informação obtida por análise TG.

Combinando os resultados com a análise de difração de raios X, verificou-se a presença das quatro principais fases apresentadas na anteriormente: silicatos tricálcico e dicálcico, ferroaluminato de cálcio e óxido de ferro e cálcio, conforme mostra o difratograma na Figura 4.1 e sua respectiva Tabela 4.2. Observa-se também a presença de sulfato de cálcio na forma de hemi-hidrato ao invés da di-hidrato (gipsita).

Figura 4.1 – Difratoograma de raios X para o CPIIF32

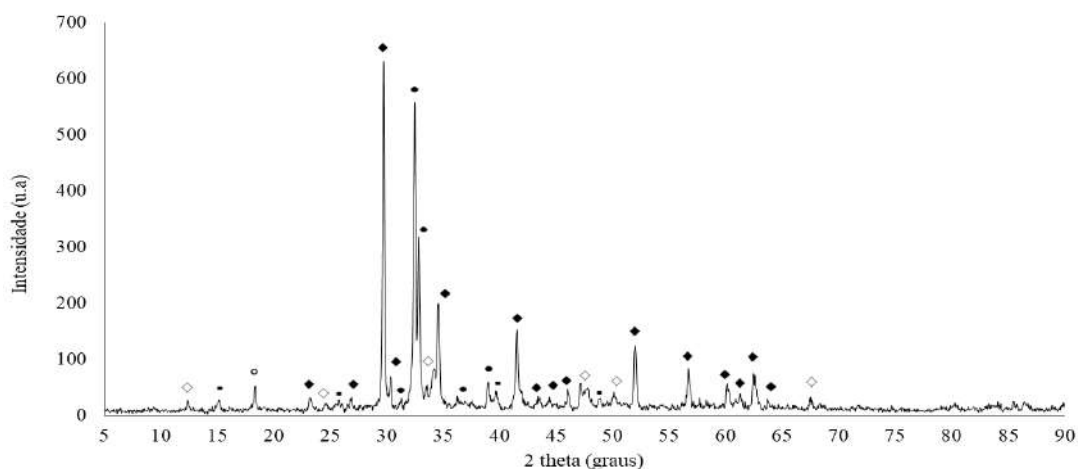


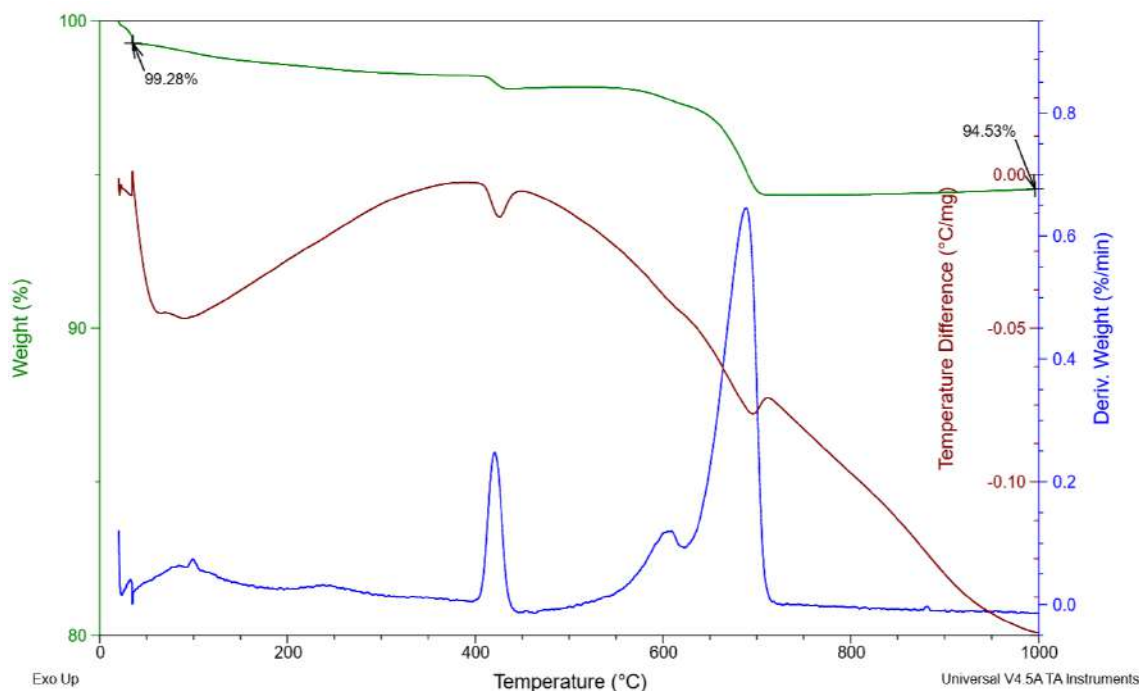
Tabela 4.2 – Fases cristalinas identificadas para o CPIIF32

Legenda	Código de Referência	Composto	Fórmula Química	Score
◆	00-042-0551	Silicato tricálcico	Ca_3SiO_5	49
●	00-024-0234	Silicato dicálcico	Ca_2SiO_4	32
◇	00-042-1469	Ferroaluminato de cálcio	$\text{Ca}_2\text{Al}_{1,38}\text{Fe}_{0,62}\text{O}_5$	29
○	00-021-0916	Óxido de Ferro e Cálcio	$\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$	29
▪	00-033-0310	Bassanita	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	15

Cimentos Portland são adicionados de gipsita para prevenção do *flash set* causado pela rápida reação do aluminato tricálcico. Durante o processo de moagem, o sulfato de cálcio é adicionado, originalmente na forma de dihidrato, ao clínquer recém saído do forno rotativo. Assim, com o clínquer não totalmente resfriado e o calor produzido pelo atrito das partículas, pode ocorrer a decomposição parcial de parte da gipsita com a perda de água (DWECK *et al.*, 2000).

A Figura 4.2, apresenta as curvas TG, DTG e DTA do CPIIF32 não hidratado. As curvas TG e DTG para essa mesma amostra, com os valores utilizados destacados pode ser encontrada no Apêndice A1. Através dos picos característicos nas curvas pode-se realizar uma análise qualitativa das fases presentes. Até a temperatura de 35°C, temos a etapa de secagem da amostra, sendo o toda a perda de massa até essa temperatura correspondente a eliminação da água livre e adsorvida, ou seja, 0,72% em massa. Em seguida, na faixa de 35 até 350 °C, temos desidratação de produtos hidratados, gerando um pico endotérmico correspondente na curva DTA. Sendo o principal componente decomposto, o sulfato de cálcio. A perda de massa desta etapa é igual a 1,03% (DWECK *et al.*, 2017).

Figura 4.2 – Curvas TG, DTG e DTA para o CPIIF32 não hidratado



Entre 350 – 500°C temos a desidroxilação do hidróxido de cálcio, também uma reação endotérmica, representando uma perda de 0,40% de água. Através da estequiometria da reação, calcula-se que 1,67%, em massa do cimento é $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A presença do hidróxido de cálcio indica um pequeno grau de hidratação, que ocorre devido à absorção da umidade do ar durante manuseio e estocagem do material (DWECK *et al.*, 2017).

A maior perda, de 3,51%, está associada a liberação de CO_2 na descarbonatação. Na região de 500 – 800°C, podemos observar o pico endotérmico da curva DTA e na curva DTG temos a perda de massa ocorrendo em duas etapas. Esta ocorrência está relacionada com a presença do CaCO_3 na forma cristalina e amorfo. Esta última decompõe em temperaturas mais baixas e por isso a perda de massa ocorre em duas etapas (DWECK *et al.*, 2000).

A perda total de massa do cimento até 1000°C obtida pela curva TG foi de 5,47%, inferior ao limite de perda ao fogo imposto pela NBR 16697 (2018).

4.1.2 Resíduo da Usina de Candiota

A composição química do resíduo CC, obtida a partir da análise de FRX, está discriminada na Tabela 4.3. O resíduo é composto essencialmente por CaO , SO_3 , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 e de Fe_2O_3 . Os três primeiros óxidos estão relacionados com do processo de dessulfurização, e os três últimos, com as cinzas de carvão.

Tabela 4.3 – Composição química do resíduo CC

Composição	CC
CaO	35,24 %
SO ₃	11,34 %
SiO ₂	9,93 %
MgO	9,29 %
Al ₂ O ₃	4,32 %
Fe ₂ O ₃	1,95 %
P ₂ O ₅	0,52 %
K ₂ O	0,50 %
TiO ₂	0,22 %
Sc ₂ O ₃	0,11 %
SrO	0,07 %
ZrO ₂	0,01 %
CuO	0,01 %
LOI*	26,49 %

* Informação obtida por análise TG.

O principal parâmetro na classificação do calcário – absorvente do processo de dessulfurização – é em relação aos teores de cálcio e magnésio presentes na rocha. Na região de Candiota, dispõe-se de basicamente de dois tipos: calcário calcítico e calcário dolomítico. Sendo esse último, o mais abundante e de menor custo que calcítico na região (CASTELLAN; CHAZAN; DÁVILA, 2003).

Assim como o nome sugere, a dolomita é um mineral formado por carbonato de cálcio e magnésio encontrado comumente nas rochas calcárias. A presença do óxido de magnésio em teores significativos na análise realizada é explicada pela presença da dolomita nas rochas calcárias, o que corrobora com o difratograma de raios X apresentado na Figura 4.3 e as fases cristalinas identificadas na Tabela 4.4.

Figura 4.3 – Difratoograma de raios X para o resíduo CC

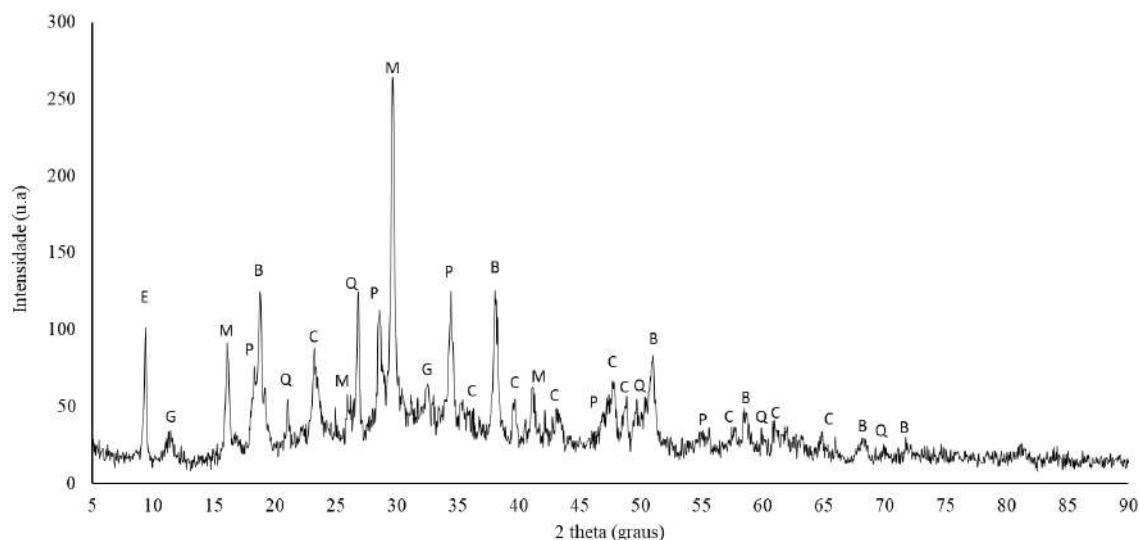


Tabela 4.4 – Fases cristalinas identificadas para o resíduo CC

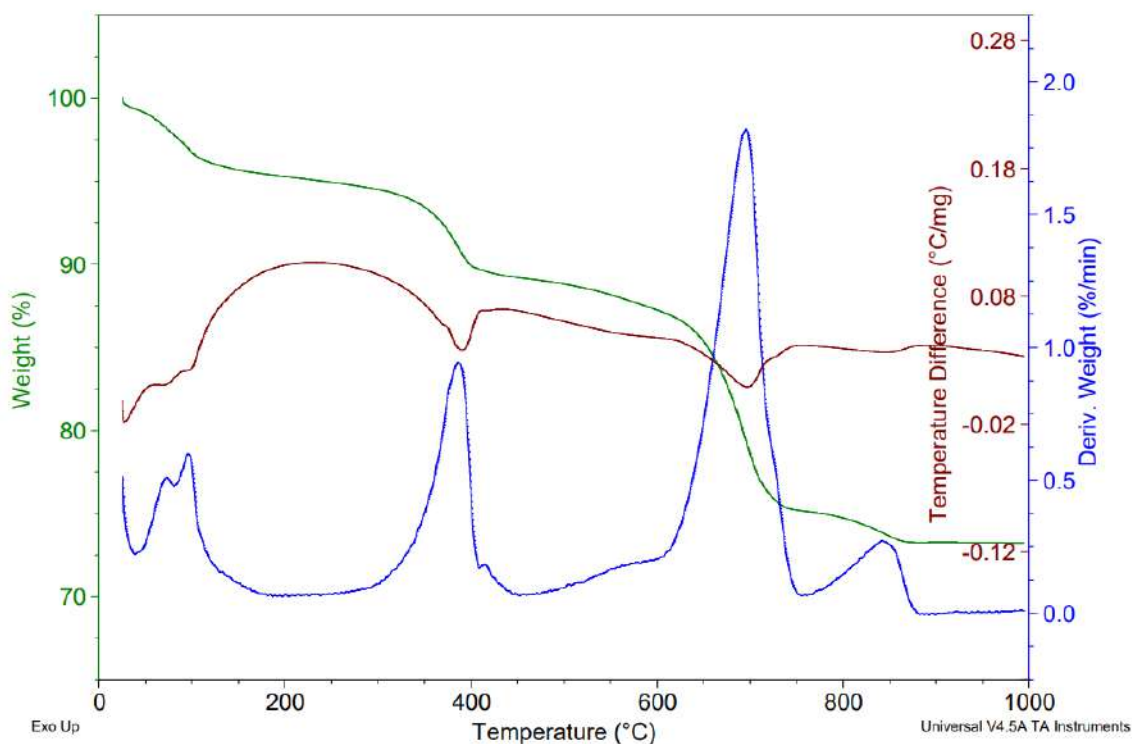
Legenda	Referência	Composto	Fórmula Química	Score
B	01-082-2453	Brucite	Mg (OH) ₂	52
C	01-086-2335	Calcite magnesian	(Mg.064 Ca.936) (CO ₃)	42
Q	01-078-1254	Quartz	SiO ₂	29
P	01-089-2779	Portlandite	Ca(OH) ₂	28
G	00-036-0432	Gypsum	CaSO ₄ .2(H ₂ O)	8
E	00-013-0350	Ettringite	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (O H) ₁₂ !26 H ₂ O	10
M	01-079-1454	Mullite	Al _{4.75} Si _{1.25} O _{9.63}	6

Conforme observado anteriormente, o resíduo em estudo é composto por uma mistura de resíduos da queima de carvão (essencialmente cinzas) e os componentes do processo de dessulfurização. Assim, os hidróxidos de cálcio e magnésio – Ca(OH)₂ e Mg(OH)₂, os carbonatos de cálcio e magnésio – CaCO₃ e MgCO₃ e sulfato de cálcio di-hidratado são provenientes, respectivamente, da cal não reagida usada no processo, ação de hidratação e carbonatação do resíduo durante armazenamento e da reação de dessulfurização. Os outros componentes cristalinos observados no difratograma são oriundos da cinza de carvão.

Na Figura 4.4 temos as curvas TG, DTG e DTA para completar a caracterização do resíduo. É de conhecimento comum que as cinzas são compostas de óxidos de metais, sendo assim é esperado que não houvesse variações de mássicas ou térmicas relacionadas com essa parte do resíduo. Quanto aos compostos derivados do calcário utilizado, esses são os

responsáveis pelas variações mássicas que podemos observar na Figura 4.4, a qual apresenta as curvas TG, DTG e DTA do resíduo utilizado. A mesma curva com os valores utilizados destacados pode ser encontrada no Apêndice A2.

Figura 4.4 – Curvas TG, DTG e DTA para o resíduo CC



Conforme a Figura 4.4., até a temperatura de 35°C, temos a etapa de secagem da amostra, sendo toda a perda de massa desta faixa correspondente a eliminação da água livre e adsorvida, correspondendo a 0,67% em massa. Em seguida, na faixa de 35 até 200 °C, temos desidratação de produtos hidratados, nesse caso, sendo essencialmente a desidratação da gipsita e da etrigita – este último componente está presente no resíduo devido a existência de cinza de carvão volante durante o processo de dessulfurização. A perda de massa total desta etapa é aproximadamente 4%.

Entre 200 – 450°C temos a desidroxilação dos hidróxidos, com uma perda associada de 6,11%. A maior perda, de 14,01%, está associada a liberação de CO₂ na descarbonatação, ocorrendo na região de 450 – 750°C. A última perda de massa de aproximadamente 1,9%, na região de 750 – 900°C, está associada a liberação de SO₂, que pode ser atribuído a decomposição dos sulfatos de cálcio produzidos no processo de dessulfurização. A perda total de massa até 1000°C obtida pela curva TG foi de 26,75%,

4.2 Análise Térmica Diferencial Não-convencional (NCDTA)

O processo de preparação das amostras para a realização desta análise foi utilizado também como forma de caracterizar o aspecto físico das pastas produzidas. Durante o processo de homogeneização das pastas após a adição de água, pode-se observar uma influência do resíduo na demanda de água, quando comparada com as pastas de cimento puro produzidas com a mesma quantidade de água.

Em todos os casos com adição de resíduo foi possível realizar a homogeneização de forma completa, sem formação de grumos ou agitação excessiva sendo necessária. Na condição em que a razão água/material aglomerante utilizada foi igual a 0,7, todas as misturas homogêneas produzidas (substituições de 10, 20, 30 e 40%) não possuíam o aspecto de uma pasta cimentícia trabalhável, e sim uma alta fluidez – indicando um excesso de água livre e o limite superior da demanda de água.

O aspecto contrário foi observado, na substituição de 40% de resíduo utilizando a razão água/material aglomerante de 0,4 e 0,5, observou-se a proximidade da quantidade mínima de água necessária para se obter uma pasta trabalhável. Ou seja, utilizando uma maior quantidade de resíduo ou menor quantidade de água, não seria possível obter uma pasta cimentícia trabalhável – observou-se o limite inferior da demanda de água.

Com essas informações, observa-se que a escolha de avaliar todas essas condições foi acertada. Obtemos um amplo intervalo para a avaliação do comportamento do material frente a demanda de água. Apenas com essas informações de trabalhabilidade, a autora considera que as pastas com melhor trabalhabilidade são as que utilizaram as condições de w/c igual a 0,5 e 0,6.

Como descrito no Capítulo 3, para a correta avaliação das curvas NCDTA, estas devem ser ajustadas de modo que o calor específico de cada componente da pasta produzida seja levado em consideração. Assim, realizando as análises necessárias, descritas anteriormente, para determinação do c_p do CPIIF32 e do resíduo CC, foram obtidas as DSC apresentadas na Figura 4.5.

Com os valores de c_p calculados pontualmente dentro da faixa de temperatura de interesse e com a regressão linear, determinou-se as equações dos calores específicos em função da temperatura. Na Tabela 4.5 estão descritas as equações com seus respectivos coeficientes de determinação. Convém ressaltar que para o calor específico da água utilizou-se o valor igual a 4,18 J/g°C, retirado da literatura (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

Figura 4.5 – Curvas DSC para determinação do calor específico

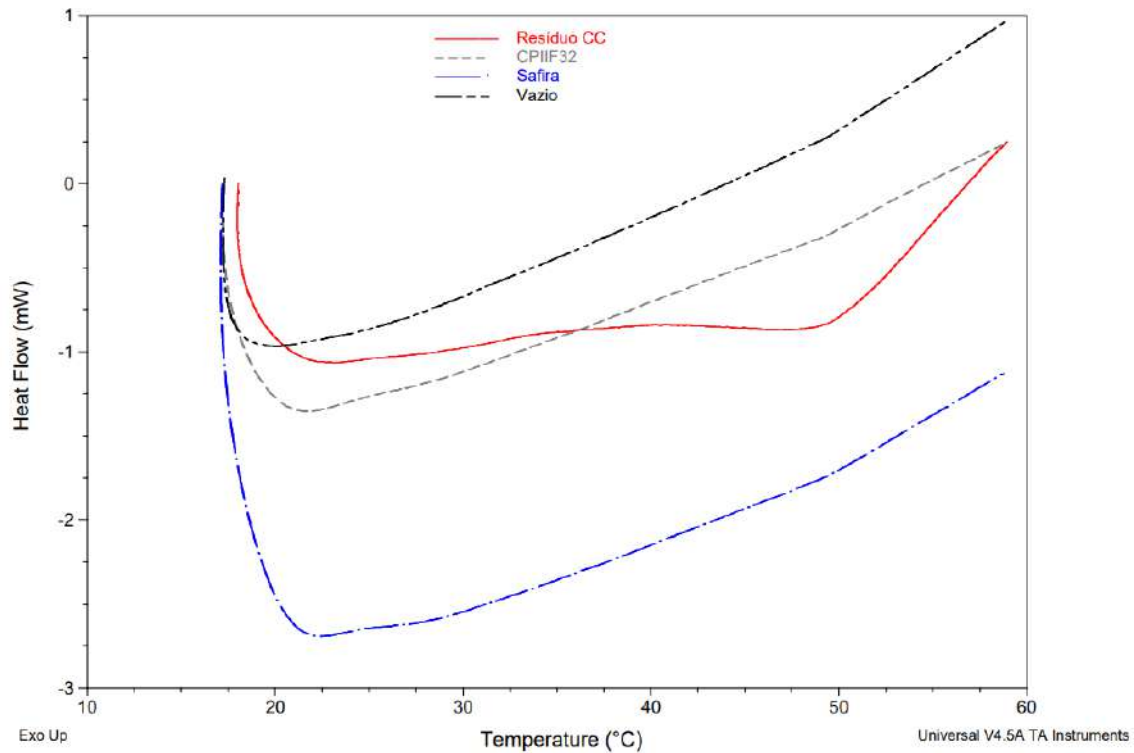


Tabela 4.5 – Regressão linear dos calores específicos

Material	$c_p(T)$ (J/g.°C)	R^2
CPIIF32	$c_p=0,0076T+0,2421$	0,9931
Resíduo CC	$c_p=0,0871T-1,2296$	0,9928

Com as equações descritas acima, podemos observar que, para uma determinada temperatura, o calor específico das cinzas de carvão apresenta valor maior do que o cimento Portland. Assim, fica explícito a importância da normalização das curvas NCDTA, visto que para uma mesma quantidade de calor fornecido os componentes da pasta apresentarão variações de temperaturas diferentes.

As Figuras 4.6 até 4.9, apresentam as curvas NCDTA obtidas pelas medidas de temperatura feitas originalmente para as pastas contendo o resíduo CC nas proporções de 0, 10, 20, 30 e 40% de substituição, com razões w/c de 0,4; 0,5; 0,6 e 0,7.

Figura 4.6 – Curvas NCDTA originais: w/c 0,7

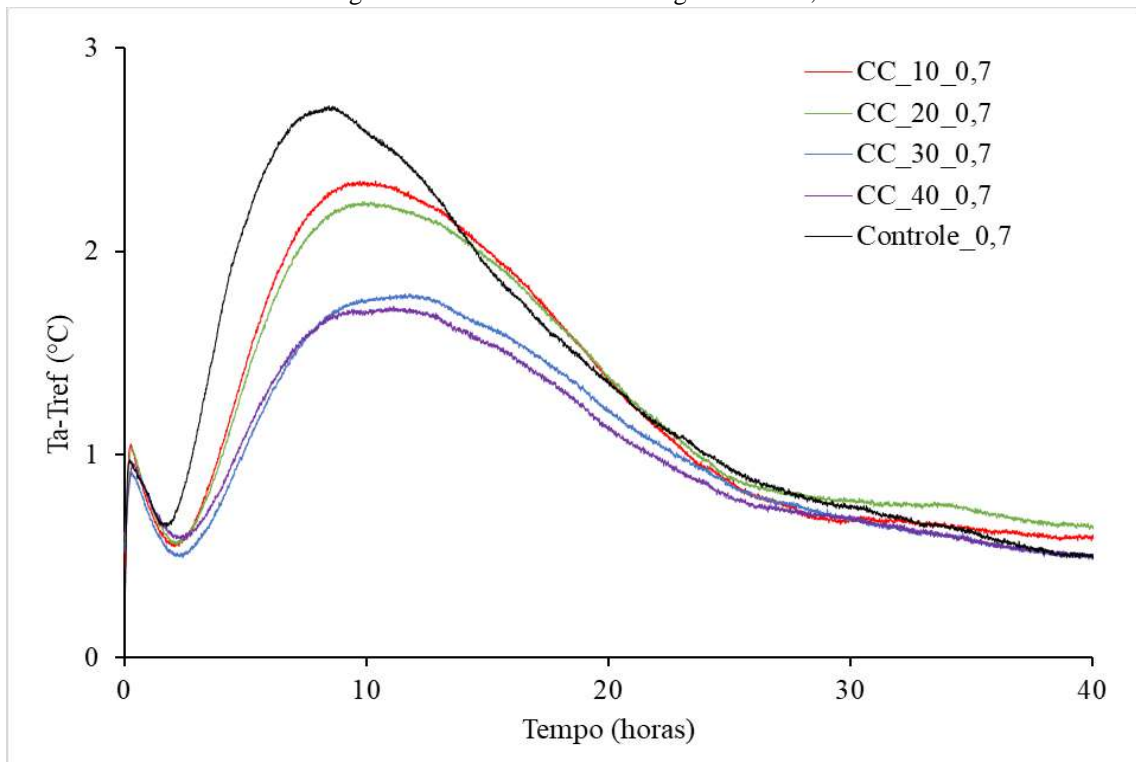


Figura 4.7 – Curvas NCDTA originais: w/c 0,6

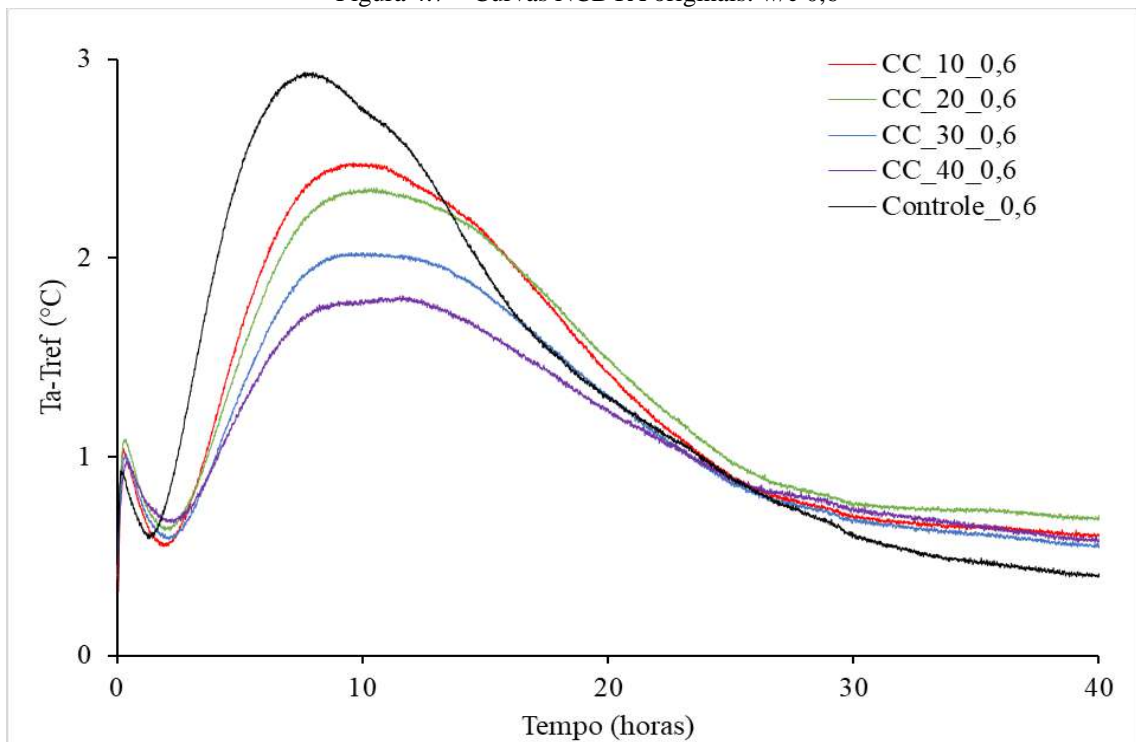


Figura 4.8 – Curvas NCDTA originais: w/c 0,5

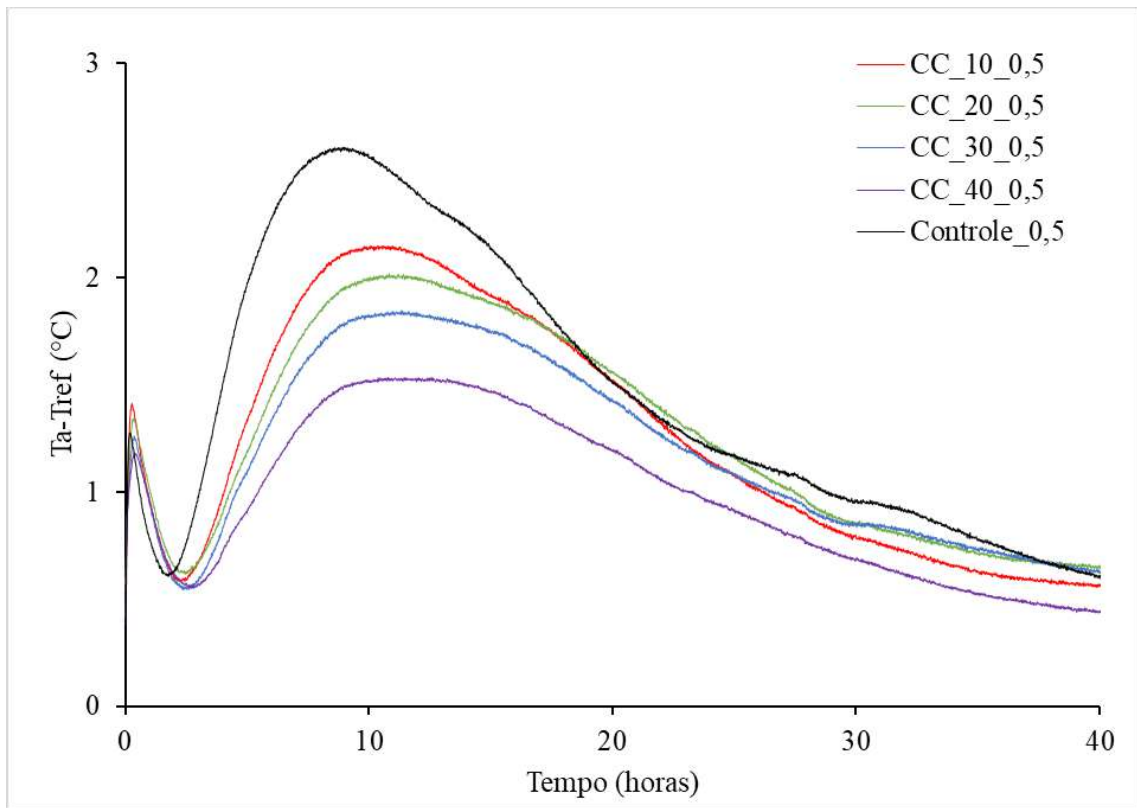
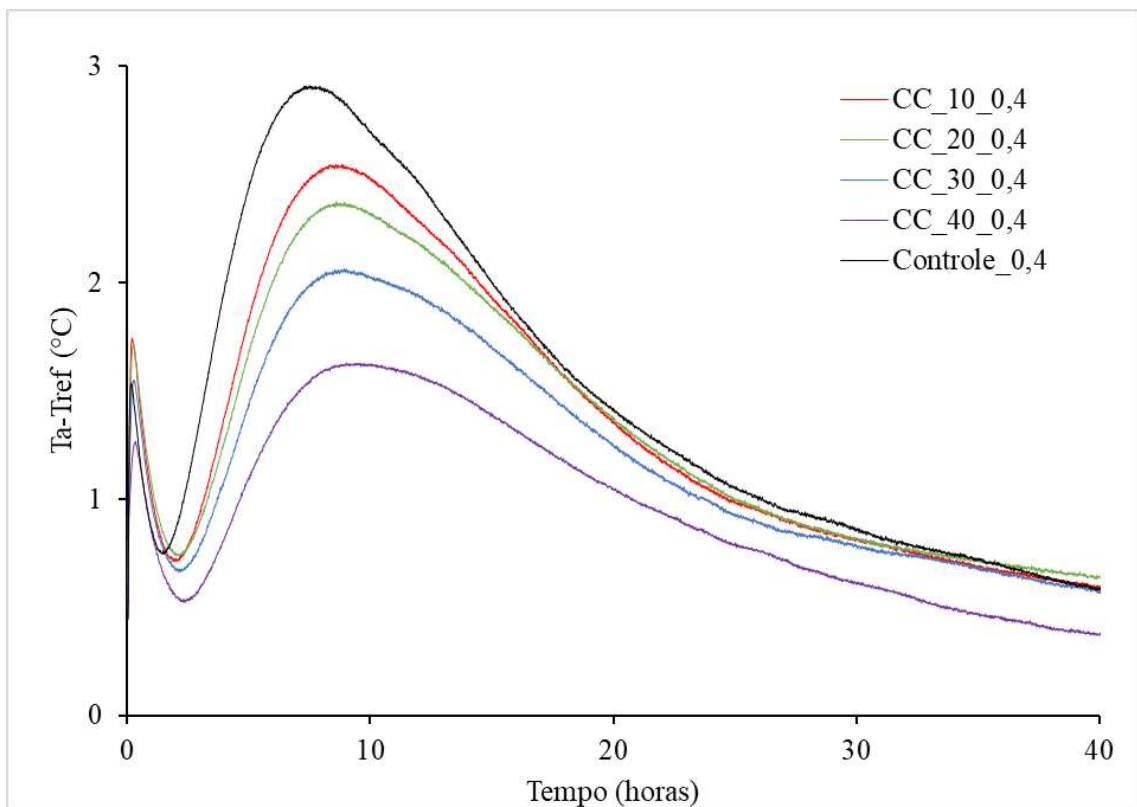


Figura 4.9 – Curvas NCDTA originais: w/c 0,4



No item 4.2.1 as curvas apresentas acima serão discutidas em conjunto com as curvas NCDTA normalizadas.

4.2.1 Normalização das Curvas NCDTA

As Figuras 4.10 até 4.13, apresentam as curvas NCDTA normalizadas das pastas contendo o resíduo CC nas proporções de 0, 10, 20, 30 e 40% de substituição, com razões w/c de 0,4; 0,5; 0,6 e 0,7.

Figura 4.10 – Curvas NCDTA normalizadas com w/c 0,7

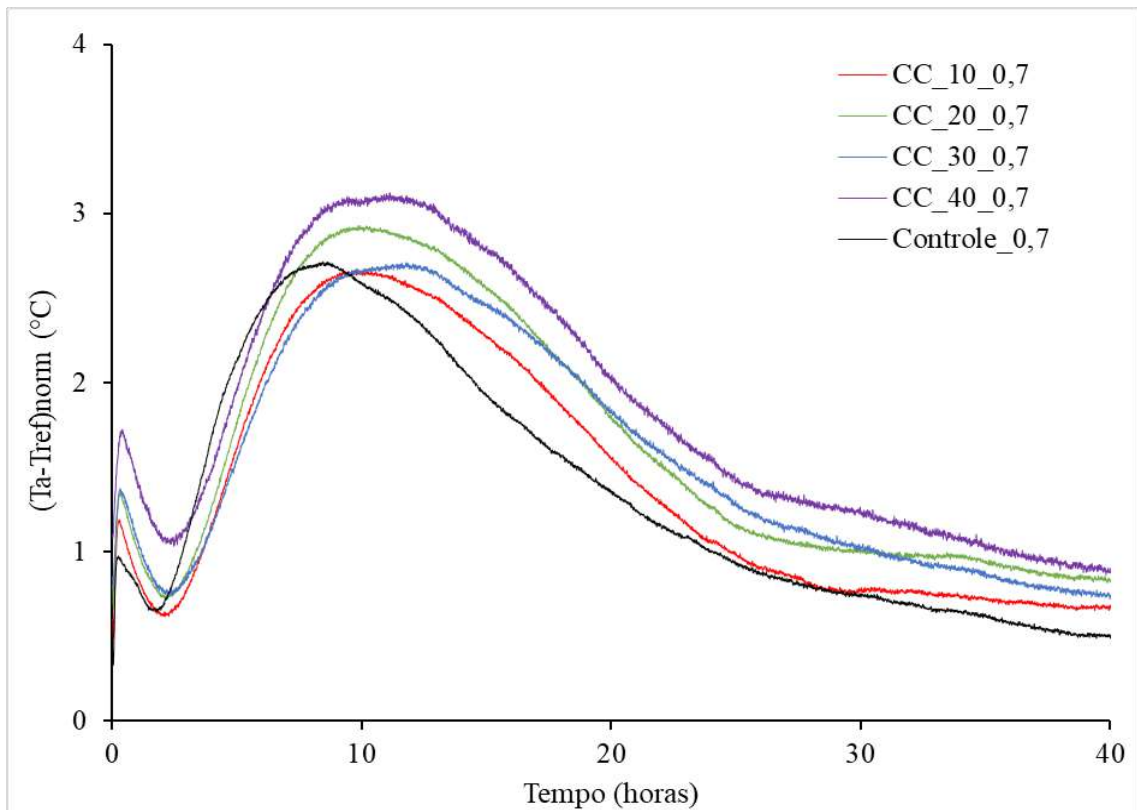


Figura 4.11 – Curvas NCDTA normalizadas com w/c 0,6

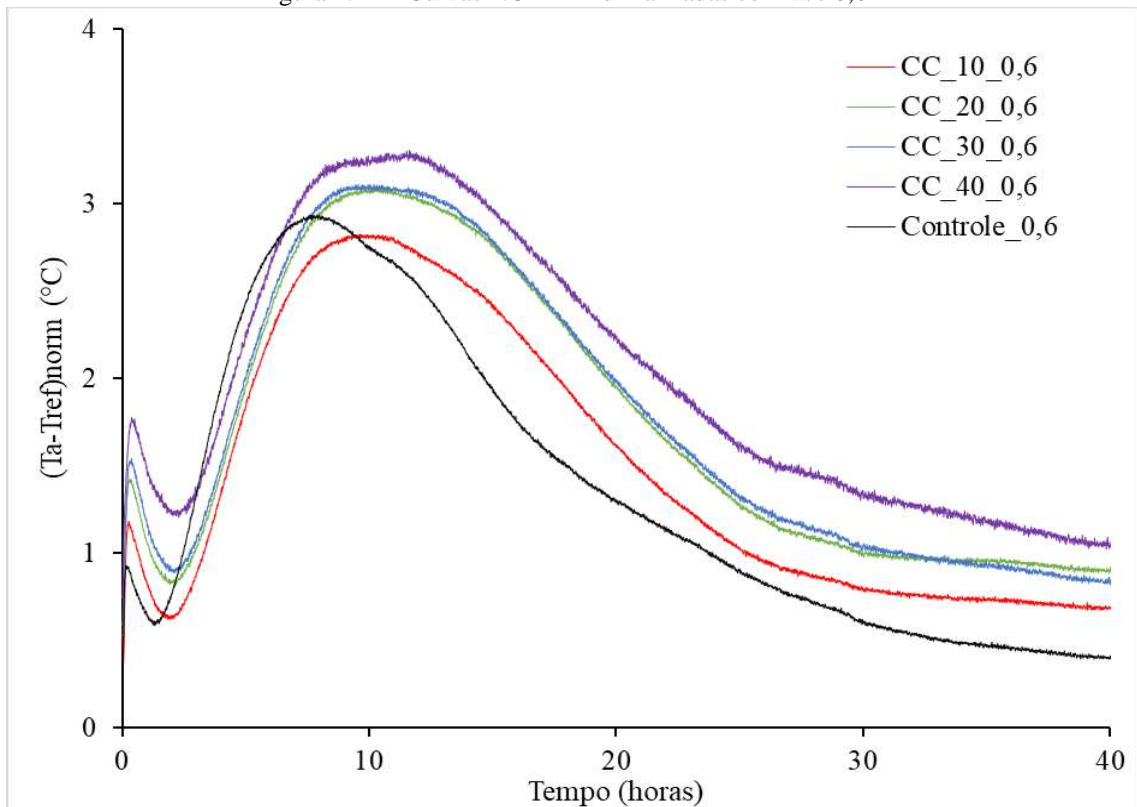


Figura 4.12 – Curvas NCDTA normalizadas com w/c 0,5

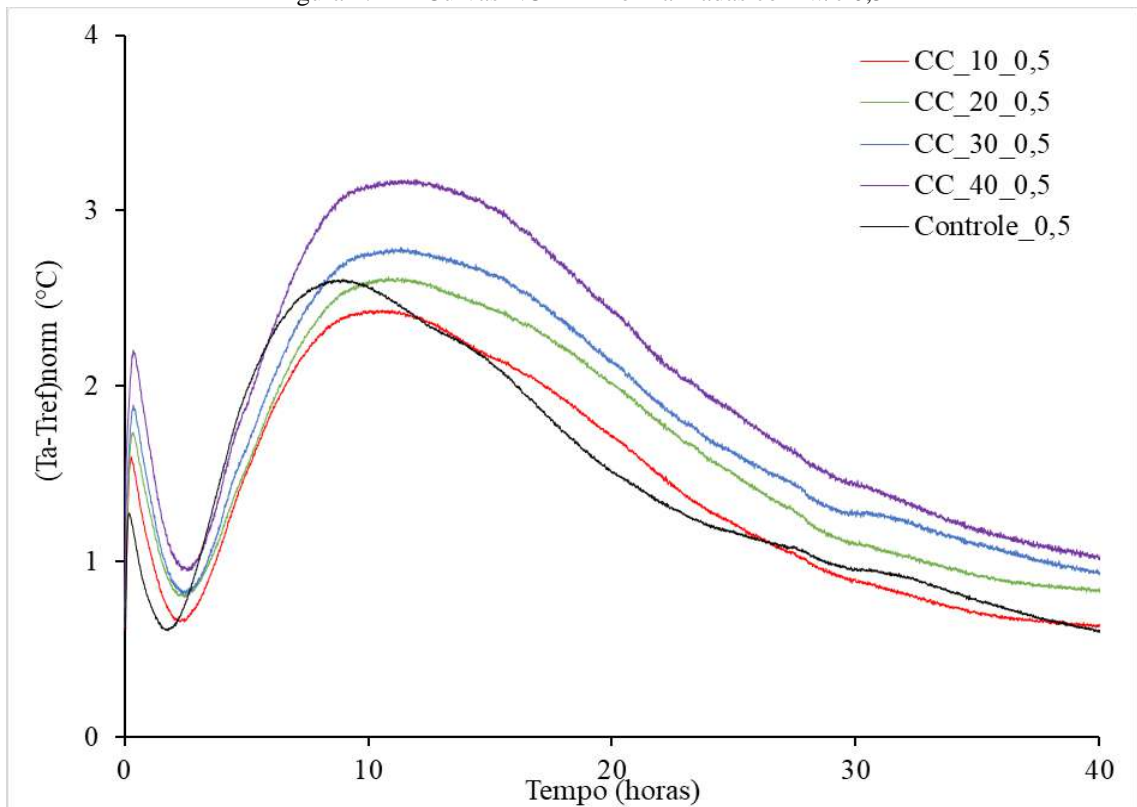
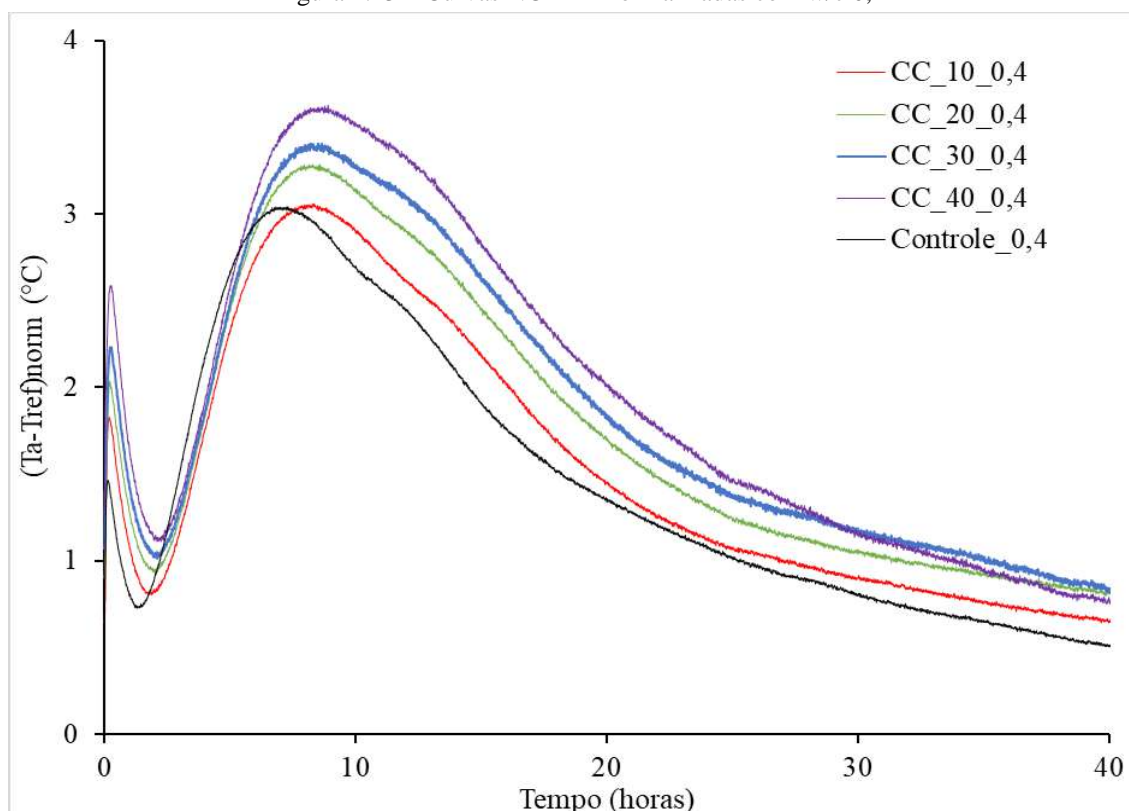


Figura 4.13 – Curvas NCDTA normalizadas com w/c 0,4



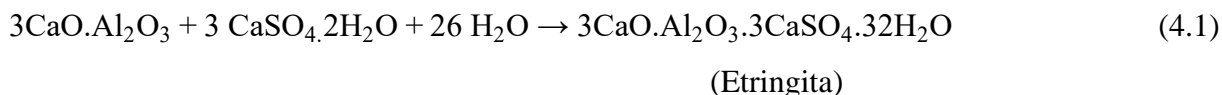
É nítida a diferença entre as curvas normalizadas (Figuras 4.10 a 4.13) e as que representam as medidas de temperatura feitas originalmente (4.6 a 4.9).

As curvas NCDTA originais mostram nas diferentes composições, as diferenças de temperatura ($T_a - T_{ref}$) atingidas face ao calor gerado nas reações de hidratação em virtude dos diferentes calores específicos dos constituintes presentes, já as curvas normalizadas, representam quais seriam as diferenças de temperatura ($T_a - T_{ref}$) atingidas por uma pasta contendo apenas 30g de cimento e os respectivos volumes de água (nas diversas razões w/c utilizadas).

A hidratação do CPIIF32 é caracterizada pelas curvas com denominação *Controle*, isto é, onde não há presença do resíduo CC no sistema. O primeiro estágio da hidratação chamado de período de pré-indução é caracterizado por apresentar a maior taxa de geração de calor, mas possui duração de apenas alguns minutos.

Esta etapa é caracterizada pela formação da etringita através da reação entre o aluminato tricálcico (C_3A) e a gipsita. Representada na Equação 4.1, podemos observar que é uma reação com uma alta demanda de água. Ocorrem também, e em menores quantidades, as reações de

hidratação do C_4AF e a formação de C-S-H e portlandita pela reação do C_3S (LEA; HEWLETT, 1998).



Nas figuras 4.10 até 4.13, temos que em todas as amostras contendo o resíduo CC, houve aumento significativo do máximo alcançado de $(T_a - T_{ref})$ nessa primeira etapa de hidratação. Essa ocorrência pode ser resultado do efeito físico (efeito de preenchimento). O efeito de preenchimento refere-se a adição de um material que (inicialmente) não reage, mas que fornece sítios extras na superfície do resíduo onde poderá ocorrer a nucleação e precipitação de produtos hidratados do cimento. Além disso, aumenta a razão água/cimento efetiva, quando a razão água/material aglomerante é constante, assim a hidratação do cimento é beneficiada devido a mais espaço para o crescimento das fases hidratadas (MOGHADDAM; SIRIVIVATNANON; VESSALAS, 2019; DESCHNER *et al.*, 2012).

É importante ressaltar que na caracterização do cimento Portland através da difração de raios X, o sulfato de cálcio presente encontra-se na forma de hemi-hidratado. Assim, há um consumo de água para a hidratação do mesmo para a forma di-hidratada, reação também exotérmica, logo nos primeiros instantes após a adição de água.

O período de indução ou dormência é marcado por uma redução na taxa de geração de calor. As reações de hidratação nesta etapa têm suas velocidades reduzidas devido a precipitação da etringita, que forma uma barreira na superfície das partículas de clínquer e impedem a passagem de água. Nesta etapa, a difusão controla a velocidade das reações de hidratação (LEA; HEWLETT, 1998).

Em todas as amostras contendo o resíduo CC, tem-se um deslocamento horizontal para direita no mínimo do vale, conforme há o aumento do grau de substituição, ou seja, um efeito retardante. Isto é outro indicativo da maior formação de produtos hidratados (etringita) que se depositaram sobre as partículas de clínquer retardando por mais tempo as reações de hidratação.

Ocorrendo a partir da segunda hora de hidratação, o estágio de aceleração é marcado pela “quebra” da barreira de precipitado e um aumento significativo na taxa de geração de calor, aumentando assim, a $(T_a - T_{ref})$. Nesta etapa temos como reação principal a hidratação do silicato tricálcico e do silicato dicálcico, com a formação C-S-H e hidróxido de cálcio. A

quantidade formada desses produtos é significativa, de forma que nesta etapa temos o início do endurecimento.

Em todas as condições impostas nas amostras desta análise, podemos observar que nesse estágio da hidratação ainda há um deslocamento horizontal para direita das curvas em relação a amostra controle, reafirmando que a presença do resíduo CC resulta em um efeito retardante na hidratação conforme mencionando anteriormente.

Interessante apontar que a condição em que as amostras apresentam maior variação de temperatura na curva NCDTA são a que foram utilizadas razão 0,4. Contrário ao pensamento que quanto mais água disponível, maior o grau de reação. O excesso de água é prejudicial para a resistência mecânica do material, visto que está relacionado com a porosidade, assim como a utilização do limite mínimo de água pode acarretar uma baixa resistência mecânica devido a uma formação não completa de produtos hidratados (MEHTA; MONTEIRO, 1994).

Em sequência temos o período de pós-aceleração, que se caracteriza pelo decréscimo gradual da taxa de hidratação. Apesar da redução, a hidratação continua ocorrendo por mais tempo que o estabelecido pelo tempo de análise. Apesar de pequena diferença, nesse período as amostras com substituição apresentam a taxa de hidratação maior que a amostra controle.

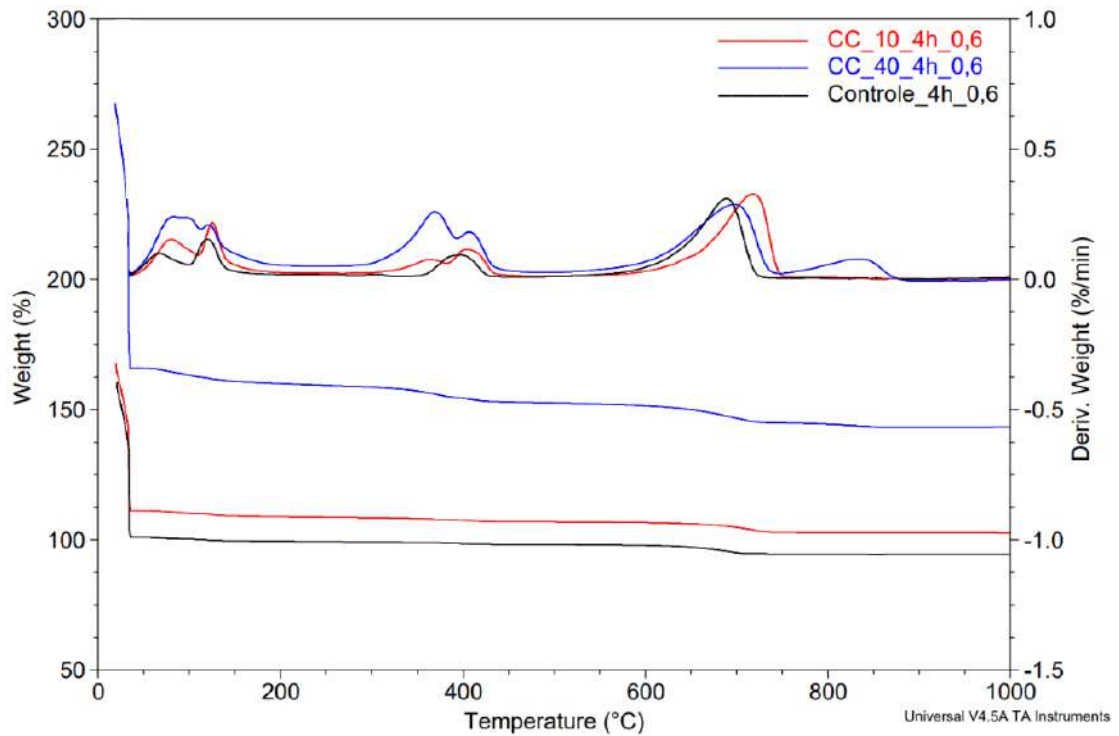
É importante destacar a análise NCDTA foi realizada com massa de material seco igual a 30g devido às limitações na quantidade de resíduo disponível. Em Dweck *et al.* (2003), afirma-se que como essa é uma análise que depende da taxa de calor gerado instantaneamente pelas reações de hidratação, quanto maior a massa utilizada, maior será o sinal DTA obtido e maior a resolução da análise.

4.3 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG) das pastas

Em sequência à análise NCDTA, foram utilizadas as análises TG e DTG foram utilizadas para qualificar e quantificar os compostos produzidos e consumidos durante a hidratação das pastas cimentícias, após os períodos de cura de 4h, 24h e 28 dias.

As curvas apresentadas nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16, com os diferentes graus de substituição e utilizando razão água/material aglomerante igual a 0,6, encontram-se em base à massa inicial de cimento, isto é, as curvas estão transformadas.

Figura 4.14 – Curvas TG e DTG das amostras com 4 horas de hidratação



Semelhante à curva TG apresentada na caracterização do CPIIF32 não hidratado, nas curvas referentes as pastas hidratadas, observamos uma perda de massa inicial ocorrida durante o processo de secagem das amostras à 35°C correspondente a água livre. Considerando que esse aspecto está presente em todas as amostras e em todos os períodos de hidratação, pode-se afirmar que a razão w/c utilizada é suficiente para o processo de hidratação.

Figura 4.15 – Curvas TG e DTG para as amostras com 24 horas de hidratação

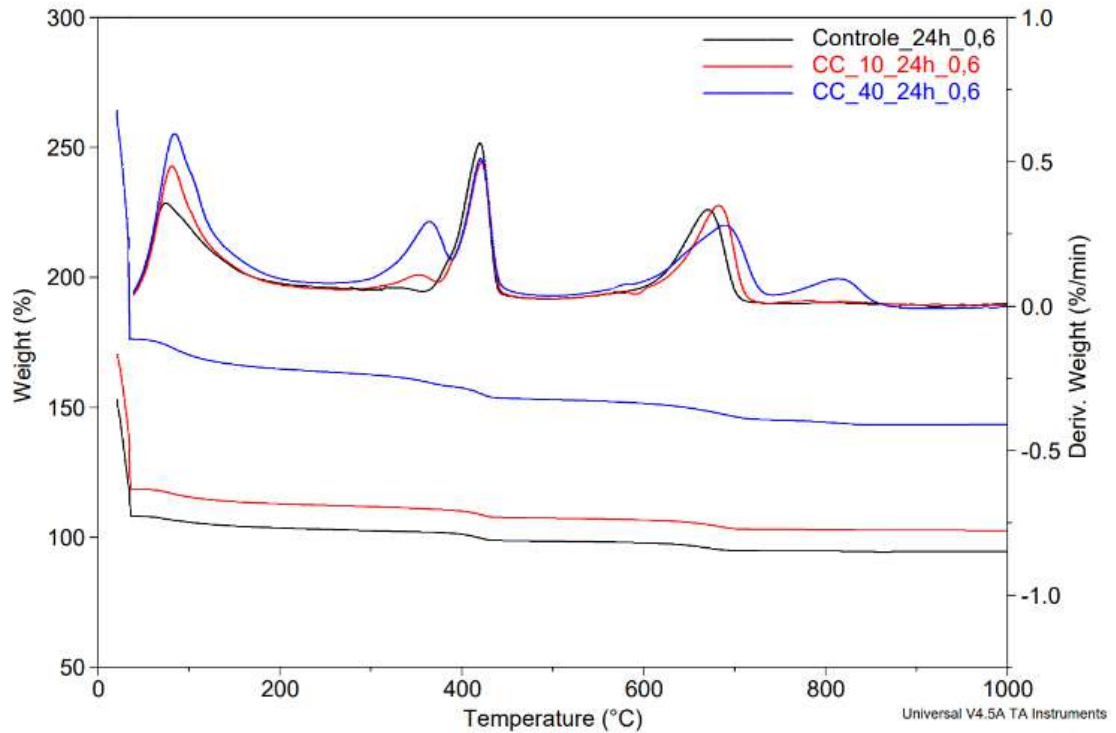
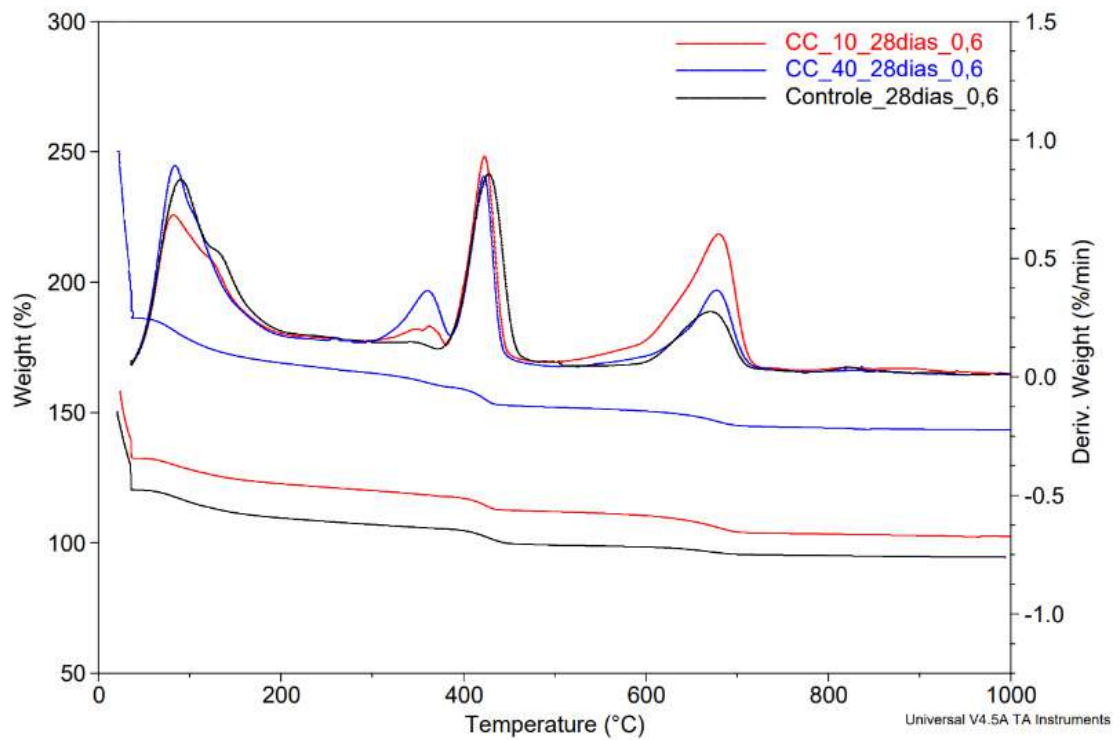


Figura 4.16 – Análise termogravimétrica – Amostras com 28 dias de hidratação



A faixa de $35^{\circ} - 250^{\circ}\text{C}$ é caracterizada pela desidratação dos produtos formados pelas reações de hidratação, essencialmente C-S-H e etringita. No período de cura de 4h, podemos

observar – pela curva DTG – dois picos: o primeiro referente a desidratação dos produtos de hidratação e o segundo pico, devido a desidratação da gipsita. Como esperado, nas amostras com adição do resíduo CC, os picos referentes a desidratação da gipsita são mais proeminentes do que quando comparado com a amostra controle.

Nas curvas 24h e 28 dias essa distinção não é observada. A gipsita é essencialmente consumida na reação do C_3A para formação de etringita, nos primeiros momentos da hidratação. Como foi apresentado nas curvas NCDTA anteriormente, o pico referente ao calor gerado por essa reação ocorre nas primeiras horas de cura, então considerando que a análise referente a 4 horas de cura corresponde aproximadamente ao estágio de indução, é coerente que ainda temos um teor de gipsita na massa cimentícia. Conforme mencionado na revisão bibliográfica, são diversos os produtos de hidratação gerados. Assim, a decomposição dos mesmos segue ocorrendo de forma discreta até 250°C.

De 250 – 500°C, para todas as amostras temos o pico DTG referente as liberações de H_2O das reações de desidroxilação. Nas amostras controle, temos apenas um pico nessa faixa de temperatura, enquanto que nas amostras com substituição temos dois picos. Conforme identificado nas análises de caracterização, no resíduo CC temos a presença de hidróxidos de magnésio, além do hidróxido de cálcio. As perdas de massa se sobrepõem – principalmente na análise de 4h, sendo o hidróxido de magnésio o primeiro a ser decomposto.

Especialmente nas análises de 24h e 28 dias, podemos observar que o pico DTG da desidroxilação do hidróxido de magnésio se mantém constante. Isso é um indicativo que o componente não participa das reações de hidratação do cimento. Comportamento completamente oposto do hidróxido de cálcio, que para as amostras com maior tempo de cura, apresentou picos de maior área, ou seja, aumentou percentualmente na amostra.

O quantitativo de hidróxido de cálcio presente na pasta cimentícia é uma composição do composto já proveniente do resíduo CC (cal não reagida na dessulfurização), o produzido e consumido nas reações de hidratação do cimento, possíveis reações pozolânicas devido a presença de cinzas no resíduo CC e possíveis reações de carbonatação que podem ocorrer mesmo com a utilização de embalagens herméticas. Assim sendo, é difícil quantificar a contribuição de cada parcela.

A análise quantitativa dos produtos de hidratação e decomposição formados foi realizada a partir dos valores numéricos obtidos com as curvas TG originais. Os cálculos e gráficos apresentados a seguir foram produzidos em planilhas eletrônicas. No apêndice A3,

temos os quantitativos das perdas de massa percentual e as massas residuais obtidas ao final das análises, em base massa inicial de cada amostra, isto é, sem nenhuma transformação numérica.

Como mencionado anteriormente, para uma correta avaliação da influência do resíduo na hidratação do cimento, devem ser realizadas as transformações numéricas a fim de se levar em conta as proporções de cimento e resíduo. Aplicando a metodologia descrita no Tópico 3.2.3.2 e com os cálculos demonstrados no Apêndice A3, obtêm-se os resultados em base à massa inicial de cimento apresentados na Tabela 4.6.

Nas Figuras 4.2 e 4.4, apresentadas no início deste capítulo, apresentam respectivamente as análises do CPIIF32 não hidratado e do resíduo CC. A massa calcinada utilizadas na transformação, foram 94,53% e 73,25%, respectivamente, em relação à massa inicial das amostras.

Tabela 4.6 – Percentuais calculados em base à massa inicial de cimento

Período de hidratação	Amostra	ΔH_2O	ΔH_2O do $Mg(OH)_2/$	ΔCO_2 do	ΔSO_2
		combinada (%)	$Ca(OH)_2$ (%)	$CaCO_3$ (%)	(%)
4 horas	Controle_0,6	1,87	0,93	3,67	0,0
	CC_10_0,6	2,52	1,78	4,12	0,0
	CC_40_0,6	6,78	6,63	7,63	1,63
24 horas	Controle_0,6	5,46	4,22	3,98	0,0
	CC_10_0,6	6,60	4,68	4,39	0,0
	CC_40_0,6	12,56	10,68	7,79	1,91
28 dias	Controle_0,6	13,34	7,94	4,52	0,0
	CC_10_0,6	11,25	9,32	8,57	0,0
	CC_40_0,6	18,83	15,53	7,77	0,0

Os resultados em base à massa inicial de cimento mostram que o aumento do grau de substituição do CPIIF32 pelo resíduo CC provoca um acréscimo no teor de água combinada. A análise de 4 horas pode ser associada com os estágios de pré-indução e indução. Assim, temos que o efeito da adição do resíduo produziu um resultado positivo na formação dos produtos de hidratação, essencialmente etringita nessas 4h iniciais.

Para o período de 24 horas, temos especialmente a formação dos cristais de C-S-H ou tobermorita, aumentando a quantidade de água combinada tanto no controle, quanto nas pastas com substituição. Conforme pode-se observar pela Tabela 4.6, o aumento do grau de substituição se dá junto com o aumento da água combinada.

Com 28 dias de cura, os efeitos da adição do resíduo podem ser observados quando comparamos a amostra controle e a amostra contendo 40% de substituição. A amostra contendo 10% de substituição, não apresentou resultado que segue a tendência descrita. Apesar de não satisfatório, o resultado indicando uma menor formação dos produtos hidratados é coerente com o que vimos o NCDTA desta amostra (Figura 4.11) – onde a curva CC_10_0,6 apresenta uma produção de calor menor que as amostras com maiores graus de substituição e amostra controle.

Através dos resultados apresentados na Tabela 4.6, observa-se que em todos os tempos de cura, a quantidade de hidróxidos de cálcio e magnésio presente na pasta cimentícia aumenta quando temos um maior teor de cinzas, especialmente na amostra contendo 40% de substituição. Mas esses quantitativos passam uma percepção diferente da que observamos nos picos DTG.

A constância do pico DTG do hidróxido de magnésio ao longo dos intervalos de tempo, indica que este componente não participa das reações de hidratação do cimento e uma pequena variação no seu quantitativo pode ser referente a reações de troca catiônica (Equação 4.2), visto que o hidróxido de magnésio é menos solúvel em água que o hidróxido de cálcio e carbonato de magnésio (JUNIOR *et al.*, 2017).



Para o segundo pico, ou seja, desidroxilação do hidróxido de cálcio, temos uma maior diferenciação entre as amostras controle, 10% e 40% na análise de 4 horas. Sendo a de maior substituição, a com maior quantidade de hidróxido de cálcio. Um percentual desse quantitativo pode ser relativo ao hidróxido de cálcio pré-existente no resíduo, assim como pode ser um indicativo da ocorrência de efeitos físicos causados pela presença desse resíduo. Isto é, um efeito de nucleação das partículas do resíduo, que fornecem mais sítios ativos para a ocorrência das reações de hidratação do cimento e do aumento da razão água/cimento efetiva.

Nas análises de 24h e 28 dias, períodos de cura onde as etapas de maior ocorrência de reações de hidratação já ocorreram, podemos observar variações menores entre os picos DTG. Para o período de 24h, as amostras com resíduo apresentam um menor quantitativo de hidróxido

de cálcio. Tal diminuição poderia ser um indicativo de atividade pozolânica nesse resíduo, mas ao analisar o período de 28 dias, vemos que há uma inversão. Em um período de cura mais longo, temos que a amostra controle possui um teor menor de portlandita.

A análise TG e DTG utiliza uma quantidade pequena de material para análise e considerando que só temos uma amostragem de pequena (não houve réplicas), tal divergência pode ser atribuída a erros de análise. Sendo necessário mais análises para que possamos afirmar que as reações pozolânicas são insignificantes ou inexistentes. Assim, a redução do teor de hidróxido de cálcio nas amostras de 24h pode ser devido as reações de carbonatação.

O pico DTG entre 500° – 750°C, é característico da descarbonatação do carbonato de cálcio. É relevante observar nos dados da Tabela 4.6 que a quantidade de CaCO₃ presente, considerando que o carbonato de cálcio não participa de nenhuma das reações de hidratação, deveria permanecer constante para todas as condições (grau de substituição e tempo de cura). No entanto, apesar da pasta ser curada dentro de uma embalagem hermética, um pouco de ar fica preso no interior durante as etapas de preparação da amostra e realização dos ensaios.

A carbonatação é a formação de carbonato de cálcio através da reação química do dióxido de carbono, fases de cálcio e água. Primeiramente o CO₂ e a água reagem produzindo ácido carbônico (H₂CO₃). Este então reage com as fases de cálcio – hidróxido de cálcio, por exemplo – formando carbonato de cálcio (Equação 4.4). A velocidade da carbonatação do cimento aumenta com o teor de CO₂, principalmente com razões água/cimento altas (NEVILLE, 1997).



Por último, em aproximadamente 800°C temos um pico DTG somente na amostra com 40% de substituição nas análises de 4 horas e 24 horas. Essa perda de massa está relacionada com a liberação de SO₂ da decomposição do sulfato de cálcio (Eq. 4.5). A decomposição térmica em ar ocorre em temperaturas elevadas (1200 – 1250°C), mas em atmosferas inertes, essa decomposição pode se dar em temperaturas mais baixas. A temperatura de decomposição elevada pode justificar a ausência desse pico na amostra com 28 dias de cura, visto que a análise realizada ocorre somente até 1000°C.



O surgimento desse pico DTG era esperado considerando que estamos avaliando um resíduo de um processo de dessulfurização. Mas o não aparecimento na amostra contendo 10% de substituição pode ser atribuído a erros analíticos como mencionando anteriormente, com a ausência de réplicas ou a temperatura de decomposição fora da faixa de análise. Sendo necessárias novas análises em diferentes condições para se avaliar esse componente. Como o objetivo deste trabalho é avaliação das reações de hidratação do cimento, as análises e respectivas condições, foram satisfatórias para avaliar o resíduo de dessulfurização como material suplementar.

Capítulo 5 – Conclusão e Sugestões

5.1 Conclusões

A metodologia estabelecida e as técnicas de análise aplicadas, possibilitaram a avaliação da hidratação utilizando o resíduo CC do processo de dessulfurização da usina termelétrica de Candiota, em pastas e argamassas de CPIIF32.

Na caracterização dos reagentes, verificou-se, com a combinação das técnicas de FRX e DRX, a presença dos principais componentes do clínquer – C_3S , C_2S , no cimento Portland. Na avaliação do resíduo, foi possível observar os principais compostos de um resíduo de dessulfurização da queima de carvão: presença de SiO_2 , indicando a presença das cinzas; alto teor de compostos de cálcio e magnésio, referente a cal utilizada no processo; e os sulfatos que foram absorvidos no processo de dessulfurização.

Por NCDTA, observou-se que o resíduo acelera a geração de calor nas primeiras horas de hidratação, isto é, favoreceram as reações do período de pré-indução. E esta ocorrência pôde ser explicada através do efeito de preenchimento. Nas horas posteriores, o efeito retardante causado pelo aumento na formação de etringita e sua precipitação, pode ser observado pelo deslocamento horizontal das curvas para direita. A razão água/material aglomerante 0,6 foi escolhida para dar continuidade ao estudo, devido a melhor trabalhabilidade e por ser a mais amplamente utilizada na literatura.

A TG e a DTG mostraram as perdas mássicas características de análises de pastas cimentícias: perda de água livre, água combinada, desidroxilação do hidróxido de cálcio e descarbonatação do carbonato de cálcio.

Realizou-se as transformações necessárias para a mudança de base massa inicial de amostra para massa inicial de cimento e com isso, foi possível realizar a análise qualitativa das perdas de massa. A perda de água combinada, relativa às fases C-S- H e etringita, apresentou acréscimo com o aumento do teor de cinzas nas análises de 4 horas, 24 horas e 28 dias de hidratação, corroborando os resultados da análise NCDTA.

Devido a presença de hidróxido de magnésio, não foi possível a quantificação do hidróxido de cálcio presente nas pastas cimentícias, não sendo possível identificar a existência de efeitos pozolânicos no resíduo utilizado. Quando observamos a perda de massa total dos hidróxidos, podemos verificar que há um aumento quanto maior o grau de substituição. Tal percepção pode se justificar a pré-existência de quantidades elevadas de hidróxidos no resíduo utilizado. Assim, são necessárias análises mais detalhadas para avaliar essa característica das pastas cimentícias produzidas.

Em resumo, a utilização dos resíduos do processo de dessulfurização podem ser viabilizados para a utilização em pastas cimentícias, visto que de maneira geral não afetam de forma crítica a produção de calor – característica importante quando abordamos grandes construções civis; e não impede a formação dos produtos hidratados (silicatos de cálcio ou C-S-H) – fases do cimento solidificado que trará a rigidez característica.

5.2 Sugestões

Para futuras pesquisas sugere-se:

- Modificar as condições da análise termogravimétrica de forma a obter as perdas de massa em etapas definidas para que possa ser possível realizar uma análise quantitativa de cada composto.
- Investigar maiores graus de substituição do resíduo combinando com razões água:cimento, de forma a obter pastas trabalháveis com alto grau de substituição;
- Expandir as análises termogravimétricas outros valores de razão água:cimento, de forma a verificar quantitativamente os efeitos da disponibilidade de água;
- Verificar a influência da granulometria, utilizando tamanhos de partículas maiores e menores que o utilizado nesse trabalho;
- Caracterizar o material cimentício produzido neste trabalho quanto a resistência mecânica.

Capítulo 6 – Referências Bibliográficas

ABCP. **Associação Brasileira de Cimento Portland**, 2019. Disponível em: <<https://www.abcp.org.br/>>.

ABCP. **Associação Brasileira de Cimento Portland, 2019a** . Panorama do coprocessamento 2019. Disponível em https://abcp.org.br/wp-content/uploads/2019/11/Panoramaco_processamento_2019_v2-bx.pdf. Acesso em 23 ago 22.
ABNT. **NBR 12653 - Materiais pozolânicos - Requisitos**. Rio de Janeiro. 2014.

ABNT. **NBR 14992:2003 - A.R. - Argamassa à base de cimento Portland para rejuntamento de placas cerâmicas - Requisitos e métodos de ensaios**. RIO de Janeiro. 2016.
ABNT. **NBR 16697 - Cimento Portland - Requisitos**. Rio de Janeiro. 2018.

ABNT. **NBR 7215:2019 - Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro. 2019.

ARGIZ, C.; MORAGUES, A.; MENÉNDEZ, E. Use of ground coal bottom ash as cement constituent in concretes exposed to chloride environments. **Journal of Cleaner Production**, v. 170, p. 25-33, January 2018.

ARGIZ, C.; SANJUÁN, M. Á.; MENÉNDEZ, E. Coal Bottom Ash for Portland Cement Production. **Advances in Materials Science and Engineering** , Londres, v. 2017, p. 7, July 2017.

ASTM. **C270-14a: Standard Specification for Mortar for Unit Masonry**. ASTM international. West Conshohocken. 2014.

ASTM. **E1269-11: Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry**. ASTM International. West Conshohocken. 2018.

ATEX. Atex Brasil, 2020. Disponível em: <<https://www.atex.com.br/blog/>>. Acesso em: January 2020.

BAEZA-BROTONS, F. *et al.* Portland cement systems with addition of sewage sludge ash. Application in concretes for the manufacture of blocks. **Journal of Cleaner Production**, v. 82, p. 112-124, November 2014.

BATTAGIN, A. F. Uma breve história do cimento Portland. **Associação Brasileira de Cimento Portland**, 15 julho 2019. Disponível em: <<https://www.abcp.org.br/cms/basico-sobre-cimento/historia/uma-breve-historia-do-cimento-portland/>>.

BLANKS, R. F.; KENNEDY, H. L. **The Technology of Cement and Concrete**. New York: John Wiley, v. 1, 1955.

BLOIS, L; LAY-EKUAKILLE, A. (2021). Environmental impacts from atmospheric emission of heavy metals: A case study of a cement plant, *Measurement: Sensors*, Volume 18. Doi: 10.1016/j.measen.2021.100313.

BYE, G. C. **Portland Cement: Composition, Production and Properties**. 2nd. ed. London: Thomas Telford, 1999.

CASTELLAN, J. L.; CHAZAN, D. T.; DÁVILA, M. L. **Dessulfurização em Termoelétricas a Carvão: o caso da Usina de Candiota II**. II Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica. Salvador: Citenel. 2003. p. 330-338.

CHICA, L.; ALZATE, A. Cellular concrete review: New trends for application in construction. **Construction and Building Materials**, v. 200, p. 637-647, 10 March 2019.

CHRISTOF, L. (2018). Fly ash from coal combustion: Dependence of the concentration of various elements on the particle size. *Fuel*, 228(), 263–271. doi:10.1016/j.fuel.2018.04.136.

DESCHNER, F. *et al.* Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 10, p. 1389-1400, October 2012.

DNPM. **Sumário Brasileiro Mineral 2017**. DNPM. Pernambuco. 2017.

DWECK, J. Cuidados Utilizando o Sistema NCDTA. **Publicação Interna do Curso de Química de Materiais Cimentícios, Curso de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos**, EQ/UFRJ, 2019.

DWECK, J. *et al.* Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. **Thermochimica Acta**, v. 346, n. 1-2, p. 105-113, March 2000.

DWECK, J. *et al.* Evaluating cement hydration by non-conventional DTA; An Application to Waste Solidification. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 71, n. 3, p. 821-827, March 2003.

DWECK, J. *et al.* Thermogravimetry on calcined mass basis — hydrated cement phases and pozzolanic activity quantitative analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 97, p. 85-89, July 2009.

DWECK, J. *et al.* Importance of quantitative thermogravimetry on initial cement mass basis to evaluate the hydration of cement pastes and mortars. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 113, n. 3, p. 1481-1490, September 2013.

DWECK, J. *et al.* A comparative study of hydration kinetics of different cements by thermogravimetry on calcined mass basis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 128, n. 3, p. 1335-1342, June 2017.

ELMRABET, R.; EL HARFI, A.; EL YOUNI, M. S. Study of properties of fly ash cements. **Materials Today: Proceedings**, v. 13, n. 3, p. 850-856, May 2019.

EPE. **Balanco Energético Nacional (BEN) - Relatório Síntese**. Ministério de Minas e Energia. Rio de Janeiro. 2022.

EPE. Matriz Energética e Elétrica. **EPE**, 2022. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>.

FERNÁNDEZ, J. *et al.* Qualitative and quantitative characterization of a coal power plant waste by TG/DSC/MS, XRF and XRD. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 125, n. 2, p. 703-710, August 2016.

GLASSER, F. P. Fundamental aspects of cement solidification and stabilisation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 52, n. 2-3, p. 151-170, March 1998.

GLOBAL CARBON ATLAS. Fossil fuels emissions 2021. Disponível em: <http://www.globalcarbonatlas.org/en/CO2-emissions>. Acesso em 10 de novembro de 2022.

HAN, X. *et al.* Research on hydration mechanism of ultrafine fly ash and cement composite. **Construction and Building Materials**, v. 227, p. 116697, December 2019.

IEA. (2022). Cement. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/cement>. Acesso em: 10 de outubro de 2022.

JANG, Y. C.; TOWNSEND, T. (2001). Sulfate leaching from recovered construction and demolition debris fines. **Advances in Environmental Research**, v. 5, n. 3, p. 203–217, 2001.

JITCHAIYAPHUM, K.; SINSIRI, T.; CHINDAPRASIRTB, P. Cellular Lightweight Concrete Containing Pozzolan Materials. **Procedia Engineering**, v. 14, p. 1157-1164, July 2011.

JONES, M. R.; MCCARTHY, A. Heat of hydration in foamed concrete: effect of mix constituents and plastic density. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 6, p. 1032-1041, June 2016.

JUNIOR, A. N. *et al.* A study by NCDTA and TG of a coal power unit waste effects on the early hydration stages of Type II Portland cement. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 129, n. 1, p. 85-102, July 2017.

LAWRENCE, P.; CYR, M.; RINGOT, E. Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 12, p. 1939-1947, December 2003.

LEA, F. M.; HEWLETT, P. C. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**. 4th. ed. London: Ed. Arnold, 1998.

LEMOS, M. S.; CUNHA, A. L. C.; DWECK, J. A study of cement Type II hydration partially substituted by Brazilian spent cracking catalyst fines: Part I. Non-conventional differential thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** , Budapest, v. 130, n. 1, p. 573-584, October 2017.

LEMOS, M. S.; CUNHA, A. L. C.; DWECK, J. A study of cement Type II hydration partially substituted by Brazilian spent cracking catalyst fines: Part II. Pozzolanic activity quantitative evaluation by TG/DTG and DTA. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 130, n. 1, p. 585-593, October 2017.

LING, Q; XIAOJIAN, G; QIYAN, L. (2019). Influences of coal fly ash containing ammonium salts on properties of cement paste. **Journal of Environmental Management**, v.249, p. 109374–. doi:10.1016/j.jenvman.2019.109374

MATOS, L. W. **Análise dos métodos de redução de emissão de CO2**. XI Congresso Nacional de Excelência em Gestão. Rio de Janeiro: Inovarse. 2015. p. 14.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais**. São Paulo: Ed. Pini, 1994.

METTLER TOLEDO. Heat capacity determination at high temperatures by TGA/DSC Part 1: DSC standard procedures. **Thermal Analysis Usercom**, Schwerzenbach, n. 27, 2018. Disponível em: <<https://www.mt.com/dam/Analytical/MatchcharApps/uc271.pdf>>. Acesso em: 2019.

MOGHADDAM, ; SIRIVIVATNANON, ; VESSALAS, K. The effect of fly ash fineness on heat of hydration, microstructure, flow and compressive strength of blended cement pastes. **Case Studies in Construction Materials**, Australia, v. 10, June 2019.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 2nd. ed. São Paulo: PINI, 1997.

RAJ, A.; SATHYAN, D.; MINI, K. M. Physical and functional characteristics of foam concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 221, p. 787-799, 10 October 2019.

RAMACHANDRAN,. **Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology**. 2nd. ed. New York: William Andrew, 1996.

RAMACHANDRAN, V. S. *et al.* **Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials**. New York: William Andrew, 2002.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7th. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SNIC. Sindicato Nacional da Indústria do Cimento, 2016. Disponível em: <snic.org.br>. Acesso em: Agosto 2019.

TA INSTRUMENTS. **THERMAL APPLICATIONS NOTE - Sapphire Specific Heat Capacity Literature Values**. NewCastle. 2019.

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

TOKYAY, M. **Cement and Concrete Mineral Admixtures**. New York: CRC Press, 2016.

ULLMANN, F. *et al.* **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. 7th. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.

WINNEFELD, F; LEEMANN, A; GERMAN, A; LOTHENBACH, B. (2022). CO₂ storage in cement and concrete by mineral carbonation, **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, Volume 38. doi: 10.1016/j.cogsc.2022.100672.

WBCSD. **A Iniciativa para a Sustentabilidade do Cimento**. World Business Council for Sustainable Development. Geneva: WBCSD. 2012. p. 6.

WESCHE, K. **Fly ash in concrete: Properties and Performance**. London: E & FN Spon, 1991.

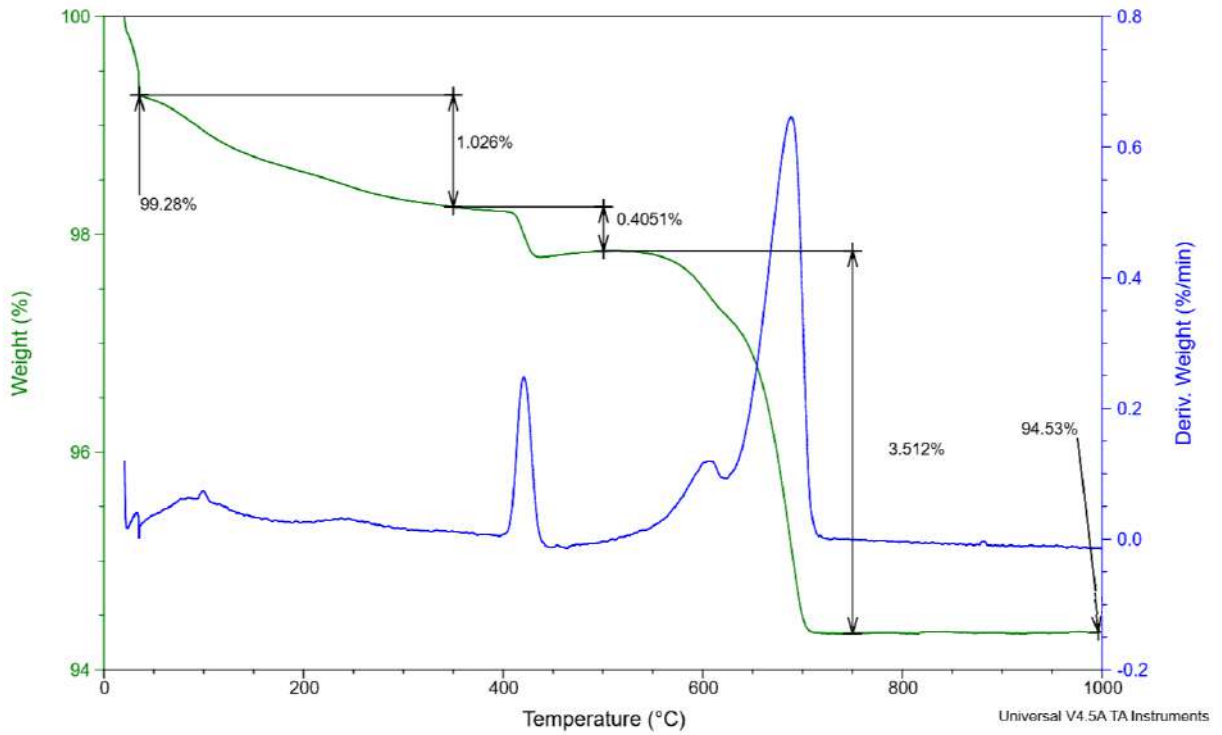
XI, Y. *et al.* Fresh and hardened properties of cement mortars using marble sludge fines and cement sludge fines. **Construction and Building Materials**, v. 220, p. 142-148, September 2019.

YAO, Z. T. *et al.* A comprehensive review on the applications of coal fly ash. **Earth-Science Reviews**, v. 141, p. 105-121, February 2015.

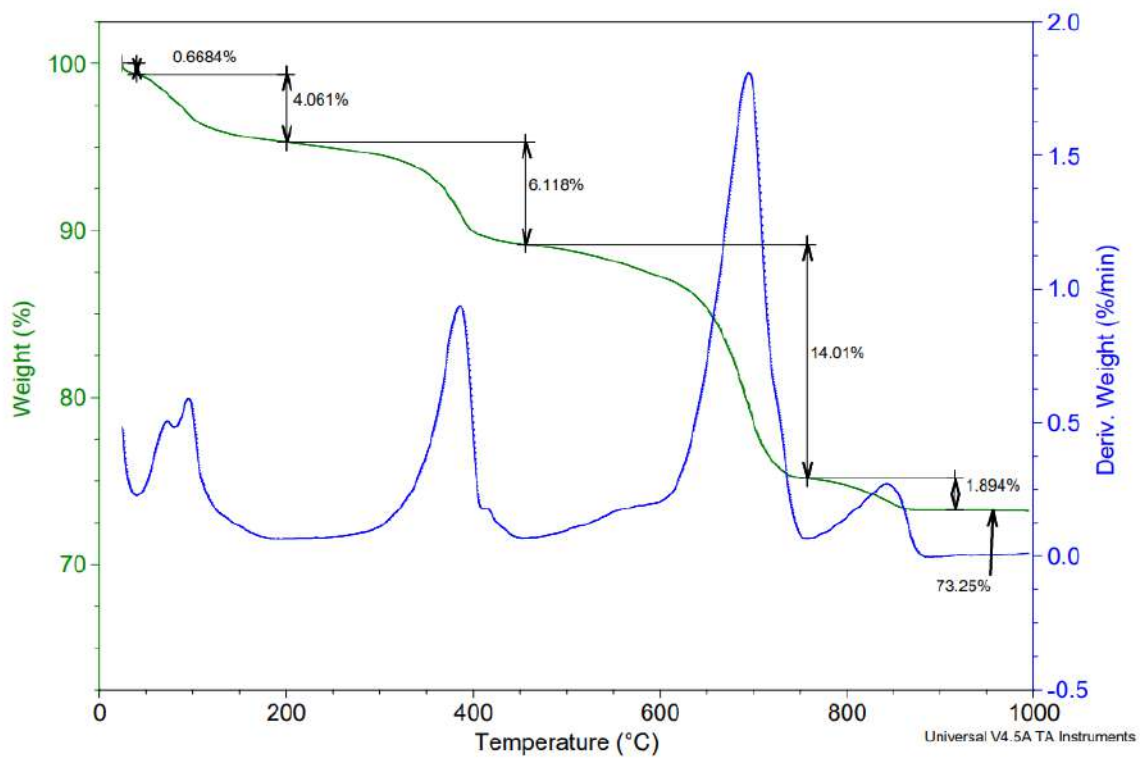
ZHAO, J. *et al.* Ultrafine grinding of fly ash with grinding aids: Impact on particle characteristics of ultrafine fly ash and properties of blended cement containing ultrafine fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 78, p. 250-259, March 2015.

Apêndices

Apêndice A1 – Curvas TG e DTG para o CPIIF32



Apêndice A2 – Curva TG e DTG para o resíduo CC



Apêndice A3 – Análise Termogravimétrica: Obtenção de dados para a análise quantitativa

Na tabela abaixo são apresentados os valores obtidos através das curvas termogravimétricas originais. A metodologia para obtenção dos dados está demonstrada utilizando a curva da amostra *Controle_0,6_28 dias* como exemplo.

Figura B.1 – Análise termogravimétrica amostra *Controle_0,6_28 dias*

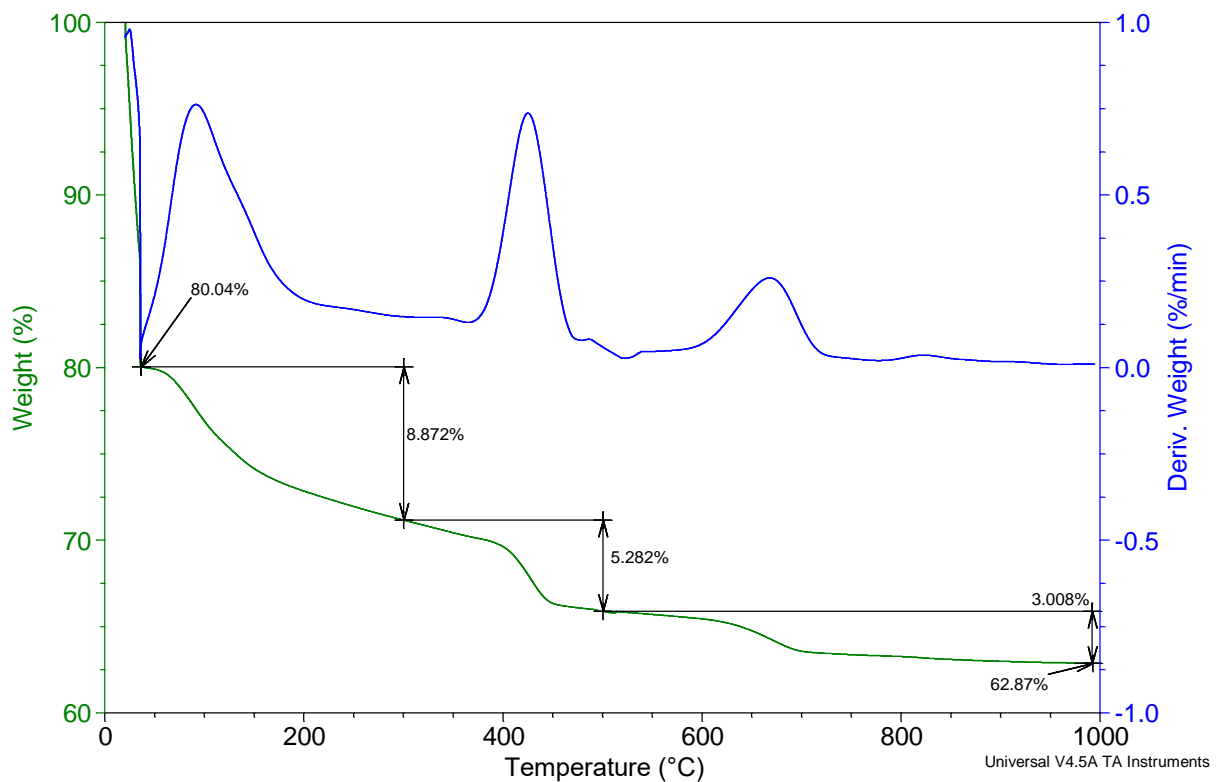


Tabela B.1 – Percentuais calculados em base de massa inicial de amostra (dados não transformados)

			Massa inicial %	Massa seca %	Δ Água livre %	Δ Água combinada %	Δ água do Desidroxilação %	Δ CO ₂ do CaCO ₃ %	Δ SO ₂ %	Massa calcificada %
CPIIF32 não hidratado			100,00	99,28	0,72	1,03	0,41	3,51	0,00	94,53
CC			100,00	99,69	0,32	4,39	6,17	13,97	1,89	73,25
<i>CPIIF32 hidratado puro</i>	4 horas	100,00	62,98	37,02	1,17	0,58	2,29	0,00	58,94	
	24 horas	100,00	70,80	29,20	3,57	2,76	2,61	0,00	61,85	
	28 dias	100,00	80,04	19,96	8,87	5,28	3,01	0,00	62,87	
CC	10%	4 horas	100,00	66,39	33,61	1,51	1,06	2,46	0,00	61,28
		24 horas	100,00	69,62	30,38	3,87	2,75	2,58	0,00	60,25
		28 dias	100,00	83,81	16,19	7,11	5,90	5,42	0,00	64,93
	40%	4 horas	100,00	61,87	38,13	2,53	2,47	2,85	0,61	53,45
		24 horas	100,00	66,74	33,26	4,76	4,05	2,95	0,72	54,30
		28 dias	100,00	74,47	25,53	7,53	6,21	3,11	0,00	57,30

Tabela B.2 – Percentuais calculados em base de massa inicial de cimento (dados transformados)

		Massa inicial %	Massa seca %	Δ Água livre %	Δ Água combinada %	Δ água do Desidroxilação %	Δ CO₂ do CaCO₃ %	ΔSO₂ %	Massa calcina %	
<i>CPIIF32 hidratado puro</i>	4 horas	160,38	101,01	59,37	1,87	0,93	3,67	0,00	94,53	
	24 horas	152,84	108,21	44,63	5,46	4,22	3,98	0,00	94,53	
	28 dias	150,36	120,35	30,01	13,34	7,94	4,52	0,00	94,53	
CC	10%	4 horas	167,54	111,23	56,31	2,52	1,78	4,12	0,00	102,67
		24 horas	170,40	118,64	51,77	6,60	4,68	4,39	0,00	102,67
		28 dias	158,12	132,52	25,60	11,25	9,32	8,57	0,00	102,67
	40%	4 horas	268,22	165,95	102,27	6,78	6,63	7,63	1,63	143,36
		24 horas	264,02	176,21	87,81	12,56	10,68	7,79	1,91	143,36
		28 dias	250,20	186,32	63,88	18,83	15,53	7,77	0,00	143,36